

ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea magistrale in SCIENZE PER L'AMBIENTE

**DISTRIBUZIONE E BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI
IN TRACCIA NEI SEDIMENTI DELLA PIALASSA
BAIONA**

Tesi di laurea in Prevenzione e Controllo dell' impatto
ambientale

Relatore

Dott. **Roberta Guerra**

Presentata da

Simona Bonaiuti

Correlatori

Dott. **Massimo Ponti**

Dott. **Giuliana Bonvicini**

III sessione
Anno Accademico 2009 - 2010

INDICE

OBIETTIVI

1. INTRODUZIONE

1.1 Metalli in traccia nei sedimenti	5
1.1.1 Origine	5
1.1.2 Biodisponibilità e tossicità	7
1.2 Determinazione della disponibilità attraverso estrazioni chimiche selettive	14
1.3 La Pialassa Baiona	16
1.3.1 Inquadramento geografico	16
1.3.2 Origine, fonti, e livelli degli inquinanti nei sedimenti	17
1.4 Lo stato di qualità dei sedimenti e le linee guida nazionali e internazionali	22

2. MATERIALI E METODI

2.1 Disegno di campionamento	26
2.2 Determinazione della materia organica e della granulometria	28
2.3 Determinazione dei metalli totali	30
2.4 Determinazione della frazione disponibile dei metalli	34
2.5 Determinazione del mercurio totale nei sedimenti	36
2.6 Analisi strumentale mediante ICP-OES	37
2.7 Analisi statistica dei campioni	40

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sostanza organica e granulometria	42
3.2 Metalli totali	43
3.3 Frazione labile dei metalli	50
3.3.1 Prove di estrazione dei metalli nei campioni di sedimento	50
3.3.2 Frazione biodisponibile dei metalli nei campioni di sedimento	53
3.4 Distribuzione geografica dei metalli nei sedimenti della Pialassa Baiona	58
3.4.1 Sostanza organica (LOI%)	58
3.4.2 Analisi granulometrica	59
3.4.3 Alluminio	61
3.4.4 Ferro	63

3.4.5 Cromo	65
3.4.6 Rame	66
3.4.7 Nichel	68
3.4.8 Manganese	69
3.4.9 Zinco	71
3.4.10 Vanadio	73
3.4.11 Cobalto	75
3.4.12 Bario	77
3.4.13 Piombo	78
3.4. 14 Stronzio	80
3.4.15 Mercurio	81

4. CONCLUSIONI

ALLEGATI

OBIETTIVI

Il presente lavoro di tesi è stato realizzato al fine di valutare la distribuzione geografica ed i livelli ambientali di concentrazione per una serie di metalli (Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Co, V, Ba, Pb, Sr e Hg) presenti all'interno dei sedimenti della laguna costiera Pialassa Baiona, situata nei pressi del porto e dell'area industriale di Ravenna.

L'area di studio considerata rappresenta un esempio di ambiente di transizione, dove i fattori fisici e chimici variano su scala spaziale e temporale e dove le attività antropiche, recenti e non, hanno provocato impatti significativi sullo stato di qualità dei sedimenti, delle acque e degli ecosistemi.

Lo studio è stato progettato seguendo un disegno di campionamento ortogonale, che tiene conto del gradiente naturale terra-mare, tipico delle zone di transizione, e del gradiente antropico, legato alla vicinanza con l'area industriale. Sulla base di questo disegno sono state campionate 4 aree differenti e per ciascuna area sono stati scelti casualmente tre siti.

La caratterizzazione dei sedimenti dal punto di vista chimico è stata effettuata determinando la frazione labile e quindi più biodisponibile dei metalli, oggetto del presente studio, per mezzo di una tecnica di estrazione parziale con HCl 1 M. Le concentrazioni biodisponibili ottenute sono state poi confrontate con il contenuto totale dei metalli, determinato mediante digestione totale al microonde. I sedimenti sono stati inoltre caratterizzati dal punto di vista granulometrico e del contenuto in sostanza organica (*Loss on Ignition*, LOI%).

I risultati ottenuti dalle analisi chimiche sono stati confrontati con i valori tipi di fondo naturale del Mar Adriatico e con i valori guida di riferimento nazionale (SQA-MA) ed internazionale (ERL, ERM, TEL e PEL), al fine di valutare lo stato di qualità dei sedimenti della Baiona e di effettuare uno screening per individuare eventuali situazioni di rischio per gli organismi bentonici.

I risultati ottenuti sono stati poi elaborati statisticamente con un'analisi della varianza (ANOVA) con lo scopo di valutare la variabilità spaziale dei metalli nei campioni analizzati e la presenza di eventuali differenze significative.

1. INTRODUZIONE

1.1 Metalli in traccia nei sedimenti

1.1.1 Origine

La composizione di un sedimento è strettamente legata alla natura del materiale di origine, ai processi di trasporto che avvengono, all'ambiente di deposizione e agli eventuali processi di post-deposizione. I sedimenti delle zone costiere sono principalmente composti da detriti fluviali, derivanti dall'erosione del suolo, da particelle, derivanti dalla decomposizione della sostanza organica e da minerali chimicamente resistenti, come quarzo ed argille secondarie (sedimentarie), che si originano dall'alterazione di minerali alluminio-silicatici e che si accumulano sul fondo di un bacino per effetto della gravità (Luoma, 1986). Questi sedimenti sono tipicamente composti da una zona ossigenata sovrapposta ad una zona contenente materiale anossico. La profondità di confine tra la zona ossigenata e quella anossica è influenzata dalla velocità di diffusione dell'ossigeno nel sedimento rispetto alla quantità consumata dai batteri, in aggiunta alle complesse interazioni tra deposizione, erosione, reazioni geochimiche ed effetti chimico-fisici del benthos. La porzione più attiva del sedimento è rappresentata dalla zona ossigenata, attraverso la quale si verifica un continuo scambio di composti inorganici ed organici con la colonna d'acqua sovrastante.

Le caratteristiche dei sedimenti dipendono da molteplici fattori come la litologia delle rocce, il clima, l'esistenza di copertura vegetale, la presenza di sorgenti inquinanti e le condizioni ambientali (temperatura, salinità, stato di ossidazione, velocità e forza delle correnti e stato di contaminazione). La granulometria, invece, