

**ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**
SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE ASSOCIATO ALLA
PRESENZA DI METALLI PESANTI (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) NEI
SEDIMENTI DELLA PIALASSA DEI PIOMBONI.

Tesi di Laurea in Prevenzione e Controllo dell'Impatto Ambientale

Relatore:
Prof.ssa Roberta Guerra

Presentata da:
Juan Pablo Pozo Hernández

III sessione
Anno accademico 2012-2013

Per aspera sic itur ad astra

(Seneca)

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio anzitutto la professoressa Roberta Guerra, senza il cui supporto sarebbe stato impossibile completare questo lavoro, e Tatiana Combi per l'aiuto nella lettura allo spettrometro.

Proseguo con i miei colleghi di Ravenna che mi hanno incoraggiato, a loro insaputa, a sforzarmi di più, nonostante i miei risultati non siano stati brillantissimi. Ringrazio anche quelli dell'Università dell'Avana, che, cercando di seguire i loro passi professionali, mi hanno portato a iscrivermi ben due volte ai corsi di Ravenna.

Un ringraziamento va ai clienti dell'AMBITUS che, nonostante siano stati trascurati in numerose occasioni, mi hanno "sponsorizzato" lo studio.

Vorrei esprimere la mia gratitudine infinita a Salvatore, per il suo aiuto incondizionato in tutti questi anni e per le infinite verifiche al mio "itagnolo".

Vorrei infine ringraziare i miei che, pazienti nell'isola "caimano", sono orgogliosi di avere una bella copia di una pergamena dell'Università di Bologna nel loro salotto di casa.

Indice

Obiettivi	1
1. Introduzione	2
1.1 Lagune costiere	2
1.2 Water Framework Directive	4
1.2.1. Classificazione delle acque di transizione italiane	5
1.3 Pressioni antropiche sulle lagune costiere	9
1.4 Dinamica dei sedimenti lagunari	11
1.5 Contaminazione dei sedimenti da metalli pesanti	14
1.6. Mobilità e speciazione dei metalli pesanti nei sedimenti	16
1.7 Comportamento chimico dei singoli metalli	19
1.8 Biodisponibilità dei metalli pesanti	24
1.9 Approccio SEM-AVS	27
1.10 Ciclo biogeochimico dello zolfo	28
1.11 Tossicità dei solfuri	35
1.12 Considerazioni sull'approccio SEM-AVS	35
1.12.1 Effetti delle condizioni ambientali sull'approccio SEM-AVS	35
1.12.2 Potenziali componenti degli AVS nei sedimenti	37
1.12.3 Riproducibilità delle metodica SEM-AVS	38
1.12.4 L'approccio SEM-AVS vs. contenuto totale di metalli nella valutazione del rischio	39
1.12.5 Teoria dell'equilibrio di partizione per SEM, AVS e carbonio organico	39
2. Materiali e metodi	42
2.1 Determinazione dei solfuri volatili (Acid Volatile Sulfides, AVS) e dei metalli estratti simultaneamente (Simultaneously Extracted Metals, SEM)	42
2.1.1 Determinazione del contenuto di solfuri nei sedimenti (AVS)	43

2.1.2 Determinazione dei metalli estratti simultaneamente (SEM)	45
2.2 Determinazione del carbonio organico e dell'azoto totale	46
2.3 Descrizione dell'area di studio	48
2.4 Descrizione del campionamento	50
3. Analisi dei risultati e discussione	51
3.1 Parametri chimico-fisici	51
3.2 Solfuri acidi volatili (AVS) e ferro simultaneamente estratto (Fe-SEM) nei campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni	56
3.3 Metalli simultaneamente estratti (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) nei campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni	59
3.4 Confronto tra il contenuto di metalli totale (XRF) e SEM	67
3.5 Analisi di correlazione tra le variabili analizzate	67
3.6 Normalizzazione dal contenuto di carbonio organico	68
4. Conclusioni	70
5. Riferimenti bibliografici	72

OBIETTIVI

Il presente lavoro di tesi si propone come obiettivo principale di valutare il rischio associato alla presenza di metalli pesanti (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) nei sedimenti della laguna costiera "Pialassa dei Piomboni", localizzata nella provincia di Ravenna.

Dato che i sedimenti possono agire come possibili fonti di inquinamento perché i metalli pesanti legati ad essi, in seguito a variazioni delle condizioni ambientali, possono essere rilasciati alla colonna d'acqua, risulta necessario monitorare le concentrazioni di metalli potenzialmente biodisponibili onde ridurre il rischio per il biota presente negli ambienti.

Diversi autori propongono l'utilizzo del rapporto SEM/AVS nella valutazione del rischio dovuto alla presenza di metalli bivalenti nei sedimenti; pertanto in questo lavoro, sono stati analizzati inizialmente i parametri chimico-fisici delle acque e dei sedimenti, e sono stati determinati successivamente, in laboratorio, dai sedimenti, i contenuti di solfuri acidi volatili (AVS), di metalli estraibili simultaneamente (SEM) e di carbonio organico.

A partire dai risultati analitici ottenuti, è stato possibile verificare il comportamento del rapporto SEM/AVS per ciascuno dei metalli oggetto dello studio, anche in confronto con il contenuto di materia organica presente, nei diversi campioni di sedimenti, e conseguentemente valutare il rischio associato alla loro presenza.

1. INTRODUZIONE

1.1. Lagune costiere

Col termine "lagune costiere" vengono nominati i corpi poco profondi d'acqua salata o salmastre ubicati sulle coste, separati dal mare da una barriera di terra o di altre topografie simili, che possono essere collegate, almeno in modo intermittente, al mare da una o più insenature (Bossard et al., 2000). Dal punto di vista geomorfologico un corpo idrico costiero è chiamato laguna quando la larghezza dei collegamenti col mare adiacente, in situazioni di alta marea, è inferiore al 20% della lunghezza della barriera antistante. Tenendo conto del grado di scambio con detto mare, le lagune possono essere classificate in "strozzate", "ristrette" o "permeabili" (figura 1.1). Inoltre, in funzione delle escursioni di marea, vengono suddivise in lagune costiere senza influenza delle maree (marea < 0,5 m), microtidali (marea media tra 0,5 - 1,0 m), mesotidali (1,0 - 4,0 m) e macrotidali (> 4m). La loro profondità oscilla tipicamente tra 1-3 metri, e raramente essa supera i 5 metri, ad eccezione dei canali di ingresso e della presenza di eventuali sprofondamenti o canali interni.



Figura 1.1 Classificazione dei sistemi lagunari costieri in funzione della larghezza dei collegamenti col mare antistante (Modificato da Bossard et al., 2000).

Molteplici sono i fattori responsabili della formazione e dell'evoluzione delle lagune costiere: i bacini idrografici, la geomorfologia costiera della zona, la tettonica, l'apporto di sedimenti fluviali, le zone marino-costiere adiacenti, il clima, l'ampiezza delle maree, fino all'idrodinamica costiera. Ma il fattore chiave è costituito dalla tipologia di costa. Le zone costiere basse sono adatte alla formazione di barriere litorali che consentono sia l'espansione che l'ingressione delle maree, mentre le

coste ripide rocciose forniscono una forte resistenza all'ingressione marina durante i periodi di trasgressione.

La maggior parte dei sistemi lagunari si è formato durante l'innalzamento del livello marino nell'Olocene, quando le inondazioni costiere sono state accompagnate dall'accrescimento delle barriere litorali. I processi tettonici hanno contribuito alla formazione delle lagune e controllano la loro persistenza mediante il controllo delle condizioni stazionarie in funzione dei fattori contrapposti, come l'emersione, l'accumulo e la subsidenza. Le barriere litorali che racchiudono le lagune sono formate dall'equilibrio tra sedimentazione ed erosione, fenomeni che dipendono in larga misura dall'idrodinamica costiera.

Dalla circolazione lagunare dipendono il bilancio acqua-sale, la qualità delle acque, il controllo dell'eutrofizzazione, la dispersione dei materiali, lo scambio delle acque attraverso il collegamento col mare, il rinnovo delle acque ed il tempo di permanenza idraulico. La comprensione delle dinamiche fisico-chimiche, geologiche ed ecologiche delle lagune è fondamentale per la pianificazione e per l'implementazione delle strategie di gestione di esse (Kjerfve, 1994).

Data la loro importanza per le attività umane e la loro vulnerabilità, esiste una crescente consapevolezza della necessità di proteggere e gestire correttamente i sistemi lagunari costieri. A questo proposito è richiesta una profonda conoscenza della loro dinamica naturale e dell'effetto dei diversi tipi di agenti causa di stress, i quali possono condizionare le azioni mirate al ripristino di queste aree (Cañedo-Argüelles et al., 2012); pertanto diventa imprescindibile conoscere i componenti del sistema ed il modo in cui si relazionano, i processi coinvolti nel loro funzionamento, e le relazioni causa-effetto tra le attività umane e l'alterazione dei processi ecologici.

Le lagune costiere occupano il 13% delle zone costiere globali, e rappresentano circa il 5,3% della linea di costa europea (figura 1.2), dove giocano un ruolo fondamentale nello sviluppo delle economie regionali.



Figura 1.2: Distribuzione delle lagune costiere a livello europeo e nei paesi limitrofi (Razinkovas et al., 2008)

La Commissione Europea ha riconosciuto che le acque comunitarie si trovano sotto un'incremento delle pressioni antropiche, dovuto al forte e continuo incremento della domanda di beni di qualità prodotti dalle acque. Ecco perché la gestione delle lagune costiere affronta la necessità d'integrare la protezione e la gestione sostenibile delle acque, anche negli aspetti riguardanti le politiche energetiche, il trasporto, l'agricoltura, la pesca, le politiche di sviluppo regionali e il turismo. Tuttavia esistono difficoltà sia a livello concettuale che ecologico nell'applicazione delle normative europee mirate alla protezione delle lagune costiere che devono essere risolte per riuscire nell'applicazioni di questo tipo di approccio in scala geo-politica. Queste difficoltà sono in relazione con la definizione di laguna costiera, e la loro inclusione nella categoria di acqua transizionale o di costa (Pérez-Ruzafa et al., 2011). Inoltre si parla di ecosistemi naturalmente ricchi e altamente dinamici, e ciò rende complicato determinare se un cambiamento è indotto da attività umane o è dovuto alla natura intrinseca di questi ambienti.

1.2. Water Framework Directive

Nell'anno 2000, l'Unione Europea ha adottato la Direttiva 2000/60/CE o "Direttiva Quadro sulle Acque" (Water Framework Directive, W.F.D.) come strumento legislativo mirato alla gestione e alla tutela delle acque superficiali interne e sotterranee, delle acque di transizione e delle acque marine costiere degli stati membri; la W.F.D. utilizza unità territoriali di riferimento quelle definite formazioni naturali geografiche

e idrogeologiche, quali i bacini idrogeografici, non più limitate da confini nazionali o politici.

In sintesi, la Direttiva 2000/60/CE si propone di:

- Prevenire un ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e delle zone umide associate
- Promuovere l'uso sostenibile delle acque, attraverso la protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili.
- Incrementare il livello di protezione ed il miglioramento dell'ambiente acquatico attraverso l'adozione di misure finalizzate alla riduzione progressiva ovvero al blocco degli scarichi, delle emissioni e del rilascio delle sostanze pericolose prioritarie.
- Contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità.

La W.F.D. combina lo stato chimico e quello biologico nella definizione della qualità ambientale, indicando gli elementi di qualità biologica -supportati da elementi di qualità idromorfologica e fisico-chimica- per la determinazione dello stato ecologico, e gli elementi di qualità chimica per la valutazione dello stato chimico. Nella classificazione dello stato ecologico dei corpi idrici, gli elementi di qualità biologica assumono un ruolo predominante.

Lo stato ecologico è l'espressione della qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici associati alle acque superficiali, e, secondo l'allegato V della direttiva, esso può essere elevato, buono, moderato, scadente o pessimo, tenendo in considerazione il più basso dei valori riscontrati durante il monitoraggio biologico e fisico-chimico. I valori analizzati rappresentano lo scostamento dalle condizioni di riferimento (definiti negli allegati II e V della Direttiva) in funzione della tipologia di corpo idrico superficiale.

Le condizioni di riferimento sono inerenti unicamente agli elementi di qualità biologica, mentre per gli elementi di qualità idromorfologica e fisico-chimica la W.F.D. considera solamente le condizioni relative allo stato ecologico "elevato". La differenza fondamentale tra condizioni di riferimento e stato ecologico elevato risiede nel fatto che le prime sono la descrizione dei soli elementi di qualità biologica, mentre il secondo include anche gli elementi idromorfologici e fisico-chimici. Come obiettivo, la W.F.D. si propone il raggiungimento dello "stato ecologico buono" dei corpi idrici europei entro il 2015.

Al fine di agevolare l'adempimento della direttiva, sono stati istituiti gruppi di lavoro europei (Working Group, WG) con il compito di affrontare i diversi argomenti evidenziati nel testo legislativo (condizioni di riferimento, metodologie, richiesta e raccolta dati e tutti gli altri elementi necessari allo sviluppo di opportuni sistemi di classificazione ecologica). In questo contesto, come richiesto nell'allegato V della W.F.D., è stato intrapreso un esercizio di intercalibrazione per assicurarsi che lo stato ecologico buono per i corpi idrici venga stabilito in conformità alle definizioni normative e rappresenti lo stesso livello di qualità ecologica in tutti gli Stati Membri europei (Commissione Europea, 2008).

Le disposizioni della Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE è stata recepita in Italia con l'emanazione del decreto legislativo No. 152 del 3 aprile 2006, successivamente incorporato nel Testo Unico Ambientale (T.U.A.), aggiornato al 6 settembre 2013 (D.P.R. 59/2013).

1.2.1. Classificazione delle acque di transizione italiane

Le acque di transizione vengono definite dalla W.F.D. come i corpi idrici superficiali in prossimità della foce di un fiume, che sono parzialmente di natura salina a causa della loro vicinanza alle acque costiere, ma sono sostanzialmente influenzati dai flussi di acqua dolce.

Partendo dalla definizione di acque di transizione data dalle normative, è facile classificare come acque di transizione molti sistemi estuarini e molte lagune costiere, ma non è così per molte altre lagune costiere dato che non presentano un'influenza significativa di acqua dolce. Le lagune costiere e gli estuari fanno parte di un continuum tra gli ecosistemi marini e continentali e condividono caratteristiche comuni, specie e funzioni ecologiche. Tuttavia, l'influenza dell'acqua dolce costituisce una delle principali differenze, dato che determina sia la composizione delle specie che la loro dominanza e rapporti ecologici e, probabilmente, anche la complessità del sistema e la sua capacità omeostatica. Supporre che l'influenza dell'acqua dolce è una caratteristica intrinseca di tutte le lagune costiere potrebbe portare a una gestione non corretta di esse, soprattutto nei casi in cui l'influenza delle acque dolci è bassa o nulla (Pérez-Ruzafa et al., 2011).

La definizione di stato ecologico delle acque di transizione è più critica rispetto agli altri corpi idrici superficiali e perciò è stato particolarmente complicato descrivere le linee guide di riferimento da utilizzare nella loro determinazione. In ogni modo lo

stato ecologico viene definito attraverso la valutazione degli Elementi di Qualità Biologica (in questo caso, fitoplancton, macroinvertebrati bentonici, macroalghe e angiosperme, fauna ittica), selezionando quelli più sensibili alle pressioni presenti e agli elementi chimico-fisici e morfologici a supporto, secondo i criteri indicati dal D.M. 260/2010.

I criteri per la classificazione dello stato chimico sono dettati dal D.M. 260/2010, che riporta standard di qualità ambientale per le sostanze appartenenti all'elenco di priorità per le acque e per i sedimenti. Lo stato chimico si riferisce soltanto a quelle sostanze per le quali è stato valutato l'Environmental Quality Standard (E.Q.S.) a livello europeo. Esistono due classi per lo stato chimico: lo stato "buono" e il mancato conseguimento dello stato "buono", i quali vengono assegnati in funzione del soddisfacimento di tutti gli E.Q.S. fissati nell'allegato IX all'articolo 21 della W.F.D..

La direttiva stabilisce gli standard di qualità ambientale per le sostanze prioritarie per le matrici acqua e biota. Ciò nonostante "la rete di monitoraggio deve essere progettata in modo che fornisca una panoramica coerente e complessiva dello stato ecologico e chimico", quindi almeno l'acqua ed i sedimenti devono essere inclusi in detta rete, sia per i corpi acquatici di transizione sia per le acque costiere (Tueros et al., 2009).

La W.F.D. non include la definizione di laguna, bensì quella di "acque di transizione", considerando il gradiente di salinità e la significatività dell'entrata di acqua. Questo implica che molti sistemi costieri semi-chiusi sono considerati come acque costiere piuttosto che come acque di transizione, nel rispetto della W.F.D.. La "classificazione legale" di questi sistemi come acque di transizione o come acque costiere ha importanti implicazioni nella valutazione dello stato ecologico, dato che le condizioni di riferimento tipo-specifiche per le acque di transizione sono naturalmente molto diverse dalla corrispondenti per le acque costiere (Newton et al, *in press*).

La suddivisione dei corpi idrici lagunari in "tipi" è determinante nella definizione di condizioni di riferimento tipo-specifiche. La "tipizzazione" è fondamentale nella classificazione dello stato ecologico, come richiesto dalla direttiva. Nel caso specifico delle acque di transizione italiane, per la tipizzazione sono stati considerati i descrittori chimico-fisici indicati dalla W.F.D. (sistema B, allegato II, 1.2.3.), cioè la geomorfologia, il regime di marea, l'estensione superficiale e la salinità, individuando in questo modo 21 possibili tipologie.

Sulla base della peculiarità dei diversi contesti europei, e con l'obiettivo di condurre con successo l'esercizio di intercalibrazione previsto dalla W.F.D., sono stati istituiti dei Gruppi Geografici di Intercalibrazione (G.I.Gs.). L'Italia insieme a Cipro, Francia, Grecia, Malta, Portogallo, Slovenia e Spagna costituisce il G.I.G. Mediterraneo, che si occupa specificamente delle acque di transizione.

Nell'ambito dell'intercalibrazione, e considerando che il 70% degli ambienti di transizione italiani è eurialino o polialino, sono stati definiti 3 macrotipi principali sulla base del grado di confinamento (choked o restricted) e della salinità (distinguendo tra corpi idrici con salinità maggiore e minore di 30 PSU) e tralasciando l'ulteriore suddivisione in corpi idrici maggiori o minori di 2,5 km². La situazione finale è risultata pertanto quella riportata in seguito (tabella 1.1), dove sono considerati anche gli estuari (con o senza cuneo salino) e le ex saline; è stato inoltre aggiunto il tipo "oligoalino" (Giovanardi, 2011).

Tabella 1.1: Classificazione dei sistemi di transizione italiani (**Giovanardi, 2011**).

Tipo comune	Caratteristiche tipo	Nome Tipo (in inglese)
Laguna costiera	Oligoalina	CL_Oligohaline
Laguna costiera	Mesoalina, intasata	CL_Mesohaline, choked
Laguna costiera	Mesoalina, soggetta a restrizioni	CL_Mesohaline, restricted
Laguna costiera	Poli-Eurialina, intasata	CL_Poly-euhaline, choked
Laguna costiera	Poli-Eurialina, soggetta a restrizioni	CL_Poly-euhaline, restricted
Saline	Iper-alina	SLT_hiperhaline
Estuari	Poli-Eurialina, con cuneo salino	EST_Poly-euhaline, with salt wedge
Estuari	Poli-Eurialina, senza cuneo salino	EST_Poly-euhaline, without salt wedge

La carenza di ecosistemi acquatici di transizione non impattati ha reso notevolmente problematica l'individuazione delle condizioni di riferimento degli elementi di qualità biologica per la classificazione dello stato ecologico. In effetti, nella Gazzetta Ufficiale della Unione Europea del 8/10/2013, riguardante l'implementazione della WFD, a livello dell'Ecoregione Mediterranea non risultano ancora del tutto completati gli approcci condivisi per la definizione delle condizioni di riferimento di tutti gli elementi biologici di qualità per le acque di transizione.

1.3. Pressioni antropiche sulle lagune costiere

I sedimenti nelle lagune costiere generalmente si trovano all'interno della zona fotica, a causa della poca profondità di questi bacini, e, nonostante l'alta torbidità e la crescita del fitoplancton, possono effettivamente attenuare la penetrazione della luce al fondo del estuario, luce che provoca frequentemente una notevole crescita di alghe bentoniche e fanerogame in questi ambienti, motivo per il quale la produzione primaria bentonica può superare la produzione del fitoplancton. In dipendenza della produzione primaria annuale, le lagune costiere possono essere classificate secondo Nixon (1995), in funzione degli input di carbonio organico in eutrofiche (da 300 a 500 g C/m²/anno), in mesotrofiche (da 100 a 300 g C/m²/anno) e in oligotrofiche (< 100 g C/m²/anno).

Nonostante che le lagune costiere siano ecosistemi altamente produttivi, generalmente poche specie risiedono in esse in modo permanente, così come è molto ridotto il numero di specie che dominano le comunità biologiche. L'abbondanza della popolazione di una singola specie può variare notevolmente di anno in anno e può arrivare a un numero elevato di individui in condizioni favorevoli.

Le variazioni delle condizioni fisico-chimiche, come la torbidità, le condizioni idrauliche ed i tempi di permanenza, non solo determinano la tipologia di comunità vegetale predominante (Valdés-Weaver et al., 2006), ma anche la composizione, l'abbondanza di specie e la complessità dei rapporti che si stabiliscono tra di esse (produttività, reti trofiche e flussi)

La crescita della popolazione nelle zona costiere, accompagnata dallo sviluppo delle infrastrutture (quali edifici, strade, ponti, fognature e linee di gas, acqua ed elettricità), ha comportato un'aumento considerevole della superficie impermeabile e rappresenta, in molte occasioni, una fonte di inquinamento non puntuale soprattutto delle lagune costiere. Le attività antropiche connesse con lo sviluppo delle coste comportano molte volte il dragaggio dei fondali e dei canali di ingresso e lo smaltimento e stabilizzazione del materiale dragato, così come la costruzione di strutture fisse in cemento per la preservazione degli argini e bacini adiacenti. La distruzione e la frammentazione degli habitat è il primo effetto dello sviluppo costiero attorno ai sistemi lagunari (Kennish e Paerl, 2010).

Molte lagune costiere, soprattutto nelle vicinanze di regioni urbanizzate, ricevono una vasta gamma di contaminanti provenienti sia dai bacini idrografici che atmosferici. Sono particolarmente importanti i contaminanti che tendono ad

accumularsi nei sedimenti del fondo. Un esempio di questi sono gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), gli idrocarburi alogenati ed i metalli pesanti, che possono impattare in modo significativo sia sugli organismi bentonici sia sui livelli trofici eventualmente superiori ad essi. Altri problemi di inquinamento sono creati dal sovraccarico di nutrienti, dallo sversamento e dalle perdite di idrocarburi, dallo scarico delle acque reflue e di altri rifiuti liquidi con alta domanda chimica di ossigeno, dalla presenza di sedimenti estranei, dalla torbidità e da agenti patogeni.

In molte regioni del mondo, le lagune costiere si trovano seriamente minacciate dagli effetti del cambiamento climatico, dalle tempeste, dall'innalzamento del livello marino, dagli scarichi di acque reflue, dall'eutrofizzazione, dal recupero di terre dal mare e da altre attività umane. Di tutti questi fenomeni, forse è l'eutrofizzazione la più grande minaccia a lungo termine per la salute e l'integrità ecologica delle lagune costiere. Nei corpi idrici caratterizzati da livelli di circolazione delle acque interne molto ridotti, bassa profondità e densamente popolati sono particolarmente evidenti i fenomeni legati all'arricchimento di nutrienti (Kennish, 2002).

Nel rapporto della Commissione Europea del 2007 riguardante l'implementazione della W.F.D. si afferma che una grande percentuale dei corpi idrici europei rischia di non raggiungere lo stato ecologico di buono entro il 2015, soprattutto a causa dei fenomeni di eutrofizzazione che causano forti pressioni ed impatti su tutti i corpi idrici salmastri (acque interne, transizionali e marino-costiere).

Le normative europee per la protezione delle acque definiscono l'eutrofizzazione come "l'arricchimento dell'acqua con composti azotati e/o fosforo, il quale causa una crescita rapida delle alghe e di forme di vita vegetale più elevate, con la conseguente rottura indesiderata dell'equilibrio degli organismi presenti in tali acque e deterioramento della qualità delle acque in questione". Questo implica che l'eutrofizzazione sia un processo definito soltanto sulla base delle sostanze nutritive e dei loro effetti sulla produzione primaria e non consideri le fonti esterne di materia organica come cause d'origine. In ogni caso questo fenomeno va affrontato sia sulle cause sia sugli effetti associati, con speciale attenzione nel caso che la causa scatenante sia antropica (tabella 1.2).

Tabella 1.2: Principali fattori di stress d'origine antropica ed impatti principali sugli ambienti costieri (Andersen, et al., 2007).

Fattore di stress	Impatti principali
Alterazione e perdita dell'habitat	Eliminazione degli habitat utilizzati dalla biota estuarina
Eutrofizzazione	Aumento della produzione primaria, fioriture anomale di alghe, ipossia e anossia, aumento della mortalità di invertebrati bentonici, moria di pesci, alterazione della struttura della comunità, aumento della torbidità, riduzione della biomassa algale, perdita della qualità delle acque
Scarichi e rifiuti organici	Aumento del numero di patogeni, della concentrazione di nutrienti e del carico organico, eutrofizzazione, ipossia, diminuzione della qualità dell'acqua e dei sedimenti, riduzione della biodiversità.
Sfruttamento eccessivo della pesca	Esaurimento o collasso degli stocks di pesce e molluschi, alterazione delle catene trofiche, cambiamenti nella struttura, funzione e controlli degli ecosistemi.
Aumento livello del mare	Ritiro della linea di costa, perdita di habitat nelle zone umide, ampliamento delle foci, alterazione del regime delle mare e della salinità, cambiamenti nella struttura delle comunità biotiche.
Tormenta e uragani	Aumento del carico di nutrienti, sedimenti, materia organica e del carico inquinante, dell'ipossia, dello stress prodotto dalla salinità sui produttori primari e sui livelli trofici superiori, aumento del tempo di permanenza dell'acque salmastre con effetti negativi potenziali sulla flora e la fauna.
Contaminanti chimici prioritari (composti organici di sintesi e di bassa priorità (IPA, metalli, radionuclidi)	Effetti negativi sugli organismi estuarini, tra cui l'infiammazione e il danneggiamento dei tessuti, la formazione di neoplasie, alterazioni genetiche, lo sviluppo anomalo delle strutture e le alterazioni sulla riproduzione. Inoltre disfunzioni neurologiche e respiratorie, disturbi digestivi e anomali comportamentali, riduzione dell'abbondanza delle popolazioni. Tossicità dei sedimenti.
Deviazione delle acque dolci	Alterazione del regime idrologico, della salinità e della temperatura; cambiamenti nell'abbondanza, distribuzione e composizione delle specie estuarine.
Introduzione e/o presenza di specie invasive	Cambiamenti nella composizione delle specie e della loro distribuzione, alterazione della struttura trofica, riduzione della biodiversità, introduzione di agenti patogeni dannosi.
Subsidenza	Modifica dell'habitat litorale, degradazione delle zone umide, accelerazione dell'erosione delle sponde, espansione degli habitat di acque aperte.
Ingresso di sedimenti e torbidità	Alterazione dell'habitat, riduzione della produzione primaria, diminuzione della luce disponibile per gli organismi bentonici.
Detriti e materiale galleggiante	Aumento della mortalità degli uccelli marini, dei mammiferi marini, dei rettili e di altri animali.

1.4 Dinamica dei sedimenti lagunari

Come sedimento si intende il materiale solido accumulato sulla superficie della litosfera, risultante dall'interazione di diversi fattori atmosferici, idrosferici e

biosferici. Detto materiale costituisce inoltre il prodotto finale di un "ciclo sedimentario", cioè di una serie di eventi e di trasformazioni che si ripetono nel tempo, secondo quattro fasi fondamentali: (1) erosione, (2) trasporto, (3) deposizione ed accumulo e (4) diagenesi e consolidamento. Il punto finale di raccolta dei materiali sedimentari, provenienti dalle rocce terrestri, è in maggior misura il mare.

All'interno delle lagune costiere, i cicli sedimentari avvengono grazie alla dissipazione d'energia prodotta col flusso di acqua in ingresso, dalle maree, dal moto ondoso, dal gradiente di densità e dalle forze meteoriche, come il vento. Dato che l'energia viene dissipata, i sedimenti sono trasportati, miscelati, ordinati o accumulati, e, in dipendenza del fenomeno predominante, possono cambiare le configurazioni geometriche del fondo e dei margini dei sistemi lagunari. La direzione e l'intensità dei processi precedentemente nominati è determinata non solo dall'idrodinamica ma anche dal comportamento delle particelle, che può variare in funzione della loro dimensione, forma, intensità, composizione e dei processi biologici che avvengono nella superficie dei sedimenti.

Nonostante le fasi del ciclo dei sedimenti si svolgono simultaneamente, esse possono presentare comportamenti di tipo transitorio o di tipo intermittente, e sono influenzate dalle condizioni climatiche - stabili o di tempesta - e dalle stagioni. Inoltre la scala temporale delle fasi va da anni, a secoli, a millenni. Quando le fasi interagiscono tra di loro innescano meccanismi che possono mettere in movimento una buona parte dei sedimenti lagunari, provocando variazioni dei tassi di accumulo, fenomeni di deriva litorale, aumenti di torbidità, o il trasporto verso terra dei sedimenti fini (Morton et al., 2000).

I sedimenti lagunari costituiscono una miscela proveniente da molteplici fonti, alcuni dai corsi d'acqua fluviali, altri dal mare e perfino dalle lagune stesse. Si parla di sorgente per definire la provenienza dei sedimenti, da processi di erosione o di smistamento, assieme al percorso d'ingresso nelle lagune. Le fonti dei sedimenti sono riconosciute attraverso le analisi della tessitura, della rotondità dei granuli, e dalla composizione chimica-mineralogica.

L'origine fluviale dei sedimenti è marcata nel caso delle lagune vicine a sistemi deltizi o nei casi di lagune sostenute da grandi bacini idrografici su terreni ripidi, quindi caratterizzati da deflussi rapidi e da alti apporti di sedimento; tali apporti però hanno un comportamento intermittente. Dall'altra parte, nelle lagune influenzate dalle maree, attraverso i canali di sbocco al mare, predominano i sedimenti di origine marina. Comunque, la provenienza fluviale o marina di un particolare componente

del sedimento non permette la generalizzazione per il resto dei componenti; i processi di trasporto che si instaurano all'interno delle lagune hanno un ruolo selettivo di fondamentale importanza.

La determinazione dell'origine dei sedimenti si complica quando esso è influenzato dalle stagioni (tabella 1.3). Ad esempio, l'arrivo dei sedimenti fluviali è facilitato da un alto deflusso durante l'inverno, mentre in estate, quando si abbassa la portata dei fiumi, l'ingresso dei sedimenti marini è determinato dalle correnti di marea asimmetriche. L'erosione delle zone interne delle lagune e delle relative spiagge, costituisce una fonte interna di sedimenti sabbiosi; ed a differenza dell'apporto fluviale o marino, non provoca una diminuzione della capacità volumetrica totale dei sistemi lagunari.

Dato che le lagune costiere sono sistemi molto produttivi, le fonti biogeniche di sedimento sono di fondamentale importanza, soprattutto quando il tasso di sedimentazione inorganica è basso; queste consistono in conchiglie, resti di diatomee e di foraminiferi, materiale prodotto dalle alghe e da detriti organici. La determinazione del rapporto carbonio organico/azoto è parzialmente in grado di indicare l'origine del materiale organico, dato che, ad esempio, per le piante questo rapporto ha un valore molto elevato mentre per il materiale planctonico marino è molto basso. L'analisi degli isotopi di carbonio costituisce attualmente il metodo migliore per determinare l'origine del materiale organico presente nel sedimento (Nichols e Boon, 1994).

Tabella 1.3: Origine dei sedimenti.

Fonti Esterne	Fonti Interne
<ul style="list-style-type: none"> • Fluviali; da fiumi e torrenti • Marini, dalla spiaggia e dalle banche sabbia adiacenti • Erosione della costa, la falesia e dei banchi di sabbia • Durante le tempeste, alterazione delle barriere • Barriere, dune, piane, eolici • Deserti, eolici, vulcanici • Rifiuti e materiali galleggianti 	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione organica; conchiglie e scogliera • Precipitazione chimica • Erosione delle sponde, della piana di marea e della palude • Erosione dei depositi relitti • Antropogenici, di dragaggio e riempimento

A prescindere dall'origine, i sedimenti fini si distribuiscono seguendo il gradiente idrodinamico determinato dalle correnti predominanti, cioè seguono il percorso dato dalla diminuzione della velocità delle correnti verso le zone caratterizzate da

minor moto. Questo gradiente, oltre all'intermittenza della dispersione, provoca un progressivo smistamento dei sedimenti caratterizzato da una diminuzione verso l'interno delle lagune delle dimensioni delle particelle.

1.5 Contaminazione dei sedimenti da metalli pesanti

Le sostanze potenzialmente pericolose entrano negli ambienti lagunari costieri provenienti da fonti naturali e/o come conseguenza di attività antropiche, sia mediante immissioni dirette sia trasportati dai fiumi o dalle deposizioni atmosferiche. Dal punto di vista concettuale, l'inquinamento è l'immissione di sostanze che abbiano, o possano avere, effetti dannosi per l'ambiente, che si traducano in perdita di biodiversità, rischio per la salute umana o peggioramento della qualità delle acque.

I sedimenti costituiscono i maggiori bacini di accumulo per i composti inorganici e organici potenzialmente tossici introdotti negli ambienti acquatici; tra questi si segnalano i metalli pesanti, i bifenili policlorurati (Polychlorinated biphenyls, PCBs), e gli idrocarburi policiclici aromatici (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) (Guerra, 2012). Altri contaminanti che possono trovarsi nei sedimenti sono i composti interferenti endocrini (Endocrine disrupting compounds, EDC) ed i composti organici persistenti (Persistent organic pollutant, POP).

La classificazione dello stato chimico di un corpo idrico, secondo la W.F.D., prevede il rispetto degli standard di qualità ambientale (S.Q.A.). La direttiva 2008/105/CE stabilisce gli S.Q.A. per 41 sostanze nella matrice acqua, ma offre anche la possibilità agli Stati Membri di ricavare i rispettivi valori standard anche per i sedimenti e/o il biota.

Come metalli in tracce (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, Ti, Zn, e V) si definiscono gli elementi presenti nella crosta terrestre in quantità inferiori allo 0,1%, con una densità maggiore di 5,0 g/cm³, generalmente con comportamento cationico, con bassa solubilità dei loro idrati, con una spiccata capacità di formare complessi e diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH. Quelli tossici, rappresentano un rischio per la salute umana e degli animali, dato che possono causare, quando entrano negli organismi e creano interferenze nelle attività enzimatiche, neurotossicità (Hg, Pb, As, Al), nefrotossicità (Cd, Pb, Hg), cardiotossicità (Hg, Cd, Pb), tossicità ematica (Pb) e gastrointestinale (Pb, Cd, Hg, ecc.), disfunzioni immunitarie, e fenomeni di ipersensibilità ed allergie.

In generale, in un ambiente inalterato, la maggior parte dei metalli pesanti si trovano in concentrazioni molto basse, rappresentano la composizione geologica naturale, e provengono dall'alterazione delle rocce e del suolo prodotta dagli agenti atmosferici, mentre le principali fonti antropiche di contaminazione sono l'industria di estrazione di metalli, lo smaltimento di effluenti parzialmente trattati o non trattati del tutto, contenenti metalli pesanti, così come composti metallo-chelati di origine industriale e l'uso indiscriminato di fertilizzanti contenenti metalli pesanti (Malik et al., 2010).

I metalli pesanti scaricati nei sistemi idrici, da fonti naturali e antropiche, durante il loro trasporto sono distribuiti tra la fase acquosa ed i sedimenti. A causa del loro assorbimento, dell'idrolisi e della co-precipitazione, soltanto una piccola porzione di ioni metallici liberi rimane in soluzione mentre la maggior parte si deposita nei sedimenti. La concentrazione di metalli pesanti nei sedimenti dipende non solo dalle fonte antropogeniche e litogeniche, ma anche delle caratteristiche tessiturali, dal contenuto di materia organica, dalla composizione mineralogica e dall'ambiente deposizionale dei sedimenti. In genere, i metalli in tracce si associano ai sedimenti fini (Trento e Alvarez, 2006). Questo si deve all'adsorbimento, co-precipitazione e formazione di complessi di metalli nelle superfici delle particelle, dovuti al loro rapporto area superficiale-volume.

I sedimenti possono agire possibili fonti di inquinamento perché i metalli pesanti legati ad essi possono essere rilasciati alla colonna d'acqua, in seguito a variazioni delle condizioni ambientali, come il pH, il redox, l'ossigeno disciolto o la presenza di chelanti organici.

Le procedure di speciazione geochimica, che consentono di determinare la ripartizione dei metalli tra le diverse fasi geochimiche che compongono il sedimento, possono fornire informazioni importanti riguardo alla possibilità di rilascio dei metalli nella colonna d'acqua, alla loro biodisponibilità ed alla loro origine; si tratta di informazioni molto utili per la valutazione della tossicità potenziale e del rischio che essi rappresentano per l'ecosistema (Li et al., 2007). Queste procedure prevedono l'estrazione in successione dei metalli associati a ciascuna fase. Il contenuto totale di ciascun metallo risulta quindi ripartito in diverse frazioni, che sono generalmente indicate come frazione scambiabile, frazione associata ai carbonati, frazione associata a ossidi/idrossidi di Fe e Mn, frazione associata a materia organica ed ai solfuri e frazione residuale.

1.6 Mobilità e speciazione dei metalli pesanti nei sedimenti

Negli ambiente di transizione, i sedimenti depositati in condizioni aerobiche, diventano rapidamente anossici al di sotto dell'interfaccia deposizionale, a causa della biodegradazione della sostanza organica a carico degli organismi sia aerobici sia anaerobici presenti, con conseguente formazione di biossido di carbonio, metano, acido solfidrico ecc. In queste condizioni chimico-fisiche, i sedimenti, essendo a stretto contatto con le acque interstiziali e presentando concentrazioni relativamente elevate di metalli, sostanze nutritive ed agenti complessanti (acidi umici, cloruri, solfuri) cominciano a subire trasformazioni tipiche della diagenesi iniziale: dissoluzione di alcune specie mineralogiche (idrossido di Fe e Mn), trasformazione in altri minerali argillosi e nucleazione.

Un parametro di particolare interesse, misurato sui sedimenti degli ecosistemi acquatici e in particolare nelle lagune costiere, è costituito dal potenziale redox. Nella pratica, questo viene definito come una misura (espressa in mV) della tendenza di un substrato ad acquisire elettroni (diventando ridotto) o a cedere elettroni (diventando ossidato); tale tendenza è determinata con un elettrodo standard di riferimento ($E_h = 0$ mV) di platino/idrogeno collegato ad un Voltmetro. I substrati, nel loro stato ossidato, producono corrente con valore positivo (+ mV), mentre, nel loro stato ridotto, danno un valore negativo (- mV); tipicamente il valore misurato oscilla tra + 350 mV e -500 mV e può essere relazionato ad una serie di caratteristiche dei substrati analizzati.

Nella figura 1.3 si mostra la variazione del potenziale redox (mV) in funzione della profondità in un profilo verticale della colonna sedimentaria.

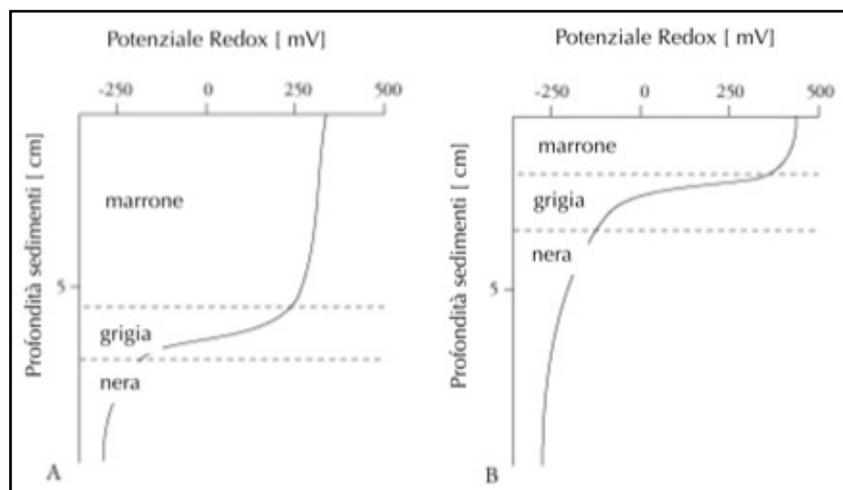


Figura 1.3: Comportamento del valore del potenziale redox (in mV) nei sedimenti in funzione della profondità, per sedimenti sabbiosi a granulometria media (A) e fine (B). Si indicano le colorazioni in cui si presentano i sedimenti (Modificato da Gray, 1981).

Numerosi studi hanno dimostrato la relazione esistente tra il potenziale redox misurato, o dedotto, nei sedimenti ed i cicli biogeochimici del C, H, O, N, S, P e di numerosi metalli pesanti (1), la distribuzione, la produttività e lo stato fisiologico delle piante nelle zone umide (2), la distribuzione e l'ecologia delle faune microbiche e bentoniche (3), la trasformazione ed il trasporto dei contaminanti idrofobici e dei metalli pesanti (4) e l'interscambio dei radioisotopi negli ambienti acquatici (5).

I principali cambiamenti che si verificano nelle condizioni redox delle acque e dei sedimenti possono avere notevole influenza sulla speciazione e la biodisponibilità di molti metalli pesanti.

Dato che l'acqua di mare è ricca di solfati, le condizioni riducenti possono trovarsi i sedimenti costituiscono la causa principale dell'alta produzione di solfuro di idrogeno da parte dei batteri negli ambienti marini ed estuarini. Sebbene la maggior parte di questo solfuro di idrogeno è ri-ossidata, una frazione significativa reagisce formando complessi solfuri-metallici con la pirite (FeS_2) e, in minor grado, altri minerali solforosi con metalli pesanti.

L'accumulo di metalli nei sedimenti dei fondali delle lagune causa un forte aumento delle concentrazioni nelle acque interstiziali di detti metalli, che in occasioni risulta essere di diversi ordini di grandezza superiore alla concentrazione dell'acque sovrastanti. La superficie dei sedimenti è considerata dal punto di vista chimico e biologico un sistema dinamico, sensibile al potenziale redox. Un piccolo aumento del potenziale redox può causare l'ossidazione dei complessi metallici, provocando un aumento del rilascio dai sedimenti all'acqua interstiziale e quindi aumentando la biodisponibilità dei metalli. Questo è particolarmente importante perché gli organismi bentonici si trovano a contatto diretto con i sedimenti superficiali.

Sono numerosi i processi che possono aumentare il potenziale redox dei sedimenti: variazioni temporali e spaziali dei tassi di deposizione del particolato e riduzione batterica dei solfati, che determinano la variazione stagionale e spaziale dei composti metallo-solforati (1), bioturbazione e bio-irrigazione provocata dall'attività di escavazione, di alimentazione, di escrezione, di respirazione e locomozione da parte degli organismi bentonici (2), e risospensione dei sedimenti causata da tempeste, inondazioni, scambi tidali o correnti, dragaggio e pesca a strascico (3) (Zaldívar et al., 2008).

La salinità costituisce un'altro fattore determinante per il rilascio dei metalli dai sedimenti dai fondali delle lagune costiere. Nella pratica, essa varia sia spazialmente

che temporalmente dai valori inferiori a 1‰ fino alla concentrazione del mare. I metalli che formano complessi stabili clorurati, come il Cd e Hg, sono altamente solubili a salinità intermedie, per cui è prevedibile che le concentrazioni di queste specie metalliche disciolte possano raggiungere valori elevati nelle acque lagunari costiere. I picchi di concentrazione possono costituire importanti fonti di metalli per gli organismi lagunari, e rappresentare una minaccia dal punto di vista tossicologico per alcuni di loro.

Nonostante i fattori fisico-chimici risultino di grande importanza nelle lagune costiere, i processi biologici all'interfaccia acqua-sedimento sono probabilmente la forza principale che determina il rilascio dei metalli dai sedimenti alla colonna d'acqua sovrastante.

Le macrofite acquatiche giocano un ruolo significativo nella rimobilizzazione dei metalli, dato che accumulano o rilasciano in modo selettivo i metalli, in base alla loro necessità fisiologiche e/o modificano le condizioni fisico-chimiche del sedimento e delle acque. L'assorbimento dei metalli pesanti dalle piante marine lagunari cambia con la specie metallica coinvolta. Ad esempio, lo Zn e il Mn, che sono coinvolti nel metabolismo enzimatico durante la crescita e la fotosintesi, sono più frequentemente accumulati nelle foglie, e vengono rilasciati o rimineralizzati con la caduta di esse. Altri metalli, quali il Pb e il Cu, sono maggiormente accumulati nelle radici e nei rizomi, essendo più facilmente sepolti ed eventualmente accumulati nei sedimenti (Drude de Lacerda, 1994).

Le alghe e altre macrofite lagunari possono alterare i parametri fisico-chimici dei sedimenti, come la granulometria, la capacità di scambio cationico, il contenuto di sostanza organica e il potenziali redox. La permanenza della maggior parte dei metalli in soluzione dipende dalla potenziale capacità di formare complessi con i ligandi organici ed inorganici. Le lagune costiere si caratterizzano per una notevole ricchezza in queste sostanze; questo principalmente perché la produzione biologica autoctona è determinata dalla crescita di fitoplancton, propiziata dal continuo arrivo di nutrienti dalla terra ferma e dalla risospensione dei sedimenti di fondo. Inoltre, i fondali bassi e la presenza di grandi piane ai margini delle laguna facilitano la colonizzazione da parte di macrofite (fanerogame, erbe e mangrovie) che forniscono notevoli quantitativi di materia organica alle lagune (Knoopers, 1994).

1.7 Comportamento chimico dei singoli metalli (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn)

Cooper e Morse (1998), nel loro studio sulla "estraibilità dei minerali solfuro-metallici in soluzioni acide" applicato a studi sulla contaminazione dei sedimenti anossici, indicano che la natura delle interazioni dei metalli in traccia con i minerali solforosi non può essere generalizzata senza prima considerare il comportamento chimico dei singoli metalli. Sugeriscono che conoscere le cinetiche di dissoluzione può essere molto importante nella progettazione dei sistemi di estrazione, nonché il valore della massa totale dei metalli nel campione, soprattutto quando non si raggiunge una dissoluzione completa (come nei solfuri di Cd, Ni e Hg, con costante di solubilità (K_{ps}) molto basse).

Considerando le concentrazioni estremamente basse dei metalli nei sistemi naturali, i quantitativi di minerali in stato cristallino è ancora più basso. Sugeriscono che di fatto non esistano fasi minerali discrete solfuro-metallo pesante, ma precipitati col ferro. In questo modo i risultati ottenuti con le estrazioni devono essere considerati come "il caso peggiore" rispetto alla capacità di prevedere la reattività dei metalli pesanti nei sedimenti anossici.

In seguito si descrivono le caratteristiche generali dei metalli analizzati nel presente lavoro ed i rispettivi comportamenti, attraverso diagramma di Pourbaix, per le condizioni ambientali presenti nelle lagune costiere.

Il **cadmio** è presente in quantità molto basse nella crosta terrestre; esso infatti occupa il 64° posto in ordine di abbondanza. Molto spesso si trova associato allo zinco. La sua concentrazione nella crosta terrestre varia da 0,1 a 0,5 mg/kg, mentre nelle acque (non contaminate) dolci superficiali e marine è di circa 0,01 µg/L. Viene utilizzato nei processi galvanici di elettroplaccatura di altri metalli o leghe, nella produzione di vernici, di PVC e di batterie ricaricabili. Si lega fortemente alla materia organica rimanendo immobilizzato, ma può entrare nella catena alimentare soprattutto in condizioni di pH acido (Autier e White, 2004). Rispetto ad altri metalli pesanti (ad es. piombo) è più mobile negli ambienti acquatici e la sua capacità di formare complessi generalmente segue l'ordine di: acidi umici > CO_3^{2-} > OH^- ≥ Cl^- ≥ SO_4^{2-} .

Nelle acque non inquinate, la maggior parte del Cd è trasportata in soluzione, come $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, mentre piccole quantità vengono trasportate con le particelle sospese o formando colloidali. Nelle acque inquinate, il Cd può essere rimosso dalla soluzione

mediante scambio ionico col Ca delle strutture reticolari dei carbonati. Quando il contenuto di materia organica è molto elevato, i processi di assorbimento e di complessazione diventano fondamentali nel trasporto, nella partizione e rimobilizzazione del Cd. Nei sedimenti marini si lega maggiormente alla frazione carbonatica e ai minerali di ferro-manganese, che possono soffrire alterazione chimica, provocando adsorbimento/desorbimento di questo elemento. Dato che in condizioni naturali il Cd si presenta solo con numero di ossidazione 2+ il suo comportamento non è particolarmente influenzato dalle condizioni redox dell'ambiente; in condizioni riducenti forma solfuri di cadmio e tende a precipitare (figura 1.4).

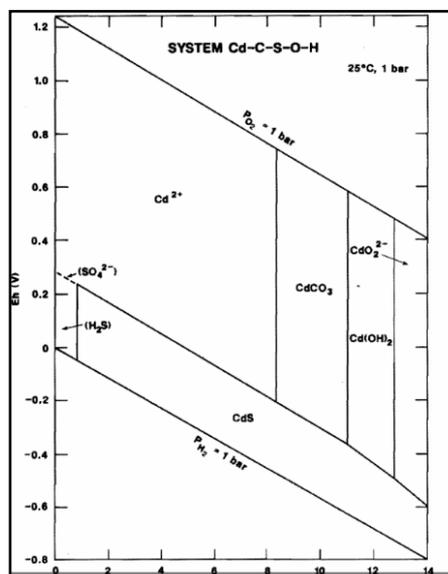


Figura 1.4 Diagramma pH- Eh per un sistema Cd-C-S-O-H (modificato da Gray, 1981).

Il **rame** è abbastanza diffuso nella crosta terrestre, con una concentrazione media valutata tra 23,6 e 47 mg/kg, e si può trovare sia allo stato elementare che associato con altri elementi in minerali quali calcosina (Cu_2S), calcopirite (CuFeS_2), cuprite Cu_2O e malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). La sua concentrazione in acque dolci incontaminate risulta inferiore a 1 $\mu\text{g/L}$, mentre in acque marine è inferiore a 0,3 $\mu\text{g/L}$.

Il rame è il terzo metallo più usato nelle attività umane; viene largamente impiegato nell'industria elettrica, nella produzione di leghe, vetro e ceramiche, come catalizzatore nella produzione di cloruro di vinile e come ricoprente in galvanica. In agricoltura, come fungicida, algicida, e come supplemento nutrizionale zootecnico, viene ampiamente utilizzato il CuSO_4 . Nelle acque superficiali il rame è presente sia in forma disciolta che particolata quasi esclusivamente come Cu^{2+} (figura 1.5). Può

legarsi in complessi con carbonati, ossidril, acidi umici, amminoacidi, polifosfati, ecc. La frazione di rame presente come ione libero Cu^{2+} è molto bassa nelle condizioni che si riscontrano nella maggior parte delle acque superficiali, ma può aumentare sensibilmente al diminuire del pH (Martínez e Motto, 2000).

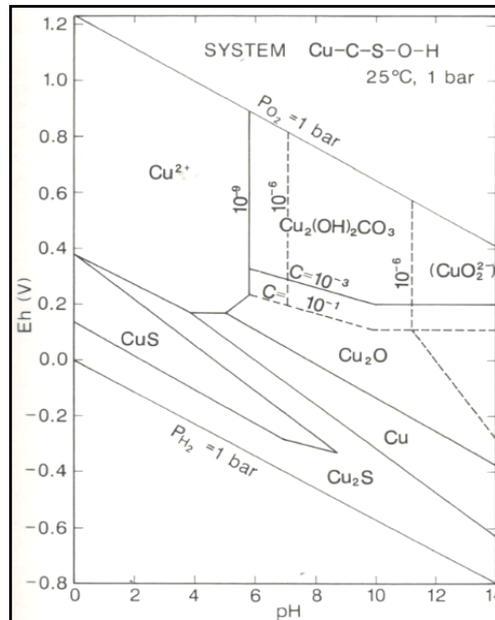


Figura 1.5 Diagramma pH- Eh per un sistema Cu-C-S-O-H (modificato da Gray, 1981).

Il **nichel** è abbastanza diffuso in natura e risulta uniformemente distribuito nell'ambiente; la sua concentrazione varia tra 10 e 100 mg/kg, con una media stimata di 75 mg/kg. Le concentrazioni di nichel nelle acque incontaminate sono simili a quelle del rame: 0,5 $\mu\text{g/L}$ per acque dolci e 0,3 $\mu\text{g/L}$ per acque marine (Belli et al., 2004).

Il nichel viene usato nella preparazione di acciai speciali, in leghe per la fabbricazione di monete, utensili, parti di macchine e strumenti. Viene utilizzato nel "cracking" del petrolio e nella purificazione del gas di cokeria. Le principali fonti di inquinamento sono rappresentate dalle industrie di raffinazione, dai fanghi di depurazione e dai fertilizzanti fosfatici (Canet et al., 1998).

Il nichel produce effetti tossici sulla vita acquatica anche a concentrazioni relativamente basse, soprattutto in presenza di rame; l'azione tossica è più marcata nelle acque dolci caratterizzate da bassi valori di durezza totale.

Il normale stato di ossidazione in soluzione acquosa è il Ni^{2+} e può formare complessi stabili con molti composti organici ed inorganici (figura 1.6). In acque

dolci superficiali il nichel è presente al 90% come ione libero, mentre nell'acqua di mare il 40% circa è presente come ione libero ed il 60% come complesso disciolto. Il nichel, anche se in misura minore rispetto al rame e ad altri elementi, è facilmente adsorbito sul particolato presente nelle acque. Precipita come idrossido di nichel a pH alcalino, mentre se il $\text{pH} > 11$ forma ioni HNiO_2^- solubili. In condizioni riducenti forma NiS (Wuana e Okieimen, 2011).

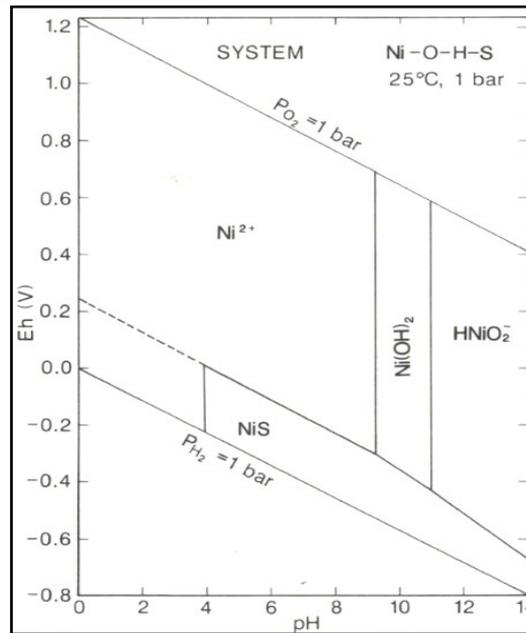


Figura 1.6 Diagramma pH- Eh per un sistema Ni-O-H-S (modificato da Gray, 1981).

La concentrazione di **piombo** nella crosta terrestre è di circa 12 mg/kg, mentre nelle acque naturali incontaminate risulta inferiore a 1 µg/L. Il piombo è stato usato nell'industria petrolchimica come additivo antidetonante delle benzine ma attualmente viene utilizzato nella produzione di batterie, di schermi di protezione contro le radiazioni ionizzanti, di vernici, di esplosivi e di pallini per la caccia.

Nelle acque è presente in diverse forme, tra cui le principali sono: piombo ionico, complessi inorganici, complessi organici (ad es. con acidi umici o fulvici). In condizioni particolari si possono formare composti organometallici, quali i piombo alchili, in seguito a processi di metilazione che possono avvenire anche a livello del sedimento. Detti composti organici sono sintetizzati soprattutto come conseguenza delle attività umane, sono più tossici rispetto ai composti inorganici ma la loro distribuzione nell'ambiente è di solito molto limitata (Casas e Crecelius, 1994). Il piombo associato alla frazione di sedimenti con capacità di scambio cationi o che può essere più facilmente ridotta è generalmente più biodisponibile rispetto a quello associato ad altre frazioni.

A prescindere dall'origine, la probabilità che si verifichino effetti biologici avversi in risposta all'esposizione al Pb in un particolare sito dipende dalla sensibilità delle singole specie e dalle proprietà fisico-chimiche (ad es. pH, Eh e speciazione chimica), biologiche (ad es. bioturbazione, comportamento alimentare e velocità di assorbimento) e geochimiche (ad es. presenza di fosforo, sostanze organiche e ossidi metallici) che si verificano.

Il diagramma di stabilità Eh-pH mostra che a $\text{pH} > 8,5$ il Pb si presenta predominantemente come $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($K_{ps}=1,43 \times 10^{-20}$), per valori di pH tra 7,8 e 8,5 prevale come $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ($K_{ps}=8,5 \times 10^{-9}$), per pH tra 5,3 e 7,8 si trova formando il PbCO_3 ($K_{ps}=7,4 \times 10^{-14}$), mentre per $\text{pH} < 5,3$ forma PbSO_4 ($K_{ps}=2,53 \times 10^{-8}$). Le linee verticali rappresentano le concentrazioni di piombo disciolto attese in equilibrio con il composto solido relativo. Questo diagramma (figura 1.7) fornisce una stima approssimativa dell'influenza dei diversi fattori ambientali; può cambiare notevolmente come risultato della disponibilità dei carbonati, solfati, piombo, del pH e del Eh.

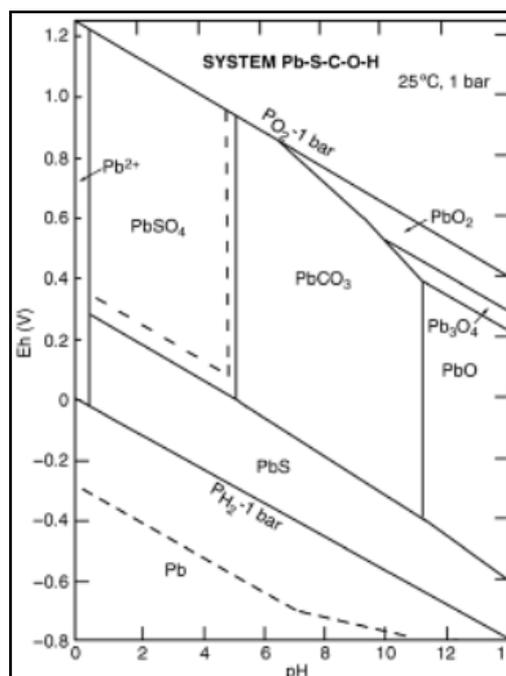


Figura 1.7 Diagramma pH- Eh per un sistema Pb-S-C-O-H (modificato da Gray, 1981).

Lo **zinco** ha una concentrazione media di 70 mg/kg nella crosta terrestre. Lo zinco può presentarsi con due stati di valenza: (0) e (II). Per acque dolci incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di 0,6 $\mu\text{g/L}$, mentre per le acque di mare il valore è leggermente più basso, 0,3 $\mu\text{g/L}$ (Belli et al., 2004).

Nelle acque naturali, lo zinco può formare idrati, ZnCO_3 , ZnOH^+ , ZnHCO_3^+ , ZnCl^+ , complessi organici stabili con la cisteina, e colloidali inorganici con le argille o organici con gli acidi umici. Al di sopra di pH 6 lo zinco può essere adsorbito da idrossidi di ferro e manganese, da argille, materiali umici e biogenici e successivamente depositato nei sedimenti per coprecipitazione (figura 1.8). Ad elevate alcalinità può invece verificarsi la coprecipitazione ad opera di CaCO_3 . In condizioni riducenti e in presenza di solfuro si forma solfuro di zinco, altamente insolubile.

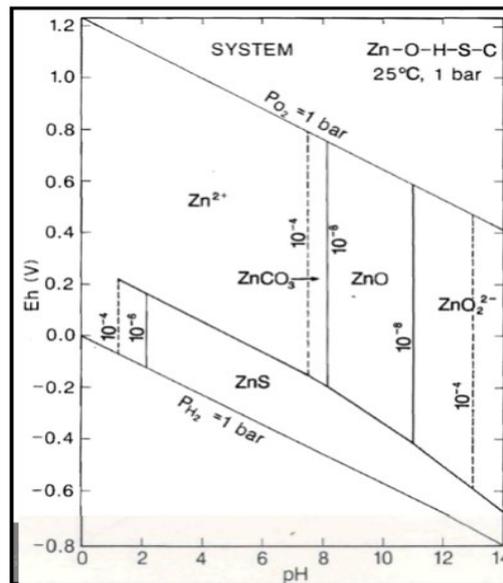


Figura 1.8 Diagramma pH- Eh per un sistema Zn-O-H-S-C (modificato da Gray, 1981).

Viene utilizzato principalmente nella produzione di varie leghe, tra cui bronzo e ottone, e nei processi galvanici; altri utilizzi riguardano la produzione di fungicidi, gomme, vernici, ceramiche e vetri. Insieme al rame viene incorporato nelle diete negli allevamenti intensivi (Graber et al., 2005). L'acqua, e conseguentemente i sedimenti, sono inquinati con zinco dovuto alla presenza di grandi quantità nei reflui industriali. La produzione mondiale di zinco è ancora in aumento, per cui sempre più zinco finisce nell'ambiente.

1.8. Biodisponibilità dei metalli pesanti

Si intende per biodisponibilità, la porzione di una sostanza inquinante che è o può risultare disponibile all'assorbimento da parte degli organismi sia animali che vegetali.

La natura dei legami dei complessi metallici a determina la disponibilità e la tossicità dei metalli per gli organismi residenti nei sedimenti. I maggiori complessanti per

cationi nei sedimenti aerobici sono gli ossi-idrossili di ferro e di manganese (FeOOH e MnOOH), i carbonati e il carbonio organico (OC); mentre nei sedimenti anossici, la biodisponibilità dei metalli può essere anche controllata dalla formazione di complessi stabili con i solfuri. Conoscendo questi aspetti diventa interessante valutare i fenomeni di tossicità osservati in corrispondenza alla presenza di uno o più tipi di legandi.

Ci sono due modelli in grado di descrivere le modalità di trasporto dei metalli nelle cellule. Il primo presuppone uno strato di diffusione attraverso il quale avvengono i processi di dissociazione e di scambio dei complessi metallici; il secondo invece il trasporto libero degli ioni metallici dalla soluzione alla membrana cellulare (free-ion activity model, FIAM), associato a una rapida reazione di complessazione che permette il raggiungimento dell'equilibrio sulla superficie cellulare (Chapman et al., 1998).

Secondo numerosi studi, lo ione libero del metallo (Me^{2+}), oppure $\text{Me}(\text{HO})^{2+}$, è la specie metallica più biodisponibile, ma nella valutazione della biodisponibilità dei metalli devono essere considerate le condizioni fisico-chimiche delle acque (quali pH, alcalinità, leganti, Eh), dato che esse determinano l'attività dello ione in soluzione e/o la sua competizione con i siti di legame nelle cellule.

Esistono esempi in cui la tossicità dei metalli non è apparentemente ben correlata con l'attività degli ioni liberi (Erickson et al., 1996), suggerendo che nella determinazione della biodisponibilità dei metalli sia altrettanto importante la presenza di altre specie metalliche labili (complessi idrossilici, specie organometalliche (ad es. butilstagno, metilmercurio), ossianioni (ad es. cromati, arseniati, e sostanze umiche) e variabili non chimiche. In aggiunta, il comportamento chimico dei siti recettori negli organismi può essere modificato dalle variazioni nelle caratteristiche delle soluzioni, in particolar modo dal pH e dalla durezza.

Nei sedimenti anossici, l'attività cationica dei metalli e la tossicità nel sistema sedimento-acqua interstiziale è data dal solfuro (Ahlf et al., 2009). La concentrazione dei solfuri reattivi può determinarsi attraverso la quantificazione dei solfuri rilasciati in fase gassosa, quando i sedimenti sono trattati con HCl ed è conosciuta come solfuri acidi volatili (AVS). La determinazione della concentrazione dei metalli dalla stessa procedura di estrazione è conosciuta come metalli estratti simultaneamente (SEM). La biodisponibilità potenziale dei metalli può essere predetta confrontando la concentrazione molare relativa dei SEM e degli AVS (Di Toro, 1990; Ogendi et al., 2007).

Sebbene le concentrazioni di metalli totali nei sedimenti non si correlano con gli effetti biologici, la correlazione per alcuni metalli migliora quando le concentrazioni di metalli nel sedimento sono normalizzate rispetto ai solfuri labili (AVS) e al carbonio organico (Ankley et al., 1996) per i sedimenti anaerobici; e agli idrossidi di ferro e/o al carbonio organico nei sedimenti aerobici. L'associazione metallo-particolato non necessariamente implica la biodisponibilità dei metalli. Come precedentemente enunciato, è più probabile che la concentrazione dei metalli nel sedimento, assieme ai parametri chimico-fisici nell'interfaccia acqua-sedimento (legami metallo-sedimento, pH, Eh, elementi complessanti, ecc.), controllino l'attività degli ioni metallici liberi; una volta libero lo ione metallico può causare effetti biologici. Per esempio, la tossicità dovuta alla presenza di Cd in sedimenti marini sugli anfipodi può essere prevista direttamente dalla concentrazione di questo elemento nell'interfaccia sedimento-acqua (Di Toro et al., 1990)

Con frequenza si osserva, per gli organismi bentonici direttamente legati ai sedimenti (ad es. oligocheti, policheti, larve di diversi generi di Diptera, crostacei, molluschi), un alto valore di biodisponibilità rispetto alla concentrazione dei metalli liberi (es. Cd e Cu); ciò è dovuto probabilmente agli effetti che questi organismi esercitano sui sedimenti, come la bio-irrigazione e la bioturbazione, che provocano una maggior esposizione alle acque sovrastanti. Tuttavia, anche in questi casi, la biodisponibilità dei metalli (espressa sia come concentrazione di metalli negli organismi sia come concentrazione di ioni metallici liberi nelle acque sovrastanti) è ben correlata con la concentrazione dei metalli nei sedimenti normalizzata da appropriate fasi di legami metallici (es. POC-FeOOH e POC -AVS) (Chapman et al., 1998).

La relazione generale tra biodisponibilità e attività di ione metallico libero in acqua non implica che la via principale di biodisponibilità sia direttamente dall'acqua in ogni caso, ma che cambia secondo il tipo di organismo bentonico in analisi; in questo modo la principale via di ingresso di metalli pesanti può essere attraverso i sedimenti che vengono ingeriti durante l'alimentazione mentre quelli incorporati con l'acqua non hanno rilevanza. Per citare un esempio, nel caso del mitilo (*Mytilus galloprovincialis*) l'acqua costituisce una sorgente di metalli più efficiente rispetto al cibo. I metalli incorporati assieme al cibo si legano principalmente ai tessuti molli, mentre quelli derivanti dall'acqua lo fanno alle conchiglie (Fisher et al., 1996).

1.9 Approccio SEM-AVS

Nella valutazione del rischio legato alla presenza di metalli pesanti sono di particolare interesse i sedimenti anossici, dato che in questi e negli argillosi i metalli pesanti tendono a depositarsi. Nel caso specifico dei sedimenti anossici, la biodisponibilità dei metalli può essere controllata dalla formazione di complessi con i solfuri; mentre nei sedimenti più propensi all'erosione, con alto contenuto di ossigeno disciolto e di granulometria maggiore, le concentrazioni di AVS sono molto basse o del tutto assenti, per cui raramente si verifica contaminazione da metalli pesanti (Burton et al., 2007).

Nei sedimenti anossici, come quelli trovati nelle lagune costiere, la mobilità dei metalli può essere controllata dalla formazione di complessi solforosi stabili. La biodisponibilità potenziale di un metallo può essere prevista sulla base del contenuto di solfuri acidi volatili (AVS), che rappresentano tecnicamente la cessione di monosolfuro di ferro da parte del campione di sedimento quando questo viene diluito con HCl a basse temperature (es. HCl 6 mol/l). Nei sedimenti, i metalli bivalenti che formano solfuri meno solubili (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) rimuovono il ferro dal monosolfuro (che è più solubile) e vengono ritenuti nel sedimento prodotto della formazione dei rispettivi solfuri metallici. Pertanto, la presenza di AVS nei sedimenti fornisce il meccanismo per mantenere nella fase solida i metalli pesanti presenti nell'interfaccia acqua-sedimento, riducendo la loro solubilità e quindi la loro potenziale biodisponibilità (Nizzoli e Luiz-Silva, 2012). Finché rimane monosolfuro di ferro disponibile, si prevede che Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni siano trattenuti nel sedimento. La somma delle concentrazioni molarie dei metalli estratti contemporaneamente durante l'estrazione degli AVS (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) viene rappresentata col termine SEM.

La forza di legame dei solfuri metallici è inversamente proporzionale ai loro prodotti di solubilità, per cui i composti con la maggior affinità per i solfuri sono quelli caratterizzati dal prodotto di solubilità (K_{ps}) minore.

I prodotti di solubilità dei solfuri metallici descritti nella tabella 1.4 illustrano le grandi differenze esistenti tra questi composti. I solfuri metallici con prodotti di solubilità inferiore a quello di FeS e MnS, in presenza di questi due composti, si formeranno con maggior facilità e saranno meno vulnerabili all'ossidazione. I metalli agiscono in modo competitivo durante l'associazione con gli AVS, secondo il principio dello spostamento cinetico competitivo. Risulta che il mercurio presenta una maggior affinità per gli AVS, seguito da Cu, Cd, Pb, Ni e Zn, finché si esauriscono gli AVS. Una

volta esauriti gli AVS, i SEM rimanenti in eccesso sono potenzialmente biodisponibili. Inoltre, nel caso si verifichi un aumento della concentrazione di metalli pesanti con bassi valori di Kps, potrebbe verificarsi un aumento della concentrazione dei metalli caratterizzati da maggior Kps, prodotto da una dislocazione degli ioni metallici; in questo modo gli ultimi diventeranno biodisponibili.

Nell'approccio SEM - AVS il Hg non viene preso in considerazione dato che tende a legarsi con altri gruppi metallici presenti nei composti organici e in questo modo viene assimilato velocemente dagli organismi (Prica et al., 2008); inoltre, a basse concentrazioni di AVS, non viene estratto se non con elevate concentrazioni di HCl (superiori a 3M), dato che è molto insolubile. Prodotto del basso valore di Kps, il Hg in soluzione precipita velocemente in presenza di solfuri, per cui le concentrazioni come Hg-SEM sono molto basse per essere determinate (Brumbaugh e Arms, 1996).

In sostanza, il modello SEM-AVS prevede che quando la concentrazione molare di AVS è maggiore delle concentrazioni molarie di SEM (ossia $[SEM - AVS] < 0$ o $[SEM/AVS] < 1$), le concentrazioni di metalli nelle acque interstiziali dovranno essere molto basse e di conseguenza non dovrebbe esistere un rischio relativo alla tossicità provocata dalla presenza di metalli. Al contrario, quando c'è più SEM di AVS, in assenza di altre fasi vincolanti per i metalli, si osserverà un aumento delle concentrazioni nelle acque interstiziali e si potrebbero osservare fenomeni legati alla tossicità. Questo modello predittivo è stato dimostrato sia in studi di laboratorio che sul campo, su sedimenti di acqua dolce e marine, considerando macro-invertebrati bentonici (Peterson et al., 1996).

1.10 Ciclo biogeochimico dello zolfo

Lo zolfo è tra i dieci elementi più abbondanti nei materiali biologici ed è essenziale per tutti gli organismi. Nella sua forma inorganica si trova formando minerali, solfati, solfuro di idrogeno, biossido di zolfo e zolfo elementare. Circa il 90% dello zolfo si trova negli oceani profondi e nelle rocce sedimentarie (litosfera) e il resto come solfato nelle acque oceaniche (idrosfera), che ne contengono in media 2,700 mg/L. In un contesto globale solo una piccola quantità di zolfo è presente nel terreno, nella materia vivente e nell'atmosfera.

Il ciclo biogeochimico dello zolfo è controllato da continue reazioni di ossido-riduzione, in molte delle quali intervengono microrganismi. I processi di seppellimento rimuovono lo zolfo dai processi attivi che avvengono nelle superfici

sedimentarie. Una parte dello zolfo viene scambiata tra le zone umide influenzate dalle maree e l'atmosfera, sia in forma disciolta sia in forma di particolato, attraverso fenomeni di deposizione, emissione e trasferimento.

Nelle zone umide, poco influenzate dalle acque marine, lo zolfo si presenta maggiormente nella sua forma organica (esteri-solfati e legato al carbonio); in questi casi il biota contiene in media l' 1% di zolfo nei loro tessuti; mentre nelle lagune costiere la maggior parte dello zolfo si presenta come zolfo inorganico ridotto, formando minerali e zolfo elementare (Reddy e DeLaune, 2008). Per la determinazione della specie di zolfo nei sedimenti esistono diverse procedure ben definite di frazionamento chimico, permettendo la classificazione nei seguenti gruppi:

- Solfuri acido volatili (AVS): solfuro disciolto, monosolfuro di ferro e FeS.
- Zolfo solubile in HCl (solfati delle acque interstiziali, tiosolfati, politionati, polisolfuri, solfuri organici solubili, e solfuri organici idrolizzabili con HCl come i polisaccaridi e amminoacidi solfatati).
- Zolfo contenuto nella pirite (FeS₂)
- Zolfo elementare (S⁰)
- Esteri solfati
- Zolfo legato a carbonio organico.

Le specie contenenti zolfo in soluzioni stabili, a temperatura e pressione ordinaria, sono rappresentate in un diagramma Eh-pH. In ambiente ossidante, l'unica specie dello zolfo è il solfato (SO₄²⁻), mentre in ambiente riducente si presenta maggiormente come H₂S a pH<7 e come HS⁻ a pH>7; invece non è frequente trovare soluzioni in condizioni ambientali maggiormente costituite da S²⁻ (figura 1.9). Va sottolineato che le condizioni al contorno mostrate nel grafico Eh-pH si raggiungono in natura con la presenza dei batteri, e che il grafico si può complicare se si tengono in considerazione i metalli pesanti, dato che formano complessi stabili con lo zolfo ridotto.

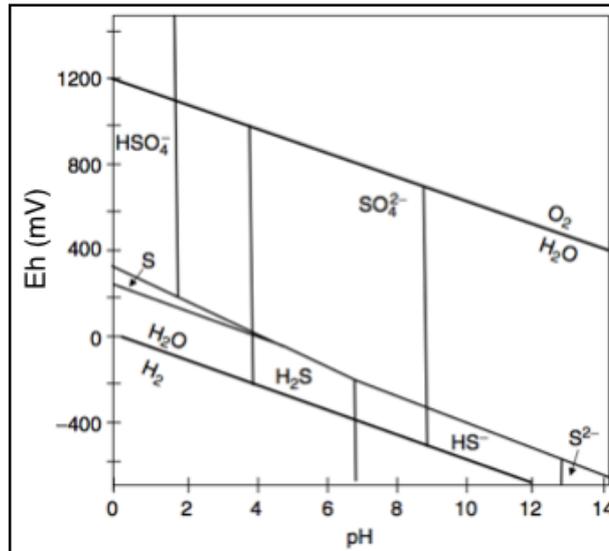


Figura 1.9 Diagramma pH- Eh di distribuzione delle specie dello zolfo in soluzione, a P=1 atm e T=25°C. (Hem, 1985) .

Nelle zone umide lo zolfo si presenta in vari stati di ossidazione tra +6 e -2, e può essere presente in forme gassose, solubili o solide. Nelle zone umide i suoi stati di ossidazione più frequenti sono -2 (sulfidri, R-SH) e solfuri (HS⁻), 0 (zolfo elementare) e +6 (solfato); ma può sostituire l'ossigeno negli anioni e formare anioni bivalenti costituiti da due o più gruppi di atomi di zolfo, come il tiosolfato (S₂O₃). Nella pirite (FeS₂) e nella marcasite (FeS₂) si presenta con valenza -1 (polisolfuro).

Lo zolfo svolge due ruoli fondamentali nelle zone umide: in primo luogo, costituisce un elemento essenziale nella sintesi cellulare per le piante ed i microrganismi. Negli organismi, la maggior parte dello zolfo ridotto si trova nelle proteine, come costituente della cisteina (H₃C-S-CH₂-CH₂-) e la metionina (HS-CH₂-), mentre lo zolfo ossidato si presenta come estere di solfato. In secondo luogo, agisce come un vettore di elettroni significativi dato che presenta molti stati di ossidazione.

La disponibilità dello zolfo dipende dalla mineralizzazione della sostanza organica, è quindi legata all'attività catabolica microbica, che utilizza la materia organica come fonte di energia. Questo processo è fortemente dipendente dalla decomposizione del carbonio organico, dato che una parte consistente dello zolfo nella materia organica nei suoli e detritica è legata al carbonio. Poiché la materia organica si decompone, lo zolfo organico viene mineralizzato a solfuri, e in condizioni aerobiche successivamente ossidato a solfato (Reddy e DeLaune, 2008).

La mineralizzazione dello zolfo organico è un processo mediato da molti microrganismi eterotrofi sia in condizioni aerobiche che anaerobiche. Il processo dipende dalla decomposizione complessiva della materia organica mediante

reazioni che comprendono (1) la riduzione dis-assimilativa, dove i microrganismi anaerobici obbligati trasformano i solfati in solfuri, utilizzando il solfato come accettore di elettroni, e il metabolismo dello zolfo legato alla produzione di energia. La riduzione assimilativa del solfato in gruppi sulfidrilici organici (R-SH) è mediata dall'azione di funghi e di microrganismi procarioti, che assimilano il solfato ed i solfuri come fonte di nutrimento per la sintesi dei diversi componenti cellulari. La desolforazione è un processo in cui le molecole organiche contenenti zolfo sono desolforate, con la conseguente produzione di idrogeno solforato (H₂S). L'ossidazione dell'H₂S origina come prodotto finale zolfo elementare (S⁰), mediante l'azione dei batteri fotosintetici verdi e purpurei e alcune chemiolitotrofe (Reddy e DeLaune, 2008).

La valutazione del metabolismo del solfuro è fondamentale nella gestione dei sistemi costieri, in particolare dove la pressione antropica è elevata e le risorse acquatiche vengono sfruttate economicamente (Azzoni et al., 2005).

La biomassa microbica regola l'accumulo e trasformazione dello zolfo. Nelle zone umide, che contengono notevoli quantitativi di zolfo organico, la biodisponibilità dello zolfo può essere regolata dalla mineralizzazione dello zolfo organico. La materia organica dei sedimenti e del tessuto vegetale detritico contengono composti strutturali complessi (ad alto peso molecolare), che vengono prima idrolizzati attraverso l'attività enzimatica extracellulare in semplici molecole organiche e successivamente, i composti a basso peso molecolare sono trasferiti direttamente alla cellula, dove sono ossidati e utilizzati come fonti di energia. L'arricchimento di nutrienti può aumentare in modo significativo l'attività extracellulare degli enzimi, che può risultare critica nelle prime fasi della degradazione della materia organica e dei detriti. I cambiamenti nell'attività extracellulare degli enzimi può rivelarsi un indicatore sensibile della biodisponibilità dello zolfo organico.

I prodotti della riduzione del solfato possono dividersi in frazioni acido-volatili e non acido-volatili. La prima frazione consiste fondamentalmente di H₂S, HS⁻, S²⁻, e FeS; mentre la seconda contiene FeS₂, zolfo elementare e zolfo organico. La pirite è un prodotto finale e, a breve termine, importantissimo della riduzione del solfato. In condizioni particolari gli AVS (H₂S e FeS) e lo zolfo elementare sono i prodotti finali maggioritari della riduzione dei solfati, mentre meno del 15% è definito come pirite. La reazione generale di riduzione è la seguente:



Nei terreni umidi e nei sedimenti, i regolatori primari della riduzione del solfato sono l'arrivo dello zolfo inorganico (solfati), la presenza di ossidanti con potenziale di riduzione elevato, il contenuto di sostanza organica dei sedimenti, la temperatura e la fluttuazione stagionale associata alla temperatura. Vi è una netta influenza stagionale e della temperatura sulla riduzione dei solfati, con alti tassi durante l'estate e bassi durante l'inverno. Il tasso di riduzione del solfato è altamente correlato con la temperatura; quando esse sono basse i sedimenti superficiali vengono maggiormente ossidati grazie alla solubilità maggiore dell'ossigeno nel profilo dei sedimenti, che influenzano la riduzione del solfato; mentre durante l'estate gran parte dell'ossigeno viene consumata negli strati superficiali, favorendo così una maggior attività dei batteri solfato-riduttori.

La riduzione dello zolfo è la maggior forma di respirazione microbica nei sedimenti nelle lagune salmastre. Tuttavia, è difficile stimare con precisione quale percentuale di respirazione è determinata dalla riduzione del solfato, dato che i processi di respirazione in generale sono poco conosciuti in questi ambienti. Le stime sulla percentuale di respirazione microbica totale mediata dalla riduzione dei solfati si basa nel confronto con le misure dei tassi di riduzione di solfati stimati dagli ingressi e la decomposizione della sostanza organica. I tassi di riduzione del solfato sono controllati anche dalla disponibilità del carbonio come fonte di energia, soprattutto se esso si trova nei sedimenti profondi. Le lagune salmastre in genere hanno maggior disponibilità di solfato rispetto al resto dei terreni umidi, in quanto le acque salmastre presentano alte concentrazioni di solfati (figura 1.10).

Nei profili sedimentari delle lagune salmastre la maggior parte dei solfuri si forma a partire dalla riduzione del solfato e precipita come pirite. I solfuri che non precipitano direttamente rimangono in soluzione e possono formare H_2S , o venire ossidati in superficie o attraverso gli apparati radicali della vegetazione.

La pirite è la forma principale in cui si trova lo zolfo inorganico nei sedimenti lagunari. Tuttavia, essa non solo si accumula, ma costituisce una componente molto dinamica, dato che i suoi cristalli presentano un elevato rapporto superficie/volume, quindi sono molto reattivi e facilmente ossidabili. Durante l'estate la maggior parte della pirite che si è formata durante l'anno viene ossidata insieme ai sedimenti.

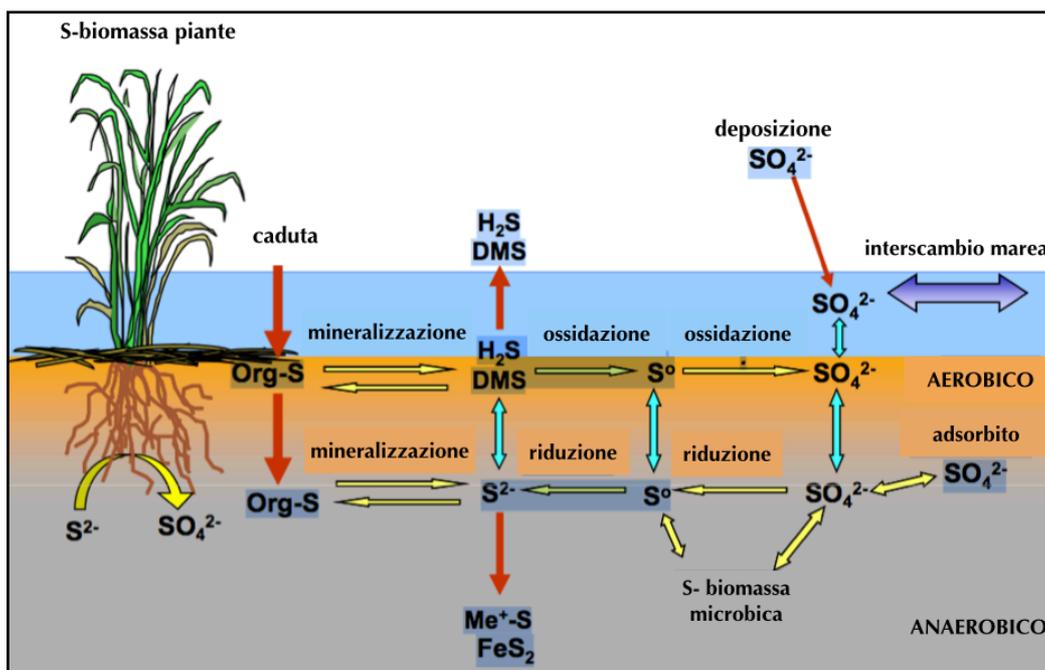


Figura 1.10 Rappresentazione schematica del ciclo dello zolfo nei sistemi lagunari (Krairapanond et al., 1992).

Gli ambienti costieri come le saline, le paludi di mangrovie e le zone influenzate dalle maree sono tra le principali fonti di zolfo ridotto in atmosfera. Si stima che le emissioni gassose di solfuri ridotti siano equivalenti alle emissioni antropogeniche. La produzione di composto solforati volatili da parte dei microrganismi e le piante acquatiche nelle zone umide gioca un ruolo fondamentale nel ciclo globale dello zolfo. Come risultato dell'azione dei batteri solfato-riduttori e dalla decomposizione della materia organica, grandi quantitativi di solfuro gassoso ridotto sono emessi all'atmosfera annualmente negli ambienti lagunari, specialmente dai sedimenti marini influenzati dal regime di maree e dalle lagune costiere salmastre. Le lagune costiere presentano le emissioni più elevate di zolfo gassoso con tassi da 10-100 volte superiori a quelli dei suoli interni e gli oceani. Oltre al solfuro di idrogeno, altri gas composti da solforati organici volatili, come il dimetil-solfuro (DMS), il metantiolo, il dimetil-disolfuro (DMDS), emessi dagli ecosistemi acquatici, costituiscono importanti fonti di solfuri all'atmosfera, e giocano un ruolo fondamentale nel ciclo globale dei solfuri (Krairapanond et al., 1992).

Le zone umide sono importanti fonti non solo di H_2S ma anche di DMS, mercaptano metilico (metanetiolo-MeSH), solfuro carbonile (COS), DMDS e solfuro di carbonio (CS_2). L' H_2S e il DMS costituiscono le emissioni dominanti negli ecosistemi di lagune salate. Altri composti organici ridotti dello zolfo sono emessi da questi ambienti, ma in concentrazioni molto inferiori.

La produzione di composti con zolfo ridotto durante la riduzione del solfato esercita un controllo sulla chimica dei metalli pesanti nei sedimenti anossici. In presenza di solfuri, dato che i prodotti di solubilità della maggior parte dei solfuri metallici sono estremamente bassi, si prevede che i metalli pesanti precipitino in forma di minerale stabile, negli ambienti riducenti.

Le concentrazioni di Cu, Zn, Hg, Cd e di altri metalli pesanti nelle acque interstiziali dei sedimenti sono controllate dalla solubilità dei solfuri metallici nelle zone ridotte dove avviene la riduzione del solfato e il solfuro diventa dominante. I cambiamenti nel valore del redox dopo il seppellimento dei sedimenti provocano un aumento delle concentrazioni dei solfuri di Cu, Zn e As che va a controllare la distribuzione e partizione dei metalli nei sedimenti. Nei sedimenti inquinati, la riduzione dei solfati svolge un ruolo fondamentale nella formazione e conservazione dello zolfo come solfuri metallici nei sedimenti. La maggior parte del Fe e Mn nei sedimenti lacustri costieri è associata a forme di solfuro, soprattutto nelle zone dove l'influenza delle acque marine hanno una particolare incidenza, cioè con alti apporti di solfati.

I metalli come Hg, Cu, Zn, Cd, Pb e Ni formano solfuri insolubili durante i processi di riduzione dei sedimenti ($E_h < -150$ mV) e quindi di formazione di solfuri. Ad esempio, la costante di stabilità del HgS è di circa 10^{-53} , dimostrando che il Hg rimane fortemente immobilizzato. In contrasto, il NaS e KS sono poco stabili (tabella 1.4).

Tabella 1.4: Prodotti di solubilità per composti solfuro-metallici. (Gray, 1981)

Solfuro metallico	Kps
Na ₂ S	$1,0 \times 10^{-1}$
MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
FeS	$6,0 \times 10^{-19}$
ZnS	$2,0 \times 10^{-25}$
NiS	$1,0 \times 10^{-26}$
PbS	$3,0 \times 10^{-28}$
CdS	$8,0 \times 10^{-28}$
CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
Ag ₂ S	$6,0 \times 10^{-51}$
HgS	$2,0 \times 10^{-53}$

La formazione di solfuri metallici termodinamicamente stabili, come il ZnS, PbS, NiS e HgS, nei siti contaminati è un processo importante per la riduzione della disponibilità di metalli pesanti.

1.11 Tossicità dei solfuri

Le specie solforose solubili presenti nelle zone umide, come H_2S , HS^- e S^{2-} , possono risultare tossiche per le piante che vivono in questi ambienti. I solfuri possono influenzare la produttività attraverso la tossicità o l'inibizione dell'assorbimento di nutrienti. Concentrazioni di solfuro relativamente basse di 0,2 mM causano la morte di *S. alterniflora* che cresce in modo idroponico. Il tasso fotosintetico netto di *S. alterniflora* diminuisce in modo significativo quando le concentrazioni di H_2S superano i 34 mg/L. Analizzato il tasso netto di assimilazione del carbonio in *Panicum hemitomom* e *Spartina patens* in sedimenti anaerobici e in presenza di solfuro di idrogeno a concentrazioni note, è stato dimostrato che la presenza di solfuri nei sedimenti limita lo sviluppo delle radici, la loro distribuzione ed è stato osservato che esso risulta inversamente proporzionale alle concentrazioni di solfuri nei siti di entroterra nelle lagune costiere della Louisiana (Reddy e DeLaune, 2008).

I solfuri risultano estremamente tossici per gli invertebrati bentonici, sebbene rispetto ad altri organismi presenti negli ambienti marini mostrano una resistenza maggiore alla sua tossicità, raggiunta durante il processo evolutivo (Chapman et al., 1998). Il solfuro nelle acque interstiziali dei sedimenti costituisce un fattore determinante nella distribuzione di tre specie di policheti nereidi (*Neanthes virens*, *N. succinea* e *N. diversicolor*) in un sedimento estuarino danese. *Neanthes virens* si trovava nei sedimenti a bassa concentrazione di zolfo (< 50 μM), *N. succinea* in quelli a concentrazioni tra 50-2000 μM mentre *N. diversicolor* aveva una distribuzione più ampia (Miron e Kristensen, 1993).

1.12 Considerazioni sull'approccio SEM-AVS

1.12.1 Effetti delle condizioni ambientali sull'approccio SEM-AVS

Dato che gli AVS sono molto sensibili ai processi di ossidazione, le reazioni di precipitazione metallo-solfuro sono reversibili in condizioni naturali. Pertanto i cambiamenti delle condizioni medio-ambientali, come la concentrazione di ossigeno e del potenziale redox nei sedimenti, possono portare alla dissociazione degli AVS negli strati superficiali dei sedimenti, col conseguente rilascio dei metalli nelle acque interstiziali e sovrastati (De Jonge et al., 2012).

De Jonge et al. (2012) hanno descritto che i livelli elevati di ossigeno nelle acque sovrastanti i sedimenti provocano un aumento del valore del Eh, e come risultato l'ossidazione degli AVS presenti nello strato superficiale dei sedimenti. Dallo studio

risulta che, ad eccezione del Cu, la dissociazione dagli AVS comporta una maggior mobilità dei metalli nelle acque interstiziali dopo 54 giorni. In questo caso, nonostante il rilascio dei metalli dal sedimento sia stato molto limitato, dato che il valore di SEM totale non superava quello degli AVS, si è osservato un aumento delle concentrazioni di Cd, Pb, Cr, e Ni nelle acque sovrastanti. Lo studio indica inoltre che sia l'accumulo di metalli sia la tossicità possono essere influenzati dalle condizioni geochimiche del sedimento come l'Eh e gli AVS. Tuttavia la tossicità dei metalli non può essere esclusa anche quando un eccesso di AVS è presente nei primi centimetri di strato di sedimenti. Per quanto riguarda le specie che ingeriscono particelle di sedimenti contaminati, le influenze geochimiche sono più complesse, rendendo più complicato per loro l'applicazione del modello SEM-AVS.

La valutazione del rischio di contaminazione dei sedimenti anossici in cui le concentrazioni di metalli in tracce sembrano meno dannose deve considerare che dette concentrazioni possono diventare una potenziale minaccia per la vita acquatica quando cambiano le condizioni ambientali.

Nella valutazione della biodisponibilità dei metalli è importante considerare che la risposta biologica all'esposizione è molto sensibile alla distribuzione verticale del contaminante e alle variazioni stagionali. Questo suggerisce che devono essere utilizzate tecniche appropriate per ottenere campioni di sedimenti relativi alla colonna di sedimento effettivamente abitata dagli organismi, quindi in grado di prelevare strati di sedimenti nel rango da 1 - 3 cm (Boothman et al., 2001).

Tuttavia la relazione tra AVS e l'accumulo di metalli non è ancora pienamente chiara. Negli ultimi anni sono state acquisite prove significative sulla capacità di alcuni invertebrati bentonici di accumulare metalli pesanti anche quando $[SEM - AVS] < 0$, sia in laboratorio sia in condizioni ambientali (De Jonge et al., 2009). Gli invertebrati bentonici, vivendo la maggior parte del tempo sopra i sedimenti, possono ingerire particelle di sedimento nella loro alimentazione; dato che le condizioni all'interno dei sistemi digestivi possono differire da quelle ambientali, la disponibilità dei metalli può essere drasticamente modificata, traducendosi in un maggior bioaccumulo. In questo modo, anche le vie di esposizione ai metalli e le preferenze ecologiche degli organismi ha un ruolo importante nella valutazione del rischio associato a metalli pesanti (De Jonge et al., 2010).

1.12.2 Potenziali componenti degli AVS nei sedimenti

La comprensione della distribuzione delle specie costituenti gli AVS è fondamentale per capire la biogeochimica dei solfuri nei sistemi naturali. L'aggiunta di HCl nelle determinazioni degli AVS permetterà il rilascio dell' H_2S dalle specie disciolte dallo zolfo nonché dai minerali metastabili del solfuro di ferro, e forse anche dalla pirite. Queste sostanze disciolte possono essere divise in due gruppi: (1) specie disciolte e suoi complessi di ferro e zolfo, e (2) clusters acquosi di solfuro di ferro, indicati comunemente come FeS_{aq} .

Le specie disciolte più importanti in termini di AVS sono le specie solforose disciolte (H_2S , HS^- , FeH^+) nonché i cluster acquosi di FeS .

I cluster FeS_{aq} sono ben noti in biochimica dato che sono costituenti attivi delle proteine dove è presente il FeS , come la ferredoxina, coinvolte nel trasferimento elettronico alla base di molti processi biochimici; questi composti costituiscono una frazione importante degli AVS delle acque e dei sedimenti di laghi, fiumi, zone umide, sedimenti estuarini, e zone idrotermali nei fondali oceanici.

Oltre al potenziale rapporto che con la mackinawite, il FeS_{aq} fornisce un mezzo per il trasporto del Fe^{2+} nei sistemi ricchi di S^{2-} . Il fissaggio finale nella pirite, nei sistemi sedimentari, richiede che Fe e S siano trasportati al sito di formazione della pirite. In molti sistemi il FeS_{aq} costituisce l'unica fase di solfuro di ferro osservabile; tuttavia il suo ruolo nella determinazione delle proprietà degli AVS è ancora poco conosciuto.

Il sequestro dello zolfo all'interno della pirite nei sedimenti costituisce la maggiore riserva nel ciclo biogeochimico globale dello zolfo, e ha conseguenti impatti sui cicli correlati del carbonio e l'ossigeno. In molti ambienti sedimentari, Rickard e Morse (2005) suggeriscono che ;

- Il contenuto di AVS non è equivalente al FeS e le fasi solide di FeS sono raramente individuabili nei sedimenti marini. Gli AVS sono un componente complesso e variabile, che non rappresenta alcun gruppo o componente in particolare dei sedimenti.
- I metodi comunemente utilizzati per l'estrazione degli AVS estraggono mackinawite e greigite ma provocano anche un rilascio dei solfuri dalla pirite.
- La solubilità del FeS e Fe_3S_4 nei sistemi da neutrali ad alcalini sono poco vincolate tra di esse, e la determinazione dello stato di saturazione delle acque interstiziali non devono essere utilizzati per supportare la presenza di minerali specifici determinanti i valori di AVS.

- La presenza di zone colorate nei sedimenti non riflette la distribuzione degli AVS.
- Gli AVS non sono sempre la frazione minore di zolfo ridotto maggiormente presente nell'interfaccia acqua-sedimento. I minerali AVS non necessariamente sono precursori della formazione della pirite.

1.12.3 Riproducibilità della metodica SEM-AVS

L'agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (EPA) e l'agenzia europea per l'ambiente (EEA) hanno raccomandato l'uso del rapporto AVS/SEM nella predizione della biodisponibilità dei metalli pesanti nei sedimenti.

Hammerschmidt e Burton (2010) hanno indicato che la determinazione degli AVS e i SEM collegati non è riproducibile tra laboratori. Questi scienziati hanno inviato campioni di sedimenti (4 in totale) a sette laboratori indipendenti e hanno ottenuto come risultato che le concentrazioni misurate sia di AVS e SEM erano altamente variabili. In effetti la determinazione degli AVS nei campioni variava tra i laboratori secondo un fattore variabile da 70 a 3500 volte, mentre i valori di SEM variavano da 17 a 60 volte; ne risultava quindi un valore del coefficiente AVS/SEM altamente incerto. Le variazioni inter-laboratorio sono state attribuite alla gamma di metodi proposti dalla stessa EPA per la determinazione del rapporto AVS/SEM: gravimetrico, colorimetrico, gas-cromatografia a fotoionizzazione, elettrochimica ione-specifica. Costituiscono alte fonti di variabilità anche l'eterogeneità del campione e l'eventuale ossidazione delle specie dello zolfo ridotto dal momento della raccolta all'analisi durante il trasporto, la conservazione e la manipolazione. Inoltre, le variazioni stagionali delle caratteristiche chimiche dei sedimenti possono determinare variazioni nei valori di AVS/SEM.

Altri studi per il confronto tra laboratori sono stati condotti da Brumbaugh et al. (1996), attraverso la determinazione degli AVS e del Ni relativo (SEM). In questo caso, i laboratori sono stati preavvisati del confronto e hanno ricevuto indicazioni per lo svolgimento delle procedure (preparazione del campione, analisi e controllo della qualità delle determinazioni). I risultati hanno dimostrato che le misurazioni degli AVS e dei SEM possono essere riproducibili tra laboratori se vengono utilizzate le stesse metodologie e applicate le stesse procedure di controllo della qualità.

L'approccio AVS/SEM è uno strumento potenzialmente utile per valutare la biodisponibilità e la tossicità associata ai metalli pesanti nei sedimenti, ma non deve essere utilizzato come linea indipendente di evidenze per valutare il rischio dovuto

alla presenza di metalli finché non venga standardizzato come metodo di laboratorio in modo da garantire la riproducibilità tra laboratori.

1.12.4 L'approccio SEM-AVS rispetto al contenuto totale di metalli nella valutazione del rischio

L'utilizzo della concentrazione totale di un metallo pesante nei sedimenti come misura della tossicità e della sua capacità di bioaccumulo non è del tutto semplice dato che, all'interno di uno stesso bacino, diversi sedimenti possono presentare livelli di biodisponibilità del tutto differenti avendo lo stesso contenuto totale di metallo. I metalli possono presentarsi in diverse forme chimiche nei sedimenti, e da queste dipende il loro comportamento.

I criteri di qualità dei metodi come SEM-AVS e la concentrazione totale di metalli (normalizzata) possono impostare le priorità per il recupero dei siti inquinati in modo completamente diversi a causa delle differenze nella variabilità spaziale delle variabili analizzate. Le variazioni spaziali anche a piccola scala sono essenziali per indirizzare la valutazione del rischio da metalli pesanti (Fang et al., 2005) hanno dimostrato che a valori quasi costanti di concentrazioni totale e di SEM i rischi associati ai metalli possono variare tra i diversi siti a causa della variazione spaziale delle condizioni ambientali come il redox e conseguentemente degli AVS. La disponibilità dei metalli in traccia mostra una eterogeneità spaziale diversa e molto più grande della concentrazione totale o normalizzata.

Quando il metodo SEM-AVS è confrontato con altri metodi analitici, sembra che sia più robusto e impegni meno tempo rispetto ad altri come quelli utilizzati per la misura diretta dell'attività degli ioni liberi (DMT, DGT, Chelex). Quindi si consiglia per il monitoraggio ordinari della qualità dei sedimenti (Griethuysen et al., 2003).

1.12.5 Teoria del equilibrio di partizione per SEM, AVS e carbonio organico

Di Toro et al. (2005) suggeriscono un approccio diverso per la predizione della tossicità nei casi in cui la sommatoria dei SEM supera il valore degli AVS, consistente nella normalizzazione del rapporto SEM-AVS dal carbonio organico $[(\sum \text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{OC}}]$, dal momento che la materia organica legata ai sedimenti può contribuire al controllo della biodisponibilità dei metalli pesanti nella fase disciolta. I sedimenti con $[(\sum \text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{OC}}]$ inferiore a 150 ($\mu\text{mol/g OC}$) sono considerati sicuri, esiste un rango di incertezza tra 150 e 3400 ($\mu\text{mol/g OC}$), mentre se il valore $[(\sum \text{SEM}-\text{AVS})/$

$f_{oc} > 3400$ ($\mu\text{mol/g OC}$) possono provocare tossicità acuta. L'uso di $[(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/f_{oc}]$ come fattore di correzione per eccesso dei SEM è interessante poiché si basa sul fondamento teorico della divisione equilibrata; inoltre riduce l'incertezza della previsione relativa alla sola differenza di SEM-AVS.

Il modello del "equilibrio di partizione" (EqP), permette la previsione della tossicità associata alla presenza di una sostanza nei sedimenti (Di Toro et al., 1991). La concentrazione (C_s) nel sedimento di una sostanza viene associata a un valore di LC50 misurato nell'acqua per un organismo esposto, nel seguente modo:

$$C_s = K_p \cdot \text{LC50}$$

dove C_s è la concentrazione LC50 nei sedimenti ($\mu\text{g/kg}$ su peso secco), K_p (L/kg) il coefficiente di partizione tra le acque interstiziali e il sedimento solido, e LC50 è il valore della concentrazione in grado di causare un 50% di mortalità ($\mu\text{g/L}$).

Nell'applicazione ai metalli che reagiscono con gli AVS e formano solfuri metallici insolubili, l'equazione si trasforma in:

$C_s = \text{AVS} + K_p \cdot \text{LC50}$; per cui la concentrazione del metallo SEM specifico si modifica a:

$$\text{SEM} = \text{AVS} + K_p \cdot \text{LC50}.$$

Nei sedimenti, la frazione di carbonio organico costituisce una fase di partizione importante per i metalli a causa della tendenza degli ioni metallici di legarsi alla materia organica. La formazione di complessi riduce la disponibilità dei SEM per gli organismi, per cui il rispettivo coefficiente di partizione (K_p) può essere espresso utilizzando il coefficiente di partizione acqua-carbone organico (K_{oc}), in combinazione col valore della frazione organica presente nel sedimento (f_{oc}).

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

quindi;

$\text{SEM} = \text{AVS} + f_{oc} \cdot K_{oc} \cdot \text{LC50}$, se K_{oc} e LC50 sono conosciuti, questa equazione può essere utilizzata nella predizione della tossicità associata a un sedimento in cui sono presenti metalli pesanti.

$$\frac{\text{SEM} - \text{AVS}}{f_{oc}} = K_{oc} \cdot \text{LC50}$$

Data la possibilità l'utilizzo della equazione anteriore riduce l'incertezza nella predizione della tossicità in grado maggiore rispetto alla sola differenza SEM-AVS.

Nella figura 1.11.a e 1.11.b vengono rappresentate le percentuali di mortalità rispetto al rapporto $\sum\text{SEM}/\text{AVS}$ e $(\sum\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{oc}}$. Le linee continue indica $\sum\text{SEM}/\text{AVS}=1$, mentre le aree di non-effetti, effetti incerti e di effetti vengono differenziate dalle linee verticali.

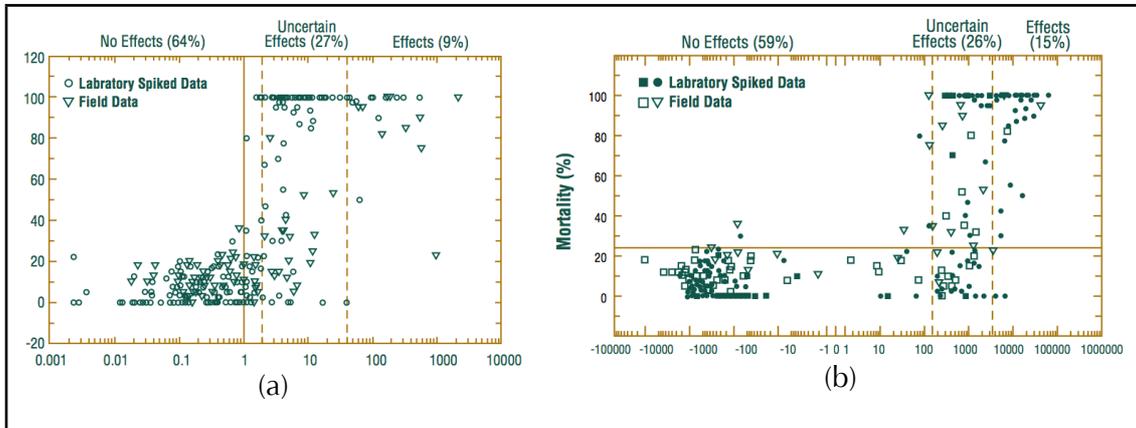


Figura 1.11 Mortalità (in %) rispetto al rapporto $\sum\text{SEM}/\text{AVS}$ (a) e $(\sum\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{oc}}$ (b) (McGrath et al., 2002).

Se $(\sum\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{oc}}$ è maggiore di $K_{\text{oc}} \cdot \text{LC50}$, allora il valore di LC50 per i sedimenti in analisi sarà superata, per cui si può predire che la tossicità dei sedimenti.

La normalizzazione col carbonio organico, mostra un intervallo di incertezza nella previsione degli effetti tra 150 e 3400 $\mu\text{mol/g}$ (McGrath et al., 2002; Di Toro et al., (2005)).

2. MATERIALI E METODI

2.1 Determinazione dei solfuri volatili (Acid Volatile Sulfides, AVS) e dei metalli estratti simultaneamente (Simultaneously Extracted Metals, SEM)

La determinazione dei solfuri acidi volatili (AVS) ed dei metalli estratti simultaneamente (SEM: Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)) è stata effettuata secondo la metodica della Environmental Protection Agency (EPA) (Allen et al., 1993), che prevede la liberazione di H₂S dal sedimento mediante acidificazione con acido cloridrico diluito a temperatura ambiente. L'H₂S che si libera viene trasportato in corrente di azoto e intrappolato in una soluzione acquosa di NaOH. Successivamente il solfuro intrappolato reagisce con N-N-dimethy-p-phenylenediamine per formare il blu di metilene che viene misurato per via spettrofotometrica. Questa tecnica consente di determinare anche basse concentrazioni di solfuro nel sedimento (circa 0,01 µmol/g).

L'apparecchiatura utilizzata, mostrata in figura 2.1, prevede l'uso di un pallone a tre vie collegato ad una via per l'ingresso del flusso di azoto (I), una colonna dotata di una rubinetta a farfalla per introdurre HCl nel pallone (II), e due trappole (III) contenenti una soluzione di NaOH per intrappolare il solfuro formatosi nel pallone. Le connessioni sono costituite da tubi di Tygon® resistenti alla corrosione. Tutto il sistema è tenuto sotto flusso costante di azoto per eliminare la presenza dell'ossigeno e quindi i fenomeni di ossidazione dei solfuri che si liberano a seguito dell'aggiunta di HCl. L'H₂S prodotto dalla reazione dell'acido con il sedimento viene trasportato nelle trappole di NaOH in corrente di N₂.

Circa 100 mL di acqua deionizzata sono stati introdotti nel pallone; il sistema è stato tenuto sotto flusso di azoto per 10 minuti. Un'aliquota esatta di sedimento congelato (circa 5 g) è stata pesata ed introdotta nel pallone ed il sistema è stato mantenuto sotto flusso di azoto per altri 10 minuti. È stato poi introdotto HCl 6 M e il sistema è stato mantenuto sotto azoto per un ora.

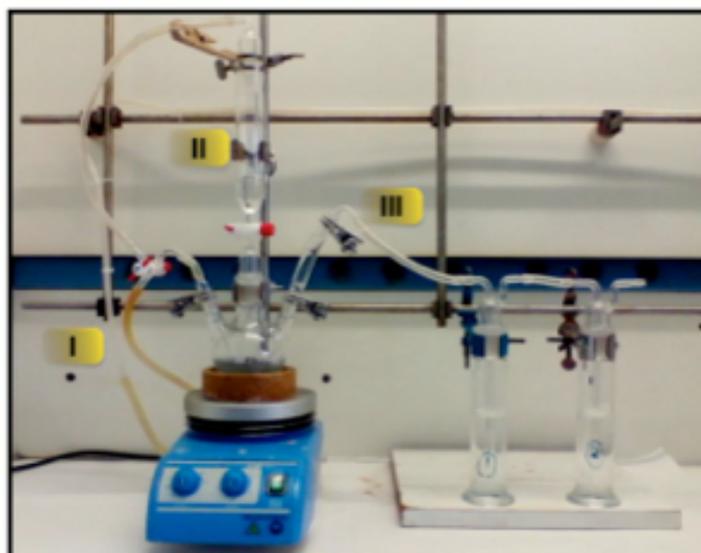


Figura 2.1 Apparecchiatura utilizzata per l'estrazione degli AVS-SEM.

I solfuri intrappolati nella soluzione di NaOH contenuta nelle bottiglie Dressler, sono stati analizzati con lo spettrofotometro (DR2010, HACH Company) previa diluizione con acido solforico e aggiunta del reagente MDR. Alla fine della reazione, il sedimento sospeso nel pallone è stato filtrato con un filtro di carta Whatman 42 e l'estratto è stato portato a volume noto con acqua deionizzata e acidificato con HNO₃ concentrato (2%). Gli estratti dei campioni sono stati conservati in frigo a 4°C fino all'analisi strumentale dei SEM. I campioni sono stati estratti in duplicato; nei casi in cui la deviazione standard percentuale relativa della concentrazione di solfuri è risultata superiore al 30%, i campioni sono stati estratti in triplicato. I dati relativi agli AVS e SEM sono espressi in μmol per grammo di peso secco del campione. La determinazione del contenuto di acqua del campione è stata effettuata mediante perdita a secco di un'aliquota di sedimento asciugata in stufa a 60°C fino a peso costante. Le misure sono state effettuate in triplicato.

2.1.1 Determinazione del contenuto di solfuri (AVS) nei sedimenti

Le curve di calibrazione sono state effettuate a basse (tra 0.0-2.5 $\mu\text{mol S}^{2-}$) o ad alte concentrazioni (range tra 0.0-20.0 $\mu\text{mol S}^{2-}$) in relazione al quantitativo di solfuro nel campione. I reagenti utilizzati sono riportati di seguito:

- soluzione A: H₂SO₄, N-N-dimethy-p-phenylenediamine oxalate;
- soluzione B: FeCl₃.6H₂O, HCl;

- Soluzione madre $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 μM
- MDR: miscela tra la soluzione A e la B;
- NaOH 0,5 M;
- Soluzione di acido solforico 1 M;
- HCl 6 M.

Per quanto riguarda la calibrazione a bassa concentrazione sono stati preparate 6 soluzioni standard (a partire dalla soluzione madre di $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) rispettivamente a 0,00, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 e 2,50 μmol di S^{2-} . A queste sono stati addizionati 10 ml di MDR prima di portare a volume con acqua deionizzata. Dopo 30 minuti è stata misurata l'assorbanza a 670nm. La soluzione standard di solfuro è stata preparata fresca ogni giorno ed è stata standardizzata mediante titolazione con tiosolfato di sodio.

Nella calibrazione ad alte concentrazioni (figura 2.2) si utilizzano degli standard rispettivamente a 0,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 μmol di S^{2-} preparati anch'essi a partire dalla soluzione madre. Sono stati aggiunti 10 mL di MDR e si è portato a volume con acqua deionizzata. Dopo 30 minuti le soluzioni standard sono state diluite 10 volte con H_2SO_4 1 M ed è stata misurata la relativa assorbanza.

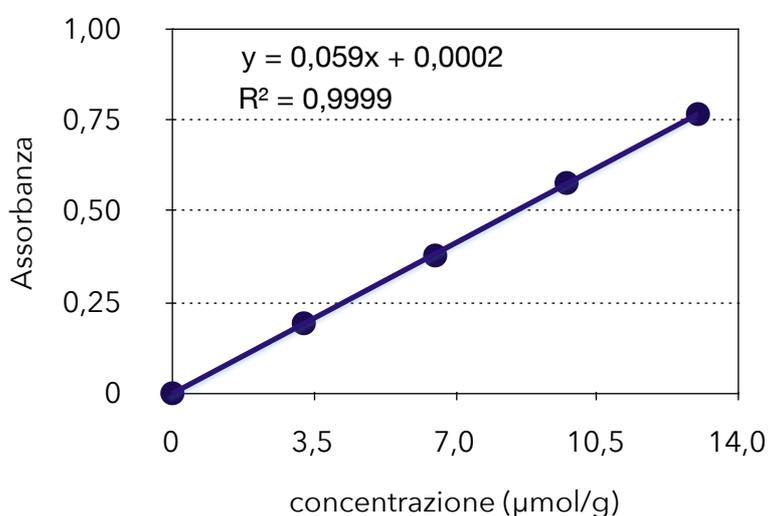


Figura 2.2 Esempio di curva di calibrazione per la determinazione degli AVS.

La concentrazione dei solfuri (AVS) nei campioni di sedimento è stata determinata mediante la formula sottostante:

$$\text{AVS } (\mu\text{mol/g}) = \frac{(mA - b) \cdot cD}{10 \cdot a \cdot mS}$$

con:

- mA: media assorbanza misurata sulla soluzione trappola
- b: valore b ottenuto con la curva di calibrazione
- cD: fattore di diluizione della soluzione trappola nel caso fosse stato necessaria la diluizione per la lettura nello strumento.
- 10: fattore di trasformazione della molarità (μM) in quantità di sostanza (μmol)
- mS: media del peso secco ottenuto secondo procedura descritta nel punto 2.2.

2.1.2 Determinazione dei metalli simultaneamente estratti (SEM)

L'estratto del sedimento ottenuto come indicato precedentemente è stato analizzato con l'obiettivo di determinare il contenuto dei SEM (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) mediante spettrometro di emissione atomica (Perkin Elmer Optima 3200 XL). Insieme allo Zn è stato analizzato il Fe, in assorbimento atomico in fiamma, mentre Cd, Pb, Cu e Ni sono stati determinati mediante l'utilizzo di un fornello a grafite (AAS-GF, Perkin Elmer 100). Per ciascun metallo, prima di effettuare l'analisi dei campioni, sono state definite le lunghezze d'onda per la lettura e realizzate le calibrazioni necessarie.

Le calibrazioni giornaliere sono state effettuate misurando l'intensità di emissione di un set di soluzioni di riferimento con concentrazioni note (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20 ppm), preparato utilizzando una soluzione multielemento certificata (MERK, ICP-Multi-element solutione IV), e condizionata nello stesso modo dei campioni di estratto. La lettura delle soluzioni standard ottenute ha permesso la costruzione delle curve di calibrazione specifiche di ciascun metallo, e successivamente, con l'interpolazione dell'intensità del segnale relativa al metallo determinato con la curva, hanno permesso la determinazione della concentrazione di ciascun metallo. I limiti di rivelabilità (LDR) ed i limiti di quantificazione (LOQ) dello strumento, per i metalli analizzati nel presente lavoro di tesi vengono riportati nella tabella 2.1:

Tabella 2.1: Limiti di rivelabilità (LDR) e di quantificazione (LOQ) dello spettrometro Perkin Elmer Optima 3200 XL.

	DL (mg/l)	QL (mg/l)
Cd	0,0006	-
Cu	0,002	0,02
Zn	0,01	0,1

Fe	0,01	0,1
Pb	0,008	0,08
Ni	0,01	0,1

Il controllo di qualità della metodica impiegata per la determinazione dei solfuri e dei SEM (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), è stato effettuato mediante analisi ripetute di due campioni di sedimento a diverso contenuto di solfuro, appartenenti alla Pialassa Baiona e alla Pialassa dei Piomboni (Tabella 2.2).

I risultati ottenuti, riportati nella tabella 2.2 hanno restituito un coefficiente di variabilità (CV) di ~20% per l'analisi dei solfuri (AVS), in linea con i risultati ottenuti in altri studi (Hammerschmid e Burton, 2010). Relativamente alle analisi dei SEM (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), i coefficienti di variabilità sono risultati mediamente inferiori al 10% per Fe e Cu, e al 20% per gli altri metalli ad eccezione del Pb.

Tabella 2.2 Concentrazioni di AVS e SEM (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) misurate in due campioni con diverse concentrazioni di solfuro, riferite al peso secco. Analisi effettuati in (n=4) repliche.

	Sedimento Pialassa dei Piomboni			Sedimento Pialassa Baiona		
	Media	D.S.	C.V.	Media	D.S.	C.V.
AVS [$\mu\text{mol/g}$]	1,7	0,3	18	4,6	1,2	26
Fe-SEM [$\mu\text{mol/g}$]	69,6	2,8	4	66,1	7,0	11
Cd-SEM [nmol/g]	1,1	0,1	12	1,4	0,2	17
Cu-SEM [$\mu\text{mol/g}$]	0,1	0,0	5	0,0	0,0	32
Ni-SEM [$\mu\text{mol/g}$]	0,1	0,0	14	0,1	0,0	1
Pb-SEM [$\mu\text{mol/g}$]	0,1	0,0	26	0,0	0,0	12
Zn-SEM [$\mu\text{mol/g}$]	0,3	0,1	35	1,0	0,1	14
SEM [$\mu\text{mol/g}$]	0,5	0,1	19	1,1	0,1	12

2.2 Determinazione del carbonio organico e dell'azoto totale

La metodica analitica per la determinazione del carbonio e dell'azoto in campioni solidi consiste nell'ossidazione ad elevata temperatura dei composti organici ed azotati, per flash-combustion, con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi; successivamente i gas prodotti

vengono fatti passare, in corrente di elio, su opportuni catalizzatori per completare il processo di ossidazione ed in seguito su strato di rame, con l'obiettivo di ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare. I gas ottenuti vengono rilevati da un detector a conducibilità termica. Il contenuto di carbonio organico (OC) e azoto totale (TN) sono state effettuate con un analizzatore elementare (CHN FISON S NA2000) dotato di interfaccia CONFLO tra CHN e spettrometro di massa.

Prima dell'analisi del contenuto di carbonio e azoto, i campioni di sedimento, sono stati essiccati in stufa a 60°C per 8 ore, polverizzati mediante un mortaio in ceramica e setacciati a 63 µm.

Inizialmente i campioni vengono pesati con una microbilancia (sensibilità 1 µg) direttamente in capsule di stagno o argento (Ø 5 mm, h 9 mm) e successivamente richiusi e compressi. In relazione al contenuto di carbonio atteso si pesano circa 10 mg di campione solido. Al campione da analizzare vengono aggiunte lentamente aliquote di HCl 1,5M e lasciate asciugare in stufa a 60°C; l'operazione si ripete finché non scompare l'effervescenza. L'essiccamento permette l'evaporazione dell'acido residuo (Nieuwenhuize et al., 1994; Kennedy et al., 2005). Queste operazioni permettono la rimozione del carbonato eventualmente presente nel campione. Per la determinazione dell'azoto non è necessario alcun trattamento preliminare, dato che comunemente in ambiente marino non vi sono minerali di azoto che possano interferire con l'analisi (Karl et al., 1991).

L'analisi strumentale prevede che il campione venga introdotto in un reattore di ossidazione, dove avviene la combustione a flash: 1000-1050 °C, in presenza di ossigeno e catalizzatore (Cr₂O₃); in questo modo il carbonio organico si trasforma in CO₂ e l'azoto in NO_x. L'ossidazione del metallo costituente le capsule consente che la combustione raggiunga temperature fino a 1600-1800 °C. Successivamente, la miscela gassosa viene fatta passare (1) attraverso una colonna di riduzione in rame ridotto, a una temperatura di 600-650 °C, con l'obiettivo di ridurre la miscela di NO_x in N₂ e di assorbire l'ossigeno in eccesso e (2) attraverso una trappola per la riduzione dell'acqua (Mg(ClO₄)₂) e dell'eventuale CO₂ (75 % in Ca(OH)₂). I gas arrivano quindi nella colonna gascromatografica (Poropack, 4 m) mantenuta a 40°C per separare i picchi di N₂ e CO₂. I due gas vengono quindi rilevati dallo spettrometro di massa che è in grado di determinare la quantità totale di azoto e carbonio nel campione.

La lettura nello spettrofotometro inizia col pick center sulla massa relativa all'azoto. Il CONFLO inietta l'N₂ precedentemente misurato e riferito allo standard

internazionale air-N₂. In seguito si attiva l'analizzatore CHN ed un campione viene introdotto nella colonna di combustione. Dopo un certo periodo (tempo di ritenzione dello strumento) si raggiunge il picco relativo all'N₂. A questo punto si procede con l'analisi del carbonio; e dato che nella sostanza organica la concentrazione di carbonio è 10 volte superiore a quella di azoto, si prevede la diluizione del segnale della CO₂ mediante iniezione di He dal CONFLO. Raggiunto il picco della CO₂ del campione, l'analisi si conclude con l'iniezione di CO₂ usata come gas di riferimento, precedentemente misurata e riferita allo standard internazionale V-PDB.

I dati ottenuti dall'analisi spettrometrica vengono corretti per la porzione di segnale non relativa propriamente al campione: impurità dell'elio, effetto memoria dello strumento, bianchi strumentali, ecc.

Le iniezioni di gas di riferimento permettono il monitoraggio della risposta strumentale ma non danno alcuna informazione sul funzionamento dello spettrometro di massa e sulla resa del condizionamento del campione; pertanto è necessario l'utilizzo di campioni di riferimento di laboratorio, che vengono analizzati assieme ai campioni, e permettono il monitoraggio di tutta la determinazione (Werner e Brand, 2001). Il controllo di qualità dei dati analitici viene costantemente monitorato attraverso l'utilizzo di sedimenti di riferimento certificati per il contenuto di OC e TN del National Research Council (NIST, Canada).

2.3 Descrizione dell'area di studio

La Pialassa Piomboni è l'unica in destra al Candiano, e presenta la configurazione riportata nella figura 2.3. A nord confina con il canale Candiano e l'annessa zona industriale, ad est con la pineta comunale di Piombone, a sud con terreni parzialmente coltivati ed a ovest con la zona industriale del porto (figura 2.3)

La Pialassa Piomboni occupa una superficie di circa 310 ha. Vi è un unico canale navigabile, che dalla confluenza col Candiano percorre tutto il lato Ovest del bacino fino alla zona San Vitale; questo canale presenta una profondità di circa 7m. La zona sud terminale della Pialassa si allarga sino a formare un'area con bassi fondali abbastanza ampia, dove la profondità oscilla tra 40 e 100 cm. Nella parte orientale e meridionale la laguna presenta un canale sublagunare, e sulla sua sponda a terra si presentano numerosi manufatti per la pesca ricreativa.



Figura 2.3 Foto satellitare della Pialassa Piomboni (fonte Google Earth).

La conformazione regolare della laguna è dovuta all'intervento umano, particolarmente evidente nella sponda parallela al Candiano e nelle zone adiacenti all'ingresso del canale nella laguna, mirato allo sfruttamento per attività portuarie ed industriali. In queste zone si sviluppano attività di trasporto merce (Italterminal, Colacem, Nadep Ovest, Soco, Nadep, Eni&Agip), di costruzione e riparazioni meccaniche (NaviRavenna, Rossetti Marino, Saipem, Nautical yards), di trasporto e trattamento rifiuti (Secomar, Ambiente Mare).

Nel flusso idrico della Pialassa dei Piomboni, dal punto di vista quantitativo, sono da considerare il volume d'acqua portato dalle maree e gli apporti di acqua dolce immessi dagli impianti idrovori di sollevamento meccanico presenti nella parte meridionale. Gli impianti idrovori, Idrovora San Vitale, a sud, e Idrovora SAPIR, nella parte finale del canale di navigazione, permettono lo scolo delle acque dalle aree adiacenti, caratterizzate da un'altitudine inferiore a 1-3 metri sul livello del mare. La prima immette acque, ricche di nutrienti ed ammoniaca, derivanti da insufficiente depurazione. L'idrovora San Vitale risente delle variazioni di qualità delle emissioni del depuratore civile di Marina di Ravenna che, se pure quasi sempre conformi alle norme, comportano comunque un carico estivo di sostanze nutrienti di tutto rispetto.

La valenza naturalistica della Pialassa dei Piomboni, insieme alla pineta litoranea localizzata tra la Pialassa ed il mare nonché il tratto di litorale con lembi relitti di dune attive, la spiaggia ed il mare antistante per un tratto di circa 250 metri, conformando un'area totale di 465ha, sono stati riconosciuti con la designazione di Zona di Protezione Speciale (Z.P.S.) e Sito di Interesse Comunitario con la denominazione

SIC-ZPS IT4070006 "Pialassa dei Piomboni, Pineta di Punta Marina" e viene vincolata al Parco Regionale del Delta del Po.

2.4. Descrizione del campionamento

Il campionamento è stato effettuato nei mesi di novembre-dicembre 2012, dalla società MedIngegneria, esclusivamente nella porzione della Pialassa dei Piomboni che ricade all'interno del sito SIC-ZPS (IT4070006). Detta zona è stata suddivisa in 100 quadranti (140 x 140 m, figura 2.4) determinati mediante GPS, in grado di coprire la superficie dell'area interessata allo studio. Al centro di ogni uno di detti quadranti sono stati prelevati i campioni di sedimento, ad una profondità tra 0 e 50 cm. Nel momento del campionamento sono stati misurati il pH, il potenziale redox, la conduttività elettrica e la salinità, e successivamente introdotti in contenitore di vetro per la conservazione a 4°C. Una volta in laboratorio, i campioni sono stati congelati in buste di plastica sigillate.

Per la realizzazione di questo lavoro di tesi, sono stati considerati soltanto i campioni nominati con numero dispari completi di misurazioni in luogo (pH, redox, ossigeno disciolto, temperatura e salinità). La localizzazione di tutti i campioni di sedimenti prelevati si mostra nella figura 2.4.

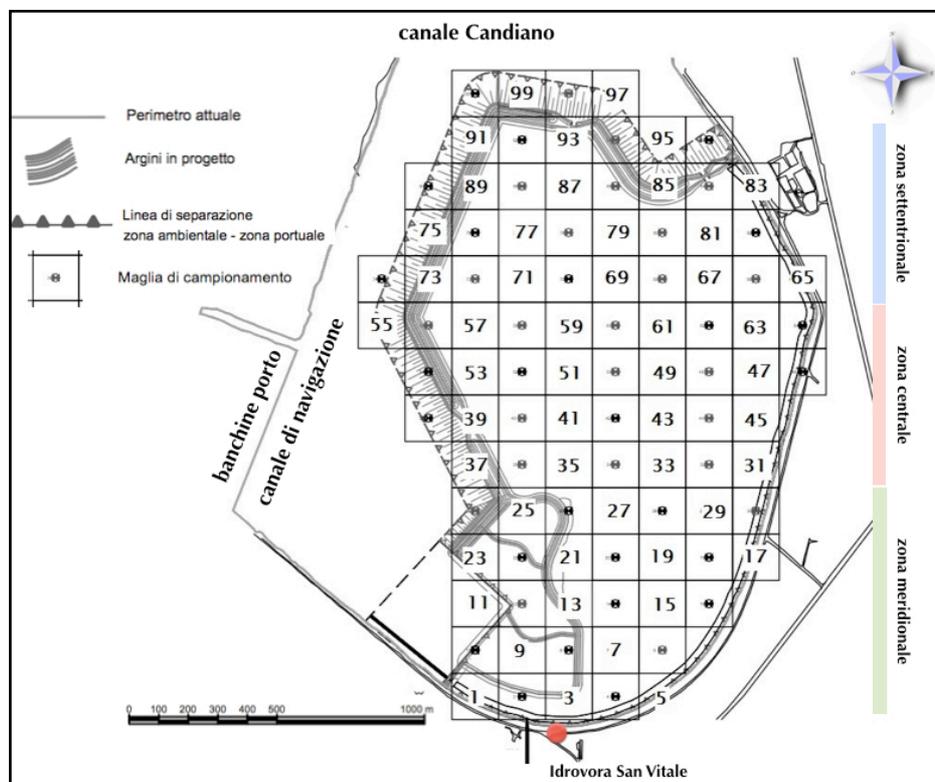


Figura 2.4 Localizzazione dei campioni di sedimenti prelevati nella Pialassa dei Piomboni.

3. ANALISI DEI RISULTATI E DISCUSSIONE

In seguito vengono analizzati i risultati delle misure effettuate sul campo ed in laboratorio per i campionati prelevati nella Pialassa dei Piomboni.

3.1. Parametri chimico-fisici

La tabella 3.1 riassume i principali dati chimico-fisici ottenuti per i campioni di acque e sedimenti appartenenti alla Pialassa dei Piomboni oggetti del presente studio.

Tabella 3.1 Dati chimico-fisici delle acque e dei sedimenti provenienti dalla Pialassa dei Piomboni. Si evidenziano la media, la deviazione standard, minimo e massimo e 50°, 75° e 95° percentile relativi ai 23 punti di campionamento analizzati

Parametro	Unità	Range		Statistica dei dati					
		Min	Max	Media	SD	50th	75th	95th	
pH acque	pH	--	7,80	10,8	8,91	0,71	8,68	9,36	10,23
pH sedimento	pH	--	7,69	9,91	8,81	0,42	8,72	9,02	9,57
Temperatura acque	T	°C	3,71	13,4	10,58	2,88	11,73	12,50	13,04
Temperatura sedimento	T	°C	9,75	13,4	10,52	0,90	12,11	12,62	13,03
Salinità acque	S	‰	11,94	32,2	25,65	6,16	27,78	28,94	31,86
Salinità sedimenti	S	‰	0,0	2,03	0,81	0,39	0,77	0,96	1,50
Ossigeno disciolto acque	OD	µM	137	575	304	78	308	351	426
Potenziale di ossido-riduzione nelle acque	ORP	mV	-146	79,4	35,4	36,2	-32,4	-16,5	23,7
Ossigeno disciolto sedimenti	OD	µM	259	372	312	24	316	328	348
Potenziale di ossido-riduzione nei sedimenti	ORP	mV	-248	23,8	-113,4	58,4	-107,1	-68,1	-20,5
Carbonio organico	OC	%	0,6	3,6	2,2	0,9	2,02	2,96	3,5
Azoto totale	TN	%	0,09	0,59	5,5	1,1	5,64	6,35	7,2

I valori di **pH** e di temperatura misurati nelle acque e nei sedimenti della Pialassa dei Piomboni sono riportati nelle figure 3.1 e 3.2.

Il pH misurato nelle acque (figura 3.1) varia tra 7,80 e 10,83, con valori che tendenzialmente aumentano verso la parte settentrionale della laguna, in

corrispondenza dell'ingresso delle acque di origine marina. Nella parte meridionale i valori di pH si mantengono compresi tra 7,8 e 10,2.

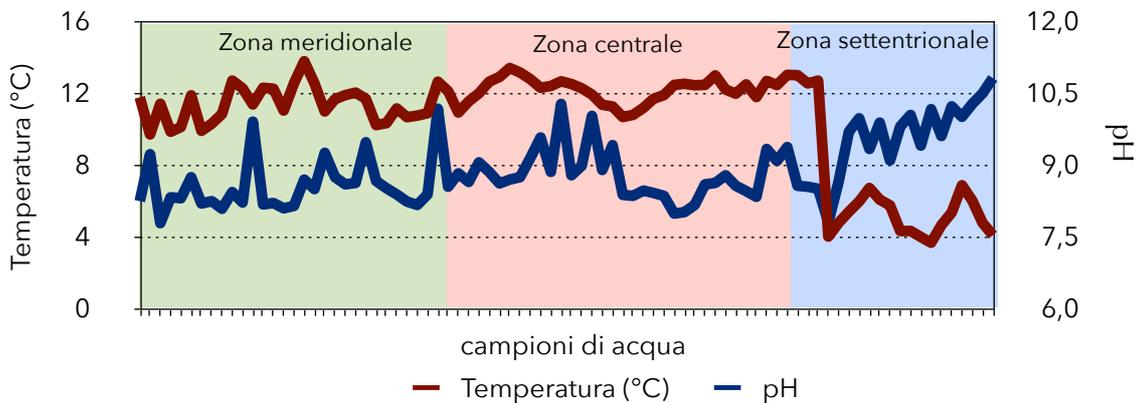


Figura 3.1 Valori di pH e temperatura misurati nelle acque della Pialassa dei Piomboni.

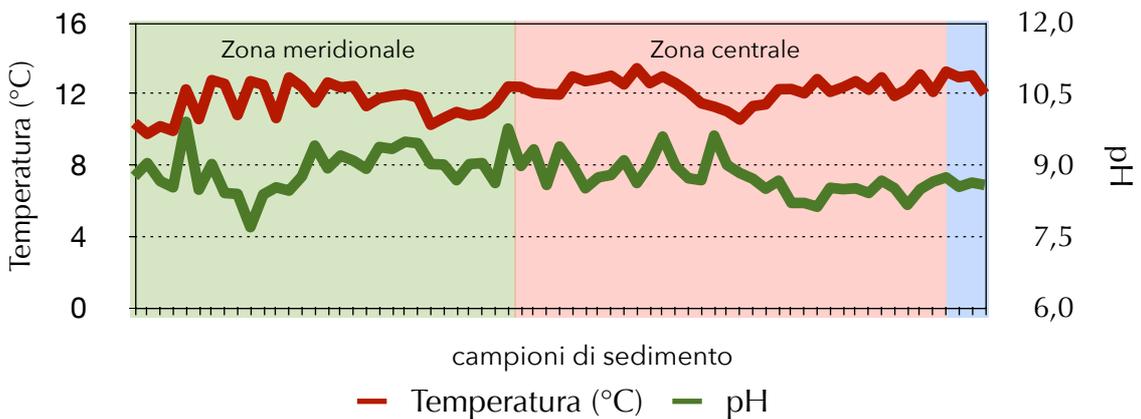


Figura 3.2 Valori di pH e temperatura misurati nei sedimenti della Pialassa dei Piomboni.

La figura 3.2. mostra i valori di pH e di temperatura misurati nei sedimenti durante il periodo di campionamento. Il valore di pH varia tra 7,69 e 9,91; a differenza del pH misurato nelle acque, quello per i sedimenti non mostra una tendenza chiara del comportamento dei valori.

Per motivi sconosciuti non è stato possibile misurare i valori di pH e di temperatura per tutti i punti prescelti, a differenza delle acque, per cui risulta impossibile conoscere il comportamento del valore del pH ed altri parametri nella zona settentrionale della Pialassa.

I valori di **salinità misurati nelle acque e nei sedimenti** della Pialassa dei Piomboni sono riportati nella figura 3.3. I valori di salinità dell'acqua nei punti di campionamento oscillano tra 11,94 e 32,15 ‰, con un valore medio di 25,65 ‰. I punti di massima salinità si localizzano maggiormente nella parte ovest della zona di studio, nelle vicinanze del canale di navigazione che bordeggia la laguna e nella zona settentrionale, per cui potrebbero essere più esposti ai continui effetti delle maree e dello scambio delle acque. Dall'altra parte, il punto dove si registra il valore minimo di salinità si trova nelle immediate vicinanze dell'immissione in laguna dello scarico dell'Idrovora San Vitale, per cui la salinità misurata in esso potrebbe risentire notevolmente dalle acque dolci versate.

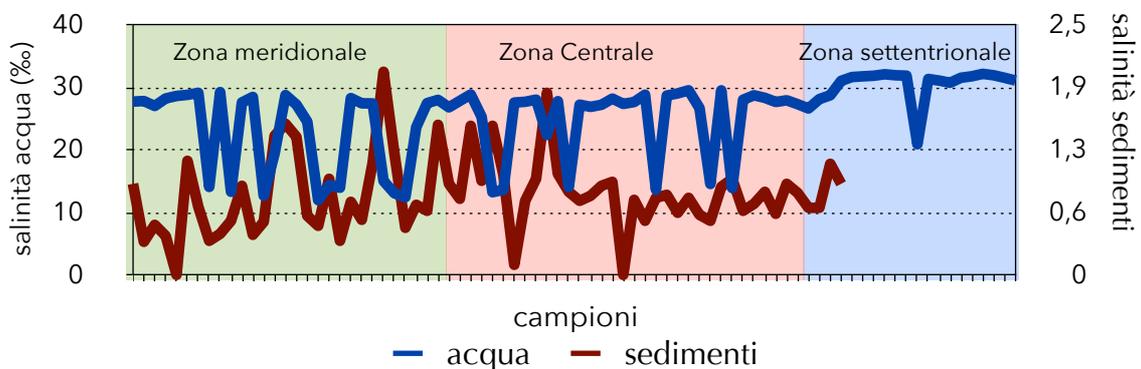


Figura 3.3 Valori di salinità misurati nelle acque (in blu) e nei sedimenti (in rosso).

Per i sedimenti, i valori di salinità misurati, nei diversi punti di campionamento, risultano notevolmente inferiori rispetto a quelli misurati nelle acque. Essi oscillano tra 0,0 e 1,82 ‰, con un valore medio di 0,86 ‰. Come per le acque, i valori maggiori di salinità si riscontrano nella zona lungo il canale di navigazione e nella parte settentrionale della laguna, più in prossimità al canale Candiano.

I valori di **concentrazione di ossigeno disciolto nelle acque** della Pialassa dei Piomboni variano tra 137 e 575 μM . Tali valori, per il periodo di campionamento oggetto di questo lavoro (19 novembre - 17 dicembre, 2012) non evidenziano fenomeni di ipossia delle acque (figura 3.4); infatti, secondo Meire et al. (2013), il valore di riferimento, universalmente utilizzato come soglia per la definizione delle condizioni di ipossia nelle zone costiere, è di 63 μM . I valori del **potenziale di ossidazione (redox)**, nei punti analizzati, si trovano nell'intervallo tra - 146,4 e 79,4 mV, con un valore medio di - 35,4 mV.

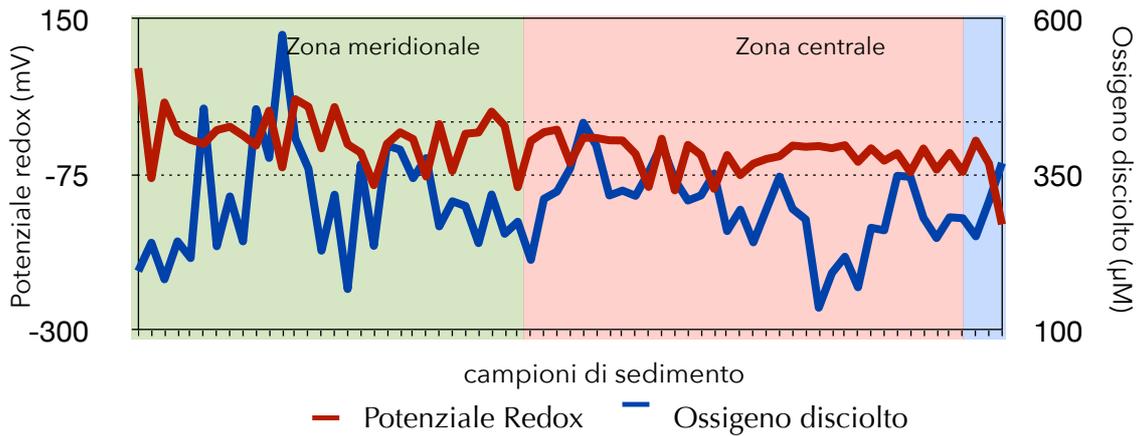


Figura 3.4 Potenziale redox (ORP, mV) e concentrazione di ossigeno disciolto (μM) misurati nell'acqua nei diversi siti di campionamento studiati nella Pialassa dei Piomboni.

La figura 3.5 mostra la **concentrazione di ossigeno disciolto e di potenziale redox misurati nei campioni di sedimenti**. Il valore di ossigeno disciolto varia da un minimo di $259 \mu\text{M}$ a un massimo di $372 \mu\text{M}$; rispetto alla parte centrale, nella parte meridionale della laguna si riscontrano i sedimenti con maggior concentrazione di ossigeno ($> 75^\circ$ percentile).

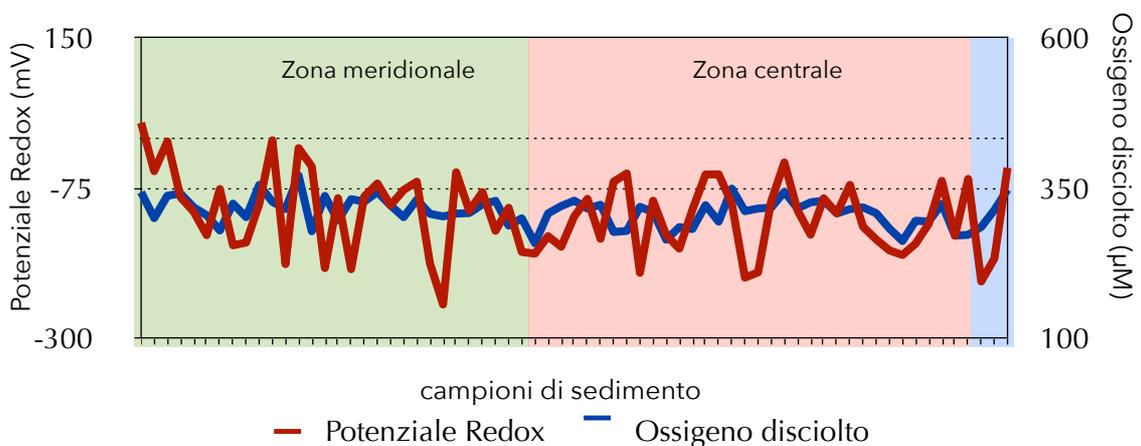


Figura 3.5 Potenziale redox (ORP, mV) e concentrazione di ossigeno disciolto (μM) misurati nei sedimenti nei diversi siti di campionamento studiati nella Pialassa dei Piomboni.

Rispetto alle acque, i valori misurati di potenziale redox nei sedimenti sono sostanzialmente inferiori. Il valore di potenziale redox varia da $-248,2 \text{ mV}$ fino ad un massimo di $23,8 \text{ mV}$. I valori maggiori di redox si concentrano nella parte meridionale della laguna mentre la zona centro-settentrionale registra i valori più negativi.

Il **contenuto di carbonio organico (OC) nei sedimenti** analizzati varia nell'intervallo 0,58 - 3,6 %, con un valore medio di $2,21 \pm 0,91$ % (figura 3.6.). I campioni con minor contenuto di OC sono quelli prelevati nelle zone adiacenti al canale di navigazione (figura 2.4); quelli con maggiore contenuto si localizzano invece nella parte centro-orientale della laguna. Fa eccezione il campione localizzato nelle vicinanze dell'immissione in laguna dell'Idrovora San Vitale (codificato con il numero 1) che presenta un contenuto di OC pari a 3,19 %.

Il **contenuto di azoto totale (TN) nei sedimenti** della Pialassa dei Piomboni presenta valori che variano nell'intervallo 0,09 - 0,59%, con un valore medio di $0,34 \pm 0,15$ % (tabella 3.1, figura 3.6). Le variabili OC e TN presentano una relazione lineare altamente significativa ($r = 0,978$, $p < 0,001$), per cui possiamo ipotizzare che una frazione consistente dell'azoto presente nei sedimenti sia di origine organica.

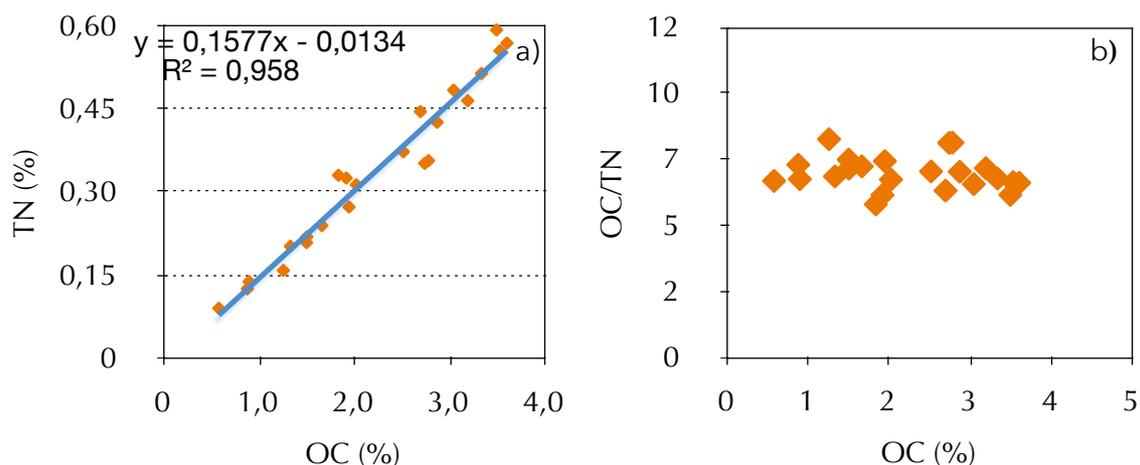


Figura 3.6 (a) Contenuto di carbonio organico (OC) e di azoto totale (TN) nei sedimenti campionati nella Pialassa dei Piomboni; (b) contenuto di carbonio organico (OC) e rapporto molare OC/TN.

I valori del rapporto OC/TN oscillano tra un minimo di 5,6 e un massimo di 7,9. I sedimenti in cui il rapporto raggiunge il suo massimo valore si riscontrano nella zona sud-est e nella zona centrale della laguna (figura 3.6 b). In linea generale, i valori sono abbastanza uniformi in tutta l'area ($6,7 \pm 0,61$).

Per la Pialassa dei Piomboni vengono riportati, per sedimenti superficiali campionati nella zona nord-ovest della laguna, contenuti di carbonio organico e di azoto totale tra 1,4 e 1,6% e tra 0,20 e 0,24% rispettivamente (Righi et al., 2001). Per piante

vascolari e detriti di origine terrestri Goñi et al., (2006) indicano un rapporto OC/TN che varia tra 12 e 200, mentre batteri e alghe tipicamente presentano un rapporto più basso, compreso tra 4 e 6 e minore di 10, rispettivamente (Mayers, 1994). Per la Pialassa Baiona si riporta un valore medio di OC/TN per il periodo invernale di ~9 (Guerra et al., 2013). Il rapporto OC/TN dei sedimenti campionati nella Pialassa dei Piomboni è confrontabile con quello del fitoplancton di origine marina, piuttosto che con quello delle piante d'origine terrestre (circa 6 - 10 e > 20, rispettivamente; Mayers, 1994); per cui si può ipotizzare che il carbonio organico presente sia predominantemente d'origine marina piuttosto che d'origine terrestre.

3.2 Solfuri acidi volatili (AVS) e ferro simultaneamente estratto (Fe-SEM) nei campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni

La tabella 3.2 riassume i principali risultati analitici, relativi al contenuto di AVS e SEM, ottenuti per i 23 campioni di sedimento appartenenti alla Pialassa dei Piomboni oggetto del presente studio.

Tabella 3.2 Risultati ottenuti dalle analisi chimiche dei sedimenti provenienti dalla Pialassa dei Piomboni. Si evidenziano la media, la deviazione standard, minimo e massimo e 50°, 75° e 95° percentile relativi ai 23 punti di campionamento analizzati

	Parametro	Unità	Range		Statistica dei dati				
			Min	Max	Media	SD	50th	75th	95th
Solfuri	AVS	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,7	8,8	5,4	2,4	5,6	7,6	8,5
Metalli	Ferro (Fe)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	69,6	375	188	87,7	164	202	374
	Cadmio (Cd)	nmol g^{-1}	1,1	4,0	2,6	0,9	2,4	3,3	4,0
	Rame (Cu)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,02	1,42	0,28	0,38	0,13	0,31	1,33
	Piombo (Pb)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,04	0,15	0,09	0,03	0,08	0,11	0,13
	Nichel (Ni)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,07	0,29	0,18	0,05	0,17	0,20	0,26
	Zinco (Zn)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,2	6,1	1,9	1,5	1,5	2,7	4,2
	ΣSEM	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,4	6,6	2,4	1,7	1,9	3,5	5,3
	$\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,09	1,49	0,50	0,38	0,35	0,53	1,39
	$\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	-6,7	2,0	-3,0	2,4	-3,5	-1,7	1,6
$(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{oc}}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	-893,1	70,9	-168,9	194,2	-136,6	-90,6	55,7	

I valori di **concentrazione dei solfuri acidi volatili (AVS)**, potenzialmente biodisponibili, nei sedimenti campionati della Pialassa dei Piomboni variano in un range tra 0,7 e 8,8 $\mu\text{mol/g}$ (Tabella 3.2). Ad eccezione del campione col valore

di massima concentrazione, individuato nell'immediate vicinanze dell'emissione in laguna dell'Idrovora di San Vitale; i campioni di sedimento con concentrazione superiore al 75° percentile (7,6 - 8,8 $\mu\text{mol/g}$) si localizzano nella parte centro-orientale della laguna, in una zona poco influenzata dall'effetto del canale di navigazione portuale e dai ricambi di acqua col canale Candiano (figura 3.8).

Per il periodo compreso tra l'autunno del 2010 e l'estate del 2011, l'Agenzia per la protezione dell'Ambiente della Emilia-Romagna (ARPA, 2013) ha misurato valori di concentrazione di AVS che variano tra 1,9 e 77 $\mu\text{mol/g}$, con una media di 42,6 $\mu\text{mol/g}$, nella Pialassa Baiona.

I risultati ottenuti per gli AVS in questo lavoro di tesi, sono più confrontabili con quelli ottenuti per la Pialassa Baiona da Borgognoni (2011) che riporta un intervallo di concentrazione degli AVS tra 1,4 e 9,2 $\mu\text{mol/g}$.

Per la Sacca di Goro, una laguna costiera eutrofica localizzata nel delta del fiume Po, sono stati misurati valori di AVS più elevati, compresi nell'intervallo $16,8 \pm 2,0$ $\mu\text{mol/g}$ (Azzoni et al., 2005). Per sedimenti superficiali studiati nell'estuario del fiume Pearl, il terzo fiume più lungo della Cina il cui estuario si caratterizza per forti interazioni tra le acque dolci e marine, vengono riportati concentrazioni di AVS tra 0,01 e 3,89 $\mu\text{mol/g}$ (Fang et al., 2005).

Il contenuto di AVS all'interno della Pialassa dei Piomboni non ha mostrato valori particolarmente elevati, probabilmente motivato dal fatto che il campionamento dei sedimenti è avvenuto in periodo invernale. Diversi autori hanno riportato valori di AVS più bassi nel periodo invernale, caratterizzati da basse temperature, rispetto a quelli misurati nel periodo estivo in lagune costiere (Ankley et al., 1996); Azzoni et al., (2005)).

I valori di **concentrazione di Fe-SEM**, determinati negli estratti acidi ottenuti dal trattamento dei sedimenti della Pialassa dei Piomboni con HCl 6M, variano nell'intervallo tra 69,6 e 375 $\mu\text{mol/g}$ (tabella 3.2, figura 3.7). I valori di concentrazioni superiori al 75° percentile (202 $\mu\text{mol/g}$) sono stati misurati nei sedimenti prelevati nella zona meridionale della laguna, lungo il canale laterale ad est; questi valori di Fe-SEM risultano associati a contenuti di AVS nel range da 3,57 a 8,76 $\mu\text{mol/g}$.

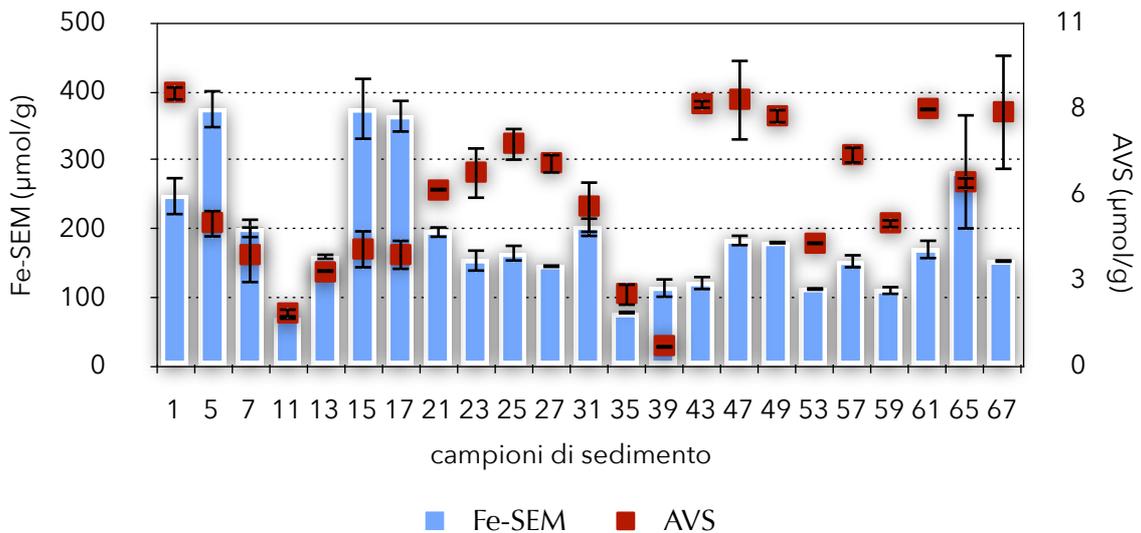


Figura 3.7 Comportamento delle concentrazioni di Fe-SEM (nmol/g) e AVS (µmol/g) nei campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

Nei sedimenti marini, il ferro può presentarsi in diverse forme, tra cui minerali (anfibioli, pirosseni, granati, olivine, miche), ossido di ferro e solfuri di ferro. Dato che l'estrazione dai sedimenti campionati degli AVS ed i metalli analizzati viene effettuata mediante trattamento con HCl 6M, il valore risultante nella determinazione del Fe-SEM non riflette il contenuto di ferro esclusivamente legato ai solfuri volatili. In effetti, il contenuto di Fe-SEM risulta stechiometricamente superiore a quello degli AVS.

Valutando il rapporto tra la concentrazione di AVS e Fe-SEM (AVS/Fe-SEM) per i campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni e applicando la tabella suggerita dall'ARPA (tabella 3.3), possiamo ipotizzare che durante la campagna di campionamento (novembre-dicembre 2012) non si sono verificati fenomeni di anossia nelle zone della laguna analizzate in questo lavoro di tesi. In effetti il valore del rapporto AVS/Fe-SEM rimane inferiore a 0,07 (media $0,03 \pm 0,02$; range: 0,01 - 0,07).

I fenomeni di ipossia, o anossia, nella Pialassa dei Piomboni sono però frequenti nel periodo estivo, con valori di ossigeno disciolto misurati nelle acque che risultano inferiori a 2 mg/L. (ARPA, 2013).

Tabella 3.3: Valutazione del rischio di anossia sulla base del rapporto AVS/L-Fe. (ARPA, 2013).

Ferro labile ($\mu\text{mol/g}$)		> 100	< 100
AVS/L-Fe	Ossigeno presente, ipossia epissodica	< 0,25	<0,25
	Ipossia frequente, anossia episodica	0,25 - 0,50	0,25 - 0,75
	Anossia da frequente a persistente	> 0,50	> 0,75

3.3 Metalli simultaneamente estratti (Cd, Cu, Pb, Ni, Zn) nei campioni di sedimento della Pialassa dei Piomboni

I valori di concentrazione di **Cd-SEM** (1,1 - 4,0 nmol/g) risultano di circa 2 ordini di grandezza inferiori ai valori di concentrazione degli altri metalli SEM analizzati nei sedimenti della Pialassa dei Piomboni (Cu, Ni, Pb e Zn) (tabella 3.2). Quelli superiori al 75° percentile (3,3 nmol/g, Tabella 3.1) sono stati misurati nei campioni di sedimento prelevati dalla zona est e in due campioni prelevati nell'area meridionale della laguna (4,0 e 3,4 nmol/g, nei campioni 1 e 5) e risultano associati a valori di concentrazione di AVS che variano da 3,6 a 8,8 $\mu\text{mol/g}$ (figura 3.8).

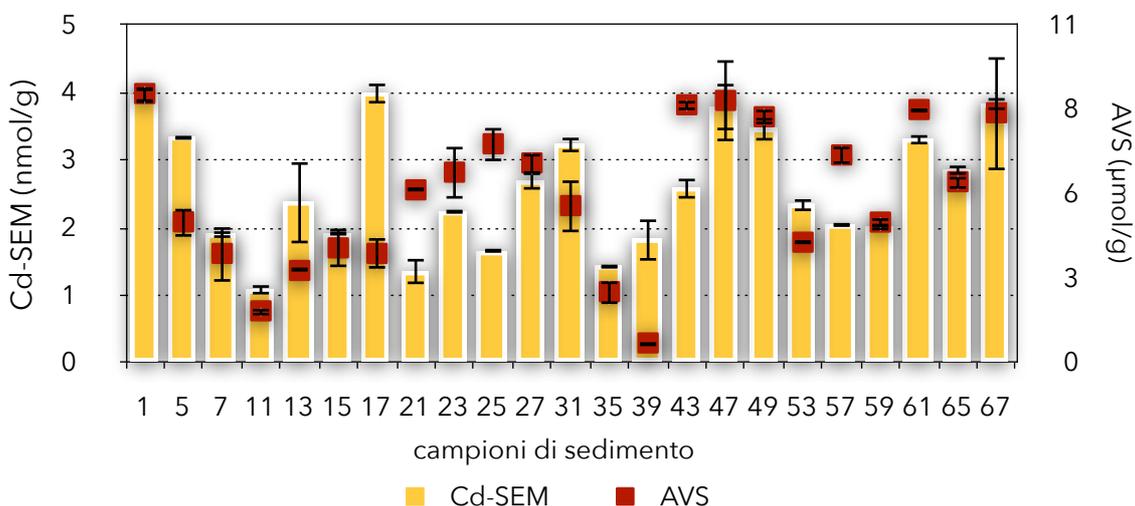


Figura 3.8 Comportamento delle concentrazioni di Cd-SEM (nmol/g) e AVS ($\mu\text{mol/g}$) nei siti di campionamento.

I valori di Cd-SEM ottenuti risultano confrontabili con quelli misurati nella Pialassa Baiona (1-7 nmol/g) nel lavoro di tesi di Borgognoni (2011). Anche uno

studio condotto in aree marino-costiere del Mar Giallo in Cina, soggette a forte pressione antropica a causa dell'intensa attività legata all'acquacoltura, ha riportato concentrazioni di Cd-SEM simili, che variano da 1,1 a 3,3 nmol/g (Gao et al., *in press*). Al contrario, uno studio condotto da Campana et al. (2009) negli estuari della Baia di Cadice, zona fortemente contaminata da attività navali e dall'intensa acquacoltura, ha evidenziato concentrazioni di Cd-SEM più elevate, che oscillano tra 4 - 13 nmol/g. Anche nell'estuario del fiume Sergipe (Nord del Brasile), influenzato da reflui civili e industriali provenienti dalla produzione di tessuti, di plastiche, di attività alimentari e metalmeccaniche, le concentrazioni di Cd-SEM (0,2 - 6,8 mmol/g; Borges et al., 2010) sono risultate sensibilmente superiori a quelle misurate nella Pialassa dei Piomboni e nella Pialassa Baiona.

Il rapporto Cd-SEM/AVS nei campioni analizzati è risultato molto inferiore a 1, per cui possiamo dire che la presenza di Cd potenzialmente biodisponibile non rappresenta un potenziale rischio per il biota residente nel sedimento della Pialassa dei Piomboni.

L'analisi degli estratti acidi, ottenuti dopo il trattamento dei sedimenti con HCl 6M, hanno rilevato valori di concentrazione di **Cu-SEM** che variano da un minimo di 0,02 ad un massimo di 1,42 $\mu\text{mol/g}$ (tabella 3.2, figura 3.9). I valori di concentrazione superiori al 75° percentile (0,31 $\mu\text{mol/g}$) oscillano tra 0,38 e 1,42 $\mu\text{mol/g}$. I campioni di sedimento con le concentrazioni più elevate si localizzano nella zona centro-orientale, lungo il canale est, che costituisce la zona meno disturbata dall'attività portuale della Pialassa. Questi punti con maggior concentrazione di Cu-SEM si associano a concentrazioni di AVS che variano nell'intervallo da 3,6 a 8,6 $\mu\text{mol/g}$. Anche per il Cu-SEM, il campione di sedimento 17 mostra il valore maggiore di concentrazione (4,0 $\mu\text{mol/g}$).

La zona centrale della laguna si caratterizza per basse concentrazioni di Cu-SEM, che variano da 0,03 a 0,24 $\mu\text{mol/g}$ e sono associate a valori di solfuri (AVS), che variano da 0,7 a 8,8 $\mu\text{mol/g}$.

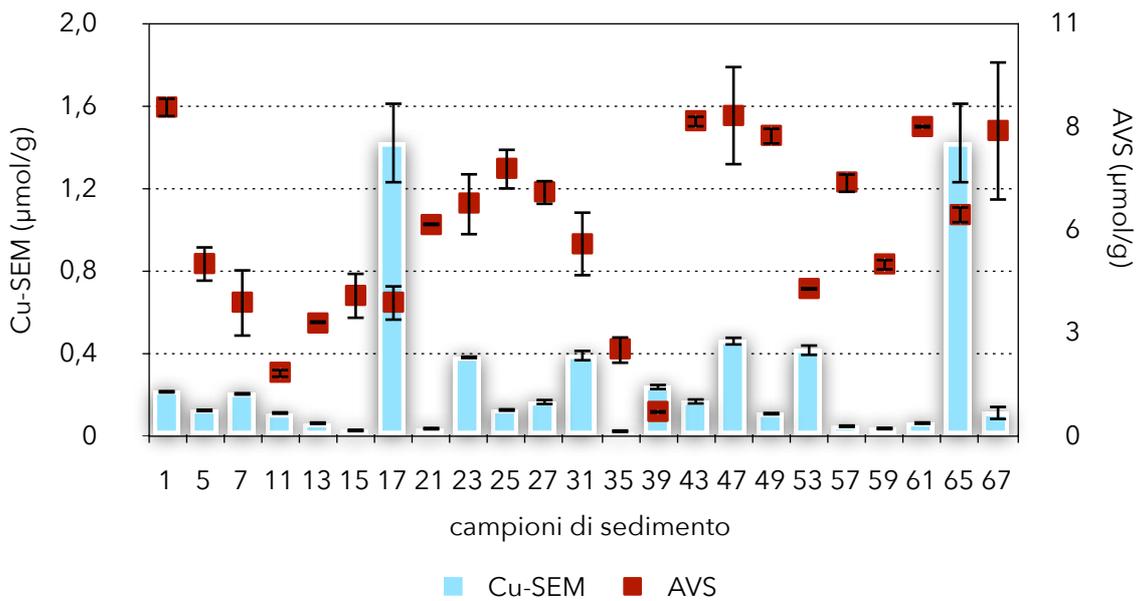


Figura 3.9 Comportamento delle concentrazioni di Cu-SEM ($\mu\text{mol/g}$) e AVS ($\mu\text{mol/g}$) nei siti di campionamento. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

Ad eccezione dei campioni con le concentrazioni più elevate di Cu-SEM (17 e 65), i valori misurati nella Pialassa dei Piomboni rimangono all'interno del range di valori riportati per la Pialassa Baiona (0,02 - 0,44 $\mu\text{mol/g}$). Analisi condotte nei sedimenti contaminati dalla Laguna di Venezia, hanno restituito valori di Cu-SEM simili, compresi tra 0,2 e 0,75 $\mu\text{mol/g}$ (Gomiero et al., 2012). Uno studio analogo condotto nelle zone marino-costiere del Mar Giallo (Cina) ha riportato valori di Cu-SEM confrontabili, che variano da 0,051 a 0,310 $\mu\text{mol/g}$ (Gao et al., *in press*), mentre nell'estuario del Sergipe (Nord del Brasile) le concentrazioni sono risultate molto più elevate (2,6 - 224 mmol/g), probabilmente a causa dei reflui civili ed industriali non trattati (Borges et al., 2010).

Il rapporto Cu-SEM/AVS relativo ai campioni di sedimento analizzati in questo lavoro rimane inferiore a 0,4; per cui non sono ipotizzabili eventuali effetti negativi sul biota lagunare.

Nella figura 3.10 vengono illustrati i valori di concentrazione di **Ni-SEM** negli estratti ottenuti dal trattamento dei sedimenti delle Pialassa dei Piomboni. I valori di Ni-SEM variano nell'intervallo da 0,07 a 0,29 $\mu\text{mol/g}$; quelli superiori al 75° percentile (0,20 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 3.2) si concentrano maggiormente nei sedimenti della zona sud-ovest e vanno da un minimo 0,20 $\mu\text{mol/g}$ a un massimo di 0,29 $\mu\text{mol/g}$, registrato

nella parte orientale della laguna, nel canale periferico laterale. Ai maggiori valori di Ni-SEM si associano a concentrazioni di solfuro biodisponibile che variano da 3,0 a 8,6 $\mu\text{mol/g}$. La restante parte della laguna presenta concentrazioni di Ni-SEM che variano da 0,07 $\mu\text{mol/g}$ a 0,20 $\mu\text{mol/g}$, associate a concentrazioni di AVS molto variabili (0,7 - 8,8 $\mu\text{mol/g}$).

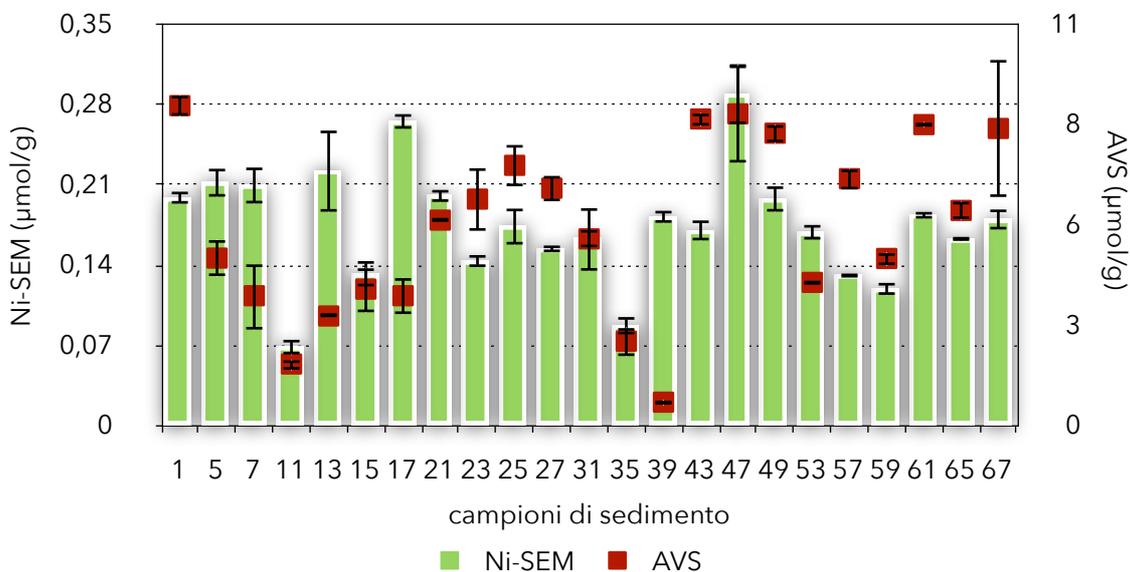


Figura 3.10 Comportamento delle concentrazioni di Ni-SEM ($\mu\text{mol/g}$) e AVS ($\mu\text{mol/g}$) nei siti di campionamento. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

Dal confronto con i valori ottenuti per la Pialassa Baiona (0,07 - 0,17 $\mu\text{mol/g}$ Ni-SEM), ad eccezione dei due punti di massima concentrazione (47 e 17), possiamo confermare che il contenuto di Ni-SEM in entrambe le lagune è molto simile. Lo studio di Gomiero et al., (2012) in zone inquinate all'interno della laguna di Venezia, riportano un contenuto di Ni-SEM che varia da 0,29 a 0,41 $\mu\text{mol/g}$. Ribeiro et al. (2013) riportano per sedimenti campionati nella baia di Sepetiba, nel sud-est del Brasile, valori di concentrazione di Ni-SEM nel range tra 0,02 e 0,85 $\mu\text{mol/g}$; questi valori sono giustificati dalla forte presenza di industrie metallurgiche che scaricano le loro acque reflue direttamente nella baia, senza previo trattamento.

Il valore del rapporto Ni-SEM/AVS per tutti i campioni analizzati rimane entro l'intervallo 0,019 - 0,279, per cui sul biota lagunare non sono previsti effetti negativi associabili alla presenza di nichel biodisponibile nei sedimenti.

I valori di concentrazioni di **Pb-SEM** negli estratti ottenuti variano da un minimo di 0,04 $\mu\text{mol/g}$, ad un massimo di 0,15 $\mu\text{mol/g}$, entrambi misurati nei sedimenti campionati nella zona meridionale della laguna (tabella 3.2, figura 3.11).

I campioni di sedimento con valori di concentrazione di Pb-SEM superiori al 75° percentile, maggiori a 0,11 $\mu\text{mol/g}$, si localizzano nella zona est della laguna, tendenzialmente lungo il canale laterale, e sono associati a valori di AVS compresi nell'intervallo tra 3,6 e 8,2 $\mu\text{mol/g}$.

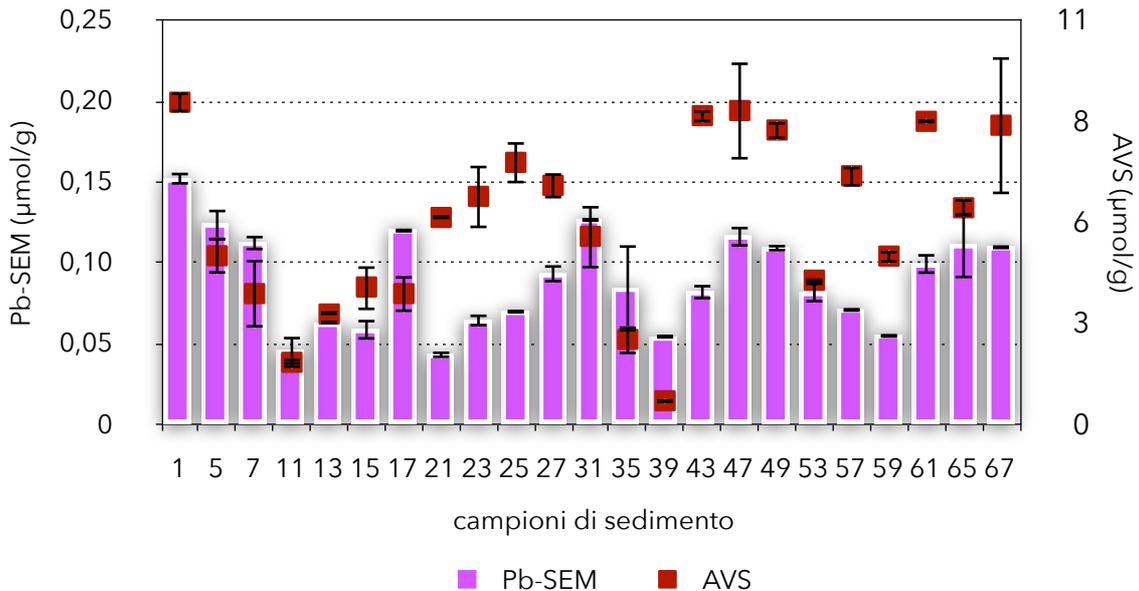


Figura 3.11 Comportamento delle concentrazioni di Pb-SEM ($\mu\text{mol/g}$) e AVS ($\mu\text{mol/g}$) nei siti di campionamento. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

Per il resto della laguna i valori di Pb-SEM si trovano nell'intervallo di concentrazione tra 0,04 e 0,1 $\mu\text{mol/g}$.

Per i sedimenti della Pialassa Baiona, si riportano valori di Pb-SEM nell'intervallo tra 0,007 e 0,12 $\mu\text{mol/g}$, tali valori risultano molto simili a quelli determinati per la Pialassa dei Piomboni. In zone fortemente inquinate della laguna di Venezia Gomiero et al., (2012) ha ottenuto valori di Pb-SEM leggermente più elevati (0,12 - 0,27 $\mu\text{mol/g}$); mentre Ribeiro et al., (2013) per sedimenti campionati nella baia di Sepetiba, nel sud-est del Brasile, fortemente impattata dalle acque reflue di attività metallurgiche, riportano valori di Pb biodisponibile nell'intervallo tra 0,001 e 0,24 $\mu\text{mol/g}$, con una media di 0,12 $\mu\text{mol/g}$.

Dato che per tutti i punti di campionamento il valore del rapporto Pb-SEM/AVS risulta inferiore a 0,08 possiamo ipotizzare che la presenza di Pb nei sedimenti non rappresenta un pericolo potenziale per la biota residente nei sedimenti campionati nella Pialassa dei Piomboni.

La concentrazione media di **Zn-SEM** nei sedimenti risulta nettamente superiore rispetto agli altri metalli studiati (Cd, Cu, Pb e Ni). Essa oscilla tra un minimo di 0,2 $\mu\text{mol/g}$, registrato nel campione 21, ed un massimo di 6,1 $\mu\text{mol/g}$ nel campione 5, entrambi prelevati nella zona meridionale della laguna (tabella 3.2, figura 3.12).

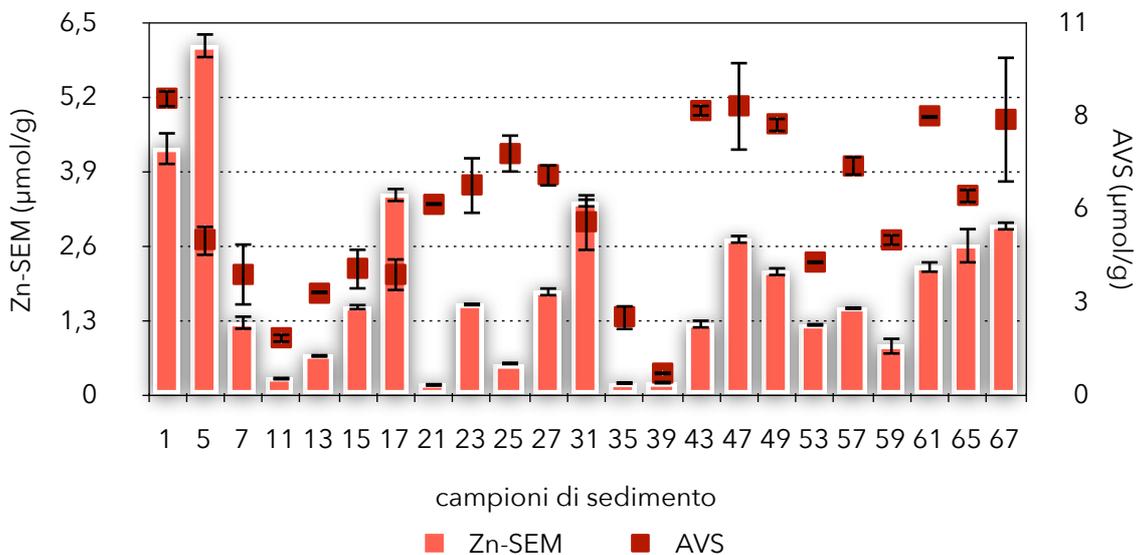


Figura 3.12 Comportamento delle concentrazioni di Zn-SEM ($\mu\text{mol/g}$) e AVS ($\mu\text{mol/g}$) nei siti di campionamento. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

I campioni di sedimento con i valori di concentrazione superiori al 75° percentile si ritrovano tutti lungo il canale laterale ad est della laguna, e variano tra 2,7 e 6,1 $\mu\text{mol/g}$ di Zn-SEM; tali valori risultano associati a concentrazioni di AVS tra 3,6 e 8,8 $\mu\text{mol/g}$. Nelle altre zone della laguna, il contenuto di Zn-SEM nei campioni di sedimento rimane compreso in un intervallo di variazione tra 0,2 e 0,22 $\mu\text{mol/g}$, e si associa a valori di AVS tra 0,7 e 8,4 $\mu\text{mol/g}$.

Per la Pialassa Baiona i valori di Zn-SEM nei sedimenti si trovano tra 0,2 e 4,7 $\mu\text{mol/g}$, associati a valori di AVS variabili tra 1,4 e 8,0 $\mu\text{mol/g}$. Lo studio di Gomiero et al., (2012) sui sedimenti inquinati della laguna di Venezia riporta valori di concentrazione di Zn-SEM nell'intervallo 0,61 - 5,1 $\mu\text{mol/g}$.

La maggior parte dei sedimenti campionati presentano valori del rapporto Zn-SEM/AVS compresi nell'intervallo tra 0,04 e 0,66; mentre detto rapporto assume il valore di 1,3 e 1 nei campioni di sedimento 5 e 17 rispettivamente, localizzati nella zona meridionale della laguna.

Come mostrato in figura 3.13, il contenuto di Zn-SEM rappresenta in media il 71,8% del valore totale di SEM misurati nei campioni di sedimento, dopo il trattamento di estrazione con HCl 6M, variando nell'intervallo di valori da 31% a 94% (campioni 32 e 5, rispettivamente).

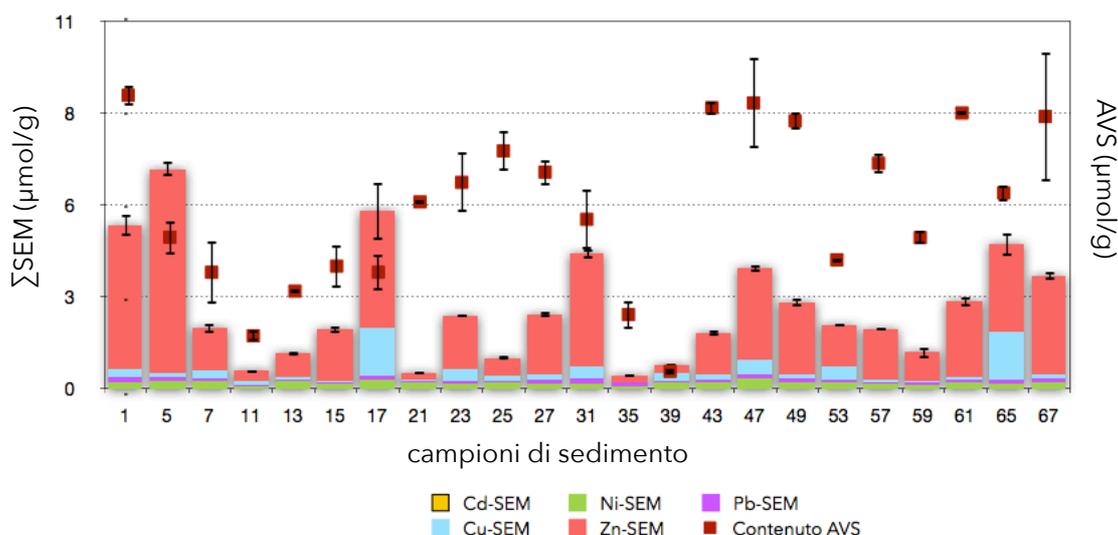


Figura 3.13 Contenuto totale di SEM (Σ SEM) per tutti i siti di campionamento analizzati. Le barre dell'istogramma rappresentano l'errore standard (ES) di misure replicate.

Considerando anche il contributo di Cu-SEM, come mostrato nella figura 3.14, possiamo notare che Cu-SEM e Zn-SEM rappresentano mediamente l'83% del totale dei metalli potenzialmente biodisponibili (range: 49 - 95%); infatti, il contributo di Cd, Ni e Pb rappresenta in media il 17% del totale dei SEM, con un valore massimo (51%) relativo ad un campione di sedimento prelevato nella zona centrale-meridionale (campione 21).

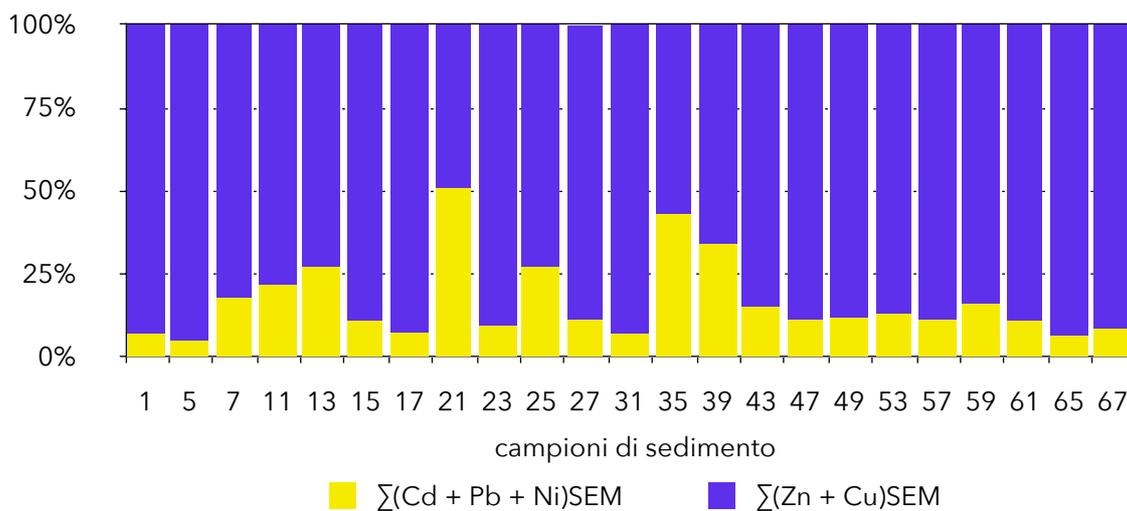


Figura 3.14 Contenuto di Zn-SEM e Cu-SEM rispetto al valor totale dei SEM per ciascun sito di campionamento.

In uno studio sulla qualità dei sedimenti superficiali del fiume Vojvodina (Serbia) è stato riscontrato che Zn-SEM e Cd-SEM rappresentano in media l'80% e <1% del contenuto totale dei SEM, rispettivamente (Prica et al., 2008). Per la baia di Sepetiba, nel sud-est del Brasile, fortemente impattata dalle acque reflue versate da attività metallurgiche, Ribeiro et al. (2013) riportano, come media, un contributo di Zn e Cu SEM di circa il 91% mentre il contributo di Cd-SEM rappresenta meno dello 0,5% del totale dei SEM. Un risultato del tutto simile è stato ottenuto da Keene et al. (2010), per lagune costiere popolate di mangrovie, nella zona di Cairns nel nord-est del Queensland (Australia), che riporta, per sedimenti superficiali, apporti di Zn e Cu-SEM nell'ordine di 78% dei SEM totali, mentre il contributo del Cd-SEM è inferiore all'1%.

Complessivamente, il rapporto $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ è risultato inferiore a 1 nei sedimenti oggetto di questo studio, e quindi non sono prevedibili effetti avversi nel biota residente nella Pialassa dei Piomboni, ad eccezione di tre campioni di sedimento (5, 17, e 39) dove tale valore è stato superato. Tali campioni localizzati nel canale laterale ad est (5 e 17), e nella parte centro-occidentale (39) della laguna (figura 3.13).

3.4 Confronto tra il contenuto di metalli totale (XRF) e SEM

Nella tabella 3.4 vengono confrontati i dati, ottenuti dal lavoro di tesi di Pignotti (2014), relativi al contenuto totale di metalli dei campioni di sedimento oggetto di questo lavoro di tesi.

Tabella 3.4 Contenuto totale di metalli (Cu, Pb, Ni, Zn) determinati attraverso XRF (Pignotti, 2014). Si evidenziano la media, la deviazione standard, minimo e massimo e 50°, 75° e 95° percentile relativi ai 23 punti di campionamento analizzati.

	Parametro	Unità	Range		Statistica dei dati				
			Min	Max	Media	SD	50th	75th	95th
Metalli	Rame (Cu)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,36	2,94	0,77	0,52	0,68	0,84	1,12
	Piombo (Pb)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,05	1,24	0,19	0,24	0,15	0,17	0,31
	Nichel (Ni)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0,72	1,55	1,21	0,19	1,18	1,32	1,53
	Zinco (Zn)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	1,35	5,86	2,98	1,29	2,61	4,14	5,03

Dal confronto tra i valori riportati nella tabella 3.4 ed i relativi valori di SEM determinati nel presente lavoro di tesi (tabella 3.2), è possibile notare che Zn-SEM rappresenta mediamente circa il 60% dello zinco totale misurato nei sedimenti; mentre il contenuto di nichel biodisponibile rappresenta, in media, circa il 15% del contenuto totale di nichel. Il contenuto di Cu e Pb potenzialmente biodisponibili rappresentano, rispettivamente il 21% e il 47% del contenuto totale nei sedimenti.

3.5 Analisi di correlazione tra le variabili analizzate

Mediante l'utilizzo del software (open-source) PAST (Hammer et al., 2012) sono state analizzate le possibili correlazioni esistenti tra le principali variabili analizzate. Si è scelto il metodo di correlazione di Spearman, che ci permette valutare la correlazione tra le variabili mediante la loro associazione in ranghi. Le correlazioni tra variabili vengono definite altamente significative quando $p < 0.01$ e significative quando $p < 0.05$. Questo metodo è stato utilizzato ampiamente negli studi di valutazione del rischio associato alla presenza di metalli pesanti biodisponibili nei sedimenti (Viaroli et al., (2005); Keene et al., (2010); Machado et al., (2010); Cañedo-Argüelles et al., (2012)).

Correlazioni altamente significative sono state evidenziate tra Cd-SEM e Pb-SEM ($r=0,54$; $p < 0,01$); e questo potrebbe indicare un'origine comune dei due metalli,

come suggerito da uno studio relativo alla speciazione dei solfuri nei sedimenti superficiali della Laguna di Venezia (Bertolin et al., 1995).

Il Fe ha evidenziato una correlazione altamente significativa con Zn-SEM e il contenuto di Σ SEM ($r=0,68$ per entrambi i casi con $p < 0,01$); e significativa con Cd-SEM e Cu-SEM ($r=0,45$ e $r=0,42$; $p < 0,05$, rispettivamente). Risultati del tutto simili sono riportati per le lagune costiere nel nord-est del Queensland (Australia), da Keene et al. (2010); gli autori hanno attribuito tali di correlazione tra gli elementi e Fe al fatto che i metalli possono venire adsorbiti e accumulati nelle superfici dei minerali ferrosi.

Il contenuto di OC presente nei sedimenti ha mostrato correlazioni significative o altamente significative con AVS ($r=0,65$; $p < 0,01$), Fe ($r= 0,42$; $p < 0,05$), Cd ($r=0,86$; $p < 0,01$), Pb ($r=0,47$; $p < 0,05$), e Zn-SEM ($r=0,71$, $p < 0,01$); mentre Cd e Ni -SEM, hanno mostrato una correlazione altamente significativa, $r=0,58$ e $r=0,28$ rispettivamente, con il contenuto di AVS. Questi risultati indicano il ruolo fondamentale del contenuto della materia organica e dei solfuri labili (AVS) nei meccanismi che influenzano l'accumulo dei metalli in traccia all'interno dei sedimenti. Inoltre, Cd, Ni e Pb potenzialmente biodisponibili, hanno mostrato una correlazione altamente significativa ($r=0,82$; $p < 0,01$) e significativa ($r=0,41$ e $r=0,48$; $p < 0,05$) rispettivamente con lo Zn-SEM; per cui possiamo ipotizzare una sorgente antropica comune di questi elementi. I valori di correlazioni ottenuti, sono in linea con quelli ottenuti in altri studi sui metalli biodisponibili (SEM) misurati nei sedimenti di lagune costiere (Pedersen et al., 1989; Machado et al., 2010).

Il potenziale redox (ORP) misurato e il contenuto di AVS non sono risultati correlati, contrariamente ai risultati ottenuti in altri studi sui sedimenti superficiali di corpi idrici (Griethuysen et al., 2006; Brown et al., 2011). Allo stesso modo, non è risultata una correlazione significativa tra il Fe-SEM e il contenuto di AVS. Tale risultato potrebbe essere dovuto al fatto che il ferro presente nei sedimenti si trova legato in diverse forme, estraibili in HCl concentrato, come ad esempio l'olivine, i pirosseni e gli anfiboli (Appelo e Postma, 2005).

3.6 Normalizzazione dal contenuto di carbonio organico

Come detto precedentemente, quando il rapporto (SEM - AVS) > 0 , sia per un singolo metallo sia per la sommatoria di tutti i metalli analizzati, si considera la possibile esistenza di effetti negativi sul biota (USEPA, 2005), per cui per i punti di

campionamento 5, 17 e 39 rappresentano un rischio, seppure ridotto, per il biota abitante della zona.

Per un'ulteriore valutazione si è proseguito con la valutazione di $(\sum SEM-AVS)$ rispetto al contenuto di carbonio organico nei sedimenti, come indicato (McGrath et al., 2002). L'utilizzo del rapporto $(\sum SEM-AVS)/f_{OC}$ come fattore di correzione per l'eccesso di SEM ci permette valutare il potenziale rischio associato alla presenza di metalli bivalenti nei sedimenti della Pialassa dei Piomboni. Infatti quando questo rapporto è inferiore a 150 $\mu\text{mol/g}$ di OC, la presenza di metalli bivalenti non rappresenta un potenziale pericolo per il biota residente nei sedimenti, mentre quando detto valore è superiore 3400 $\mu\text{mol/g}$ di OC gli effetti sono prevedibili.

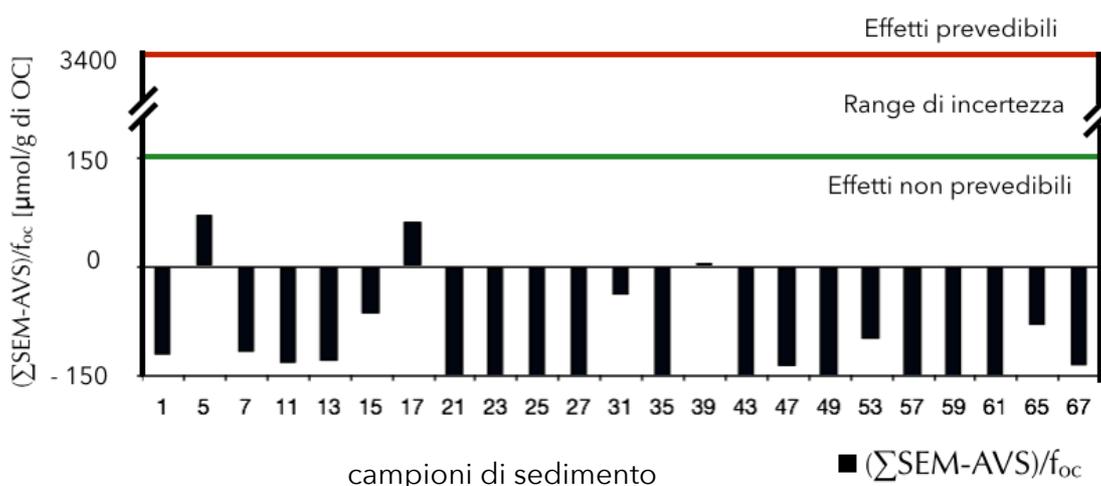


Figura 3.15 Comportamento dei valori di $(\sum SEM-AVS)/f_{OC}$ per i diversi siti di campionamento.

I valori di $(\sum SEM-AVS)/f_{OC}$ per i sedimenti analizzati in questo lavoro di tesi, sono risultati inferiori al valore indicativo di 150 $\mu\text{mol/g}$ di OC, al di sotto del quale non sono prevedibili fenomeni di tossicità associati alla presenza di metalli bivalenti (figura 3.15). In questo caso, anche i campioni di sedimento che avevano evidenziato un rapporto $\sum SEM/AVS > 1$ (5, 17 e 39) non eserciterebbero potenziali effetti negativi sul biota della Pialassa dei Piomboni.

4. CONCLUSIONI

I parametri chimico-fisici misurati durante il periodo di campionamento, sia nelle acque che nei sedimenti, non hanno mostrato alcuna anomalia particolare; in effetti i valori di salinità, pH, ossigeno disciolto e potenziale redox sono quelli tipici misurati da altri autori in lagune costiere con caratteristiche simili alla Pialassa dei Piomboni. Come ci si aspettava, i parametri misurati nei campioni prelevati nelle vicinanze del canale Candiano e lungo il canale di navigazione all'interno della Pialassa dei Piomboni sono quelli tipici delle zone costiere del Nord Adriatico; mentre la zona meno influenzata dall'effetto delle maree ad est della laguna risente notevolmente dell'effetto dell'immissione dell'acqua dolce proveniente dall'Idrovora San Vitale.

Sia dalle misurazioni della concentrazione di ossigeno disciolto, che dal confronto di Fe-SEM e AVS, misurati in laboratorio, è possibile concludere che non si sono verificati fenomeni di ipossia/anossia nel periodo di campionamento (novembre - dicembre, 2012); tali fenomeni risultano invece ricorrenti nel periodo estivo e tardo estivo, come evidenziato dai monitoraggi effettuati da ARPA sia nella Pialassa Baiona che nella Pialassa dei Piomboni.

Il contenuto di AVS all'interno della Pialassa dei Piomboni non ha mostrato valori particolarmente elevati, probabilmente motivato dal fatto che il campionamento dei sedimenti è avvenuto in periodo invernale.

Le analisi di laboratorio dei \sum SEM hanno evidenziato concentrazioni di metalli potenzialmente biodisponibili eterogenee, che raggiungono i valori più elevati nei campioni di sedimento localizzati nelle immediate vicinanze del punto d'immissione in laguna dell'Idrovora San Vitale e lungo il canale laterale, ad est della laguna. Il contenuto di Cu e Zn SEM insieme rappresenta il contributo maggiore in termini di \sum SEM, e quindi del totale dei metalli potenzialmente biodisponibili nei sedimenti oggetto di questo studio.

L'analisi del rapporto \sum SEM/AVS non ha evidenziato particolari situazioni di potenziale rischio per il biota residente nel sedimento, ad esclusione di alcune eccezioni. La normalizzazione dei \sum SEM con il carbonio organico, $(\sum$ SEM-AVS)/ f_{oc} , ha escluso questo rischio per il biota anche per quei campioni per i quali \sum SEM/AVS era risultato superiore 1. Infatti, il rapporto $(\sum$ SEM-AVS)/ f_{oc} si mantiene sempre

inferiore a 71 $\mu\text{mol/g}$ di OC in tutti i campioni di sedimento analizzati. Questo risultato evidenzia che i metalli bivalenti (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) presenti nei sedimenti della Pialassa dei Piomboni non sono potenzialmente biodisponibili e quindi non sono prevedibili effetti avversi sul biota residente. Ulteriori indagini effettuate nel periodo estivo o tardo estivo, quando sono più frequenti i fenomeni di anossi/ipossia delle acque potrebbero contribuire ad escludere ogni potenziale rischio per il biota nella zona di indagine, insieme ad analisi sul bioaccumulo in organismi bivalvi e a saggi biologici con organismi tassonomicamente diversi.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Ahlf W., Drost W., Heise S., 2009. Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks - metal exposure in water and sediment. *Journal Soils Sediments* 9: 411-419.

Allen H.E., Fu G., Deng B., 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 1-13.

Andersen J.H., Schlüter L., Ærtebjerg G., 2007. Coastal eutrophication: recent developments in definitions and implications for monitoring strategies. *Journal of Plankton Research* 28: 621-628.

Ankley G.T., Liber K., Call D.J., Markee T.P., Canfield T.J., Ingersoll G.C., 1996. A field investigation of the relationship between zinc and acid volatile sulfide concentrations in freshwater sediments. *Journal of Aquatic Ecosystem Health* 5: 255-264.

Appelo C.A.J., Postma D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema Publishers Ed. , Amsterdam, 375 - 414.

ARPA, 2013. *Acque di transizione. Annuario dei dati 2011*, Agenzia Regionale per la protezione dell'Ambiente dell'Emilia-Romagna, 338-416.

Autier V., White D., 2004. Examination of cadmium sorption characteristics for a boreal soil near Fairbanks, Alaska. *Journal of Hazardous Materials* 106: 149-155.

Azzoni R., Giordani G., Viaroli P., 2005. Iron-sulphur-phosphorus interactions: implication for sediment buffering capacity in a mediterranean eutrophic lagoon (Sacca di Goro, Italy). *Hydrobiologia* 550: 131-148.

Belli M., Centioli D., Zorzi P., Sansone U., Capri S., Pagnotta R., Pettine M., 2004. *Metodi analitici per le acque. Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Manuali e Linee Guida 29/2003*: 189 - 487.

Bertolin A., Frizzo P., Rampazzo G., 1995. Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: A geochemical and mineralogical study. *Marine Geology* 123: 73 - 86.

Boothman W.S., Hansen D.J., Berry W.J., Robson D.L., Helmstetter A., Corbin J.M., Pratt S.D., 2001. Biological response to variation of acid volatile sulfides and metals in field-exposed spiked sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 264 - 272.

Borges C.A., Andrade E., Hora J.P., 2010. Assessment of trace metals pollution in estuarine sediments using SEM-AVS and ERM-ERL predictions. *Environmental monitoring and assessment*, doi 10.1007/s10661-010-1836-2

Borgognoni L., 2011. *Approccio SEM-AVS (Simultaneously Extracted Metals - Acid Volatile Sulfides) per la valutazione del rischio ambientale dei metalli nei sedimenti della Pialassa Baiona. Tesi di laurea in scienze per l'ambiente. Facoltà di scienze matematiche, fisiche e naturali, Università di Bologna, 2010-2011.*

- Bossard M., Feranec J., Otahel J., 2000.** CORINE land cover technical guide - Addendum 2000. Technical report No. 40. European Environment Agency, 101-102.
- Brown K., McGreer E.R., Taekema B., Cullen J.T., 2011.** Determination of total free sulphides in sediment porewater and artefacts related to the mobility of mineral sulphides. *Aquatic Geochemistry* 17: 821 - 839.
- Brumbaugh W.G., Arms J.W., 1996.** Quality control considerations for the determination of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 282-285.
- Burton G.A., Green A., Baudo R., Forbes V., Nguyen L.T.H., Janssen C.R., Kukkonen J., Leppanen M., Maltby L., Soares A., Kapo K., Smith P. Dunning J., 2007.** Characterizing sediment acid volatile sulfide concentrations in European stream. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26: 1 - 12.
- Campana O., Rodriguez J, Blasco J., 2009.** Identification of a potential toxic hot spot associated with AVS spatial and seasonal variation. *Archives of environmental contamination and toxicology* 56: 416-425.
- Canet R., Pomares F., Tarazona F., Estela M., 1998.** Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soil. *Communications Soil Science and Plant Analysis* 29: 697-716.
- Cañedo-Argüelles M., Rieradevall M., Farrés-Corell R., Newton A., 2012.** Annual characterisation of four Mediterranean coastal lagoons subjected to intense human activity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 114: 59-69.
- Casas A.M., Crecelius E.A., 1994.** Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 13(3):529-536.
- Chapman P.M., Wang F, Janssen C., Persoone G., Allen H., 1998.** Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55: 2221-2243.
- Commissione Europea, 2008.** DECISIONE DELLA COMMISSIONE, del 30 ottobre 2008, numero C(2008) 6016 (2008/915/EC). *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 332: 20-40.
- Cooper D.C., Morse J.W., 1998.** Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science Technology* 32: 1076-1078.
- DeLaune R.D., Devai I., Crozier C.R., Kelle P., 2002.** Sulfate reduction in Louisiana marsh soils of varying salinities. *Communications in soil science and plant analysis* 33: 79-94.
- Drude de Lacerda, 1994.** Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. In B. Kjerfve (Ed.), *Coastal Lagoon Processes*, Elsevier Oceanography Series 60: 221-241.
- De Jonge M., Blust R., Bervoets L., 2010.** The relation between Acid Volatile Sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: Implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution* 158: 1381-1391.
- De Jonge M., Dreesen F., De Paepe J., Blust R., Bervoets L., 2009.** Do Acid Volatile Sulfides (AVS) influence the accumulation of sediment-bound metals to benthic invertebrates under natural field conditions?. *Environmental Science & Technology* 43: 4510-4516.

De Jonge M., Teuchies J., Meire P., Blust R., Bervoets L., 2012. The impact of increased oxygen conditions on metal contaminated sediments part I: effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. *Water Research* 46: 2205-2214.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mays S.M., Redmond M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfides. *Environmental toxicology and chemistry* 9: 1487-1502.

Di Toro D.M., McGrath J.A., Hansen D.J., Berry W.J., Paquin P.R., Mathew E., Wu K.B., Santore R.C., 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 2140-2427.

Di Toro D.M., Zarba C. S., Hansen D. J., Berry W. J., Swartz R. C., Cowan C. E., Pavlou S. P., Allen H. E., Thomas N. A., Paquin P. R., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 10: 1541-1583.

D.M. 260/2010. Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare. Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo. GU n. 30 del 7-2-2011 - Suppl. Ordinario n.31.

Erickson R.J., Benoit D.A., Mattson V.R., Nelson H.P., Leonard E.N., 1996. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(2): 181-193.

Fang T., Li X., Zhang G., 2005. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 61: 420-431.

Fisher N.S., Teyssier J.L., Fowler S.W., Wang W.X., 1996. Accumulation and retention of metals in mussels from food and water: a comparison under field and laboratory conditions. *Environmental sciences and technology* 30: 3232-3242.

Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 8/10/2013, L. 266: 1-47.

Gao X., Li P., Chen, C.T.A., 2013. Assessment of sediment quality in two important areas of mariculture in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metal results. *Marine pollution bulletin* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.007>

Giovanardi F., 2011. Criticità nella classificazione dello stato ecologico. *Ecoscienza* 5/6: 54-56.

Gomiero A., Dagnino A., Negri A., Sforzini S., Viarengo A., 2012. The use of protists in ecotoxicology: Application of multiple endpoint test to the epibenthic, free crawling ciliate *E. crassus* for the evaluation of sediment quality in marine coastal ecosystems. *Ricerca e applicazione di metodologie ecotossicologiche in ambienti acquatici e matrici contaminate*. ISPRA Atti 2013: 16-25.

Goñi, M.A., Monacci, N., Gisewhite, R., Andrea Ogston, A., Crockett, J., Nittrouer, C., 2006. Distribution and sources of particulate organic matter in the water column and sediments of the Fly River Delta, Gulf of Papua (Papua New Guinea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 69, 225-245.

- Graber I., Hansen J.F., Olesen S.E., Petersen J., Ostergaard H., Krogh L., 2005. Accumulation of copper and zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish Journal of Geography* 105: 15-22.
- Gray J.S., 1981. *The ecology of marine sediments: an introduction to the structure and function of benthic communities*. Cambridge University Press. 189 pp.
- Griethuysen C., Meijboom E.W., Koelmans A.A., 2003. Spatial variation of metals and AVS in floodplain lake sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 457-465.
- Griethuysen C., Lange H.J., Heuij M., Bies S.C., Gillissen F., Koelmans A.A., 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. *Applied Geochemistry* 21: 632-642.
- Guerra R., 2012. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Trace Metals in Sediments from a Coastal Lagoon (Northern Adriatic, Italy). *Water Air Soil Pollut* 223: 85-98.
- Guerra R., Pistocchi R., Vanucci S., 2013. Dynamics and sources of organic carbon in suspended particulate matter and sediments in Pialassa Baiona lagoon (NW Adriatic Sea, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* xxx, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.022>
- Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D., 2001. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica* 4(1): 9pp.
- Hammerschmid C.R., Burton G.A., 2010. Measurements of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals are irreproducible among laboratories. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29: 1453-1456.
- Hem J.D., 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. U.S. Geological survey water-supply paper 2254: 272 pp.
- Karl D.M., Tilbrook B.D., Tien G., 1991. Seasonal coupling of organic matter production and particle flux in the western Bransfield Strait, Antarctica. *Deep-Sea Research* 38: 1097-1126.
- Keene A.F., Johnston S.G., Bush R.T., Burton E.D., Sullivan L.A., 2010. Reactive trace element enrichment in a highly modified, tidally inundated acid sulfate soil wetland: East Trinity, Australia. *Marine Pollution Bulletin* (2010), doi:10.1016/j.marpolbul.2010.02.006
- Kennedy P., Kennedy H., Papadimitriou S., 2005. The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19: 1063-1068.
- Kennish M.J., 2002. Environmental threats and environmental futures of estuaries. *Environmental Conservation* 29: 78-107.
- Kennish M.J., Paerl H.W., 2010. *Coastal lagoons: critical habitats of environmental change*. CRC Marine Science Series: 1-15.
- Kjerfve B., 1994. *Coastal Lagoons Processes*, Elsevier Oceanography Series 60: 1-8.
- Knoppers B., 1994. *Coastal Lagoons Processes*, Elsevier Oceanography Series 60: 243-286.
- Krairapanond N., DeLaune R.D., Patrick W.H., 1992. Distribution of organic and reduced sulfur forms in marsh soils of coastal Louisiana. *Organic geochemistry* 18(4): 489-500.

- Li R.Y., Yang H., Zhou Z.G., Lü J.J., Shao X.H., Jin F., 2007. Fraction of heavy metals in sediments from Dianchi Lake China. *Pedosphere* 17 (2): 265-272.
- Machado W., Villar L.S., Monteiro F.F., Viana L.C.A., Santelli R.E., 2010. Relation of acid-volatile sulfides (AVS) with metals in sediments from eutrophicated estuaries: Is it limited by metal-to-AVS ratios?. *Journal of soils sediments*: 10: 1606-1610.
- Malik N., Biswas A.K., Qureshi T.A., Borana K., Virha R., 2010. Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environmental Monitoring and Assessment* 160: 267-276.
- Martínez C.E., Motto H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental pollution* 107: 153-158.
- Mayer, L. M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 1271-1284.
- McGrath J.A., Paquin P.R., Di Toro D.M., 2002. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments. *Fact sheet on environmental risk assessment* 10: 1-7.
- Meire L., Soetaert K. E. R., Meysman F.J.R., 2013. Impact of global change on coastal oxygen dynamics and risk of hypoxia. *Biogeosciences* 10: 2633-2653.
- Miron G., Kristensen E., 1993. Factors influencing the distribution of nereid polychaetes: The sulfide aspect. *Marine ecology progress series* 93: 143-153.
- Morton R.A., Ward G.H., White W.A., 2000. Rates of sediment supply and sea-level rise in a large coastal lagoon. *Marine Geology* 167: 261-284.
- Newton A., Icelly J., Cristina S., Brito A., Cardoso A.C., Colijn F., Dalla Riva S., Gertz F., Hansen J.W., Holmer M., Ivanova K., Leppakoski E., Canu D.M., Moncenni C., Mudge S., Murray N., Pejrup M., Razinkovas A., Reizopoulou S., Pérez-Ruzafa A., Schernewski G., Schubert H., Carr L., Solidoro C., Viaroli P., Zaldivar J.M., 2013. An overview of ecological status, vulnerability and future perspectives of European large shallow, semi-enclosed coastal systems, lagoons and transitional waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2013.05.023>
- Nichols M.M., Boon J.D., 1994. Sediment transport processes in coastal lagoons. In B. Kjerfve (Ed.), *Coastal Lagoon Processes*, Elsevier Oceanography Series 60: 157-219.
- Nieuwenhuize J., Maas Y.E.M., Middelburg J.J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry* 45: 217-224.
- Nixon S. W., 1995. Coastal eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia* 41: 199-220.
- Nizzoli E.C., Luiz-Silva W., 2012. Seasonal AVS-SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary southeastern Brazil. *Environmental Geochemistry and Health* 34: 263-272.
- Ogendi G.M., Brumbaugh W.G., Hannigan R.E., Farris J.L., 2007. Effect of Acid-Volatile Sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge (*Chironomus tentans*) larvae in black shale sediments. *Environmental toxicology and chemistry* 26: 325-334.
- Pedersen T.F., Waters R.D., MacDonald R.W., 1989. On the natural enrichments of cadmium and molybdenum in the sediments of Ucluelet Inlet, British Columbia. *Science Total Environment* 79 (2): 125-39.

- Pérez-Ruzafa A., Marcos C., Pérez-Ruzafa I.M., 2011.** Mediterranean coastal lagoons in an ecosystem and aquatic resources management context. *Physics and Chemistry of the Earth* 36: 160-166.
- Peterson G.S., Ankley G.T., Leonard E.N., 1996.** Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 2147-2155.
- Pignotti E., 2014.** Conoscenze geochimiche per la gestione dei sedimenti in ambito portuale: caso di studio della Pialassa Piomboni. Tesi di laurea in analisi e gestione dell'ambiente. Scuola di scienza, Università di Bologna, 2012-2013.
- Prica M., Balmacija B., Roncevic S., Krcmar D., Becelic M., 2008.** A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the total environment* 389: 235-244.
- Razinkovas A., Gasiunate Z., Viaroli P., Zaldívar J.M., 2008.** Preface: European lagoons-need for further comparasion across spatial and temporal scales. *Hydrobiologia* 611: 1-4.
- Reddy K.R., DeLaune R.D., 2008.** Sulphur. In *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press: 447-476.
- Ribeiro A.P., Figueiredo A.M.G., Dos Santos J.O., Dantas E., Cotrim M.E.B., Figueira R.C.L., Filho E.V.S., Wasserman J.C., 2013.** Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*: 68: 55-63.
- Rickard D., Morse J.W., 2005.** Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* 97: 141-197.
- Righi S., Guerra R., Bruzzi L., 2001.** Carbon and nitrogen distribution in the sediments of Lagoon of Ravenna (Italy). *Annali di chimica*, 92: 887-896.
- Trento A., Alvarez A., 2006.** Un modelo numérico para el transporte de sedimentos finos y cromo en el Río Salado. *Mecánica computacional*, XXV: 1413-1423.
- Tueros I., Borja A., Larreta J., Rodriguez J.G., Valencia V., Millán E., 2009.** Integration long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin* 58: 1389-1400.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2005.** Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organism: metal mixtures (Cadmium, Cooper, Lead, Nickel, Silver and Zinc). EPA-600-R-02-011.
- Valdés-Weaver L. M., Piehler M. F. , Pinkney J. L., Howe K. E. , Rosignol K., Paerl H. W., 2006.** Long- term temporal and spatial trends in phytoplankton biomass and class-level taxonomic composition in the hydrological variable Neuse-Pamlico estuarine continuum, NC, USA. *Limnology and Oceanography* 51: 1410-1420.
- Viaroli P., Bartoli M., Azzoni R., Giordani G., Mucchino C., Naldi M., Nizzoli D., Taje L., 2005.** Nutrient and iron limitation to *Ulva* blooms in an eutrophic coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy). *Hydrobiologia* 550: 57-71.
- Werner R.W., Brand W.A., 2001.** Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15: 501-519.
- Wuana R., Okieimen F.E., 2011.** Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology* 2011: 20.

Zaldívar J.M., Cardoso A.C., Viaroli P., Newton A., De Wit R., Ibañez C., Reizopoulou S., Somma F., Razinkovas A., Basset A., Holmer M., Murray N., 2008. Eutrophication in transitional waters: an overview. Transitional Water Monographs 1: 1-78.

SITOGRAFIA

- Annuario dei dati ambientali 2011. Consultato a dicembre 2013.

http://www.arpa.emr.it/dettaglio_documento.asp?id=4638&idlivello=216

- Associazione dei Porti Italiani. Consultato a ottobre 2013.

http://www.assoporti.it/sites/www.assoporti.it/files/imagecache/no_modifica/autoritaportuali/

- Metodi analitici per le acque. ISPRA.

<http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/metodi-analitici-per-le-acque>

- Parchi, aree protette e rete Natura 2000. Consultato a giugno 2013.

<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/parchi-natura2000/rete-natura-2000/siti/it4070006>

- Piano di tutela delle acque Provincia di Ravenna. Consultato a giugno 2013.

<http://www.provincia.ra.it/Argomenti/Ambiente/Acque/Piano-Tutela-Acque-variante-al-PTCP>

- Software PAST. Consultato a gennaio 2014.

<http://nhm2.uio.no/norlex/past/download.html>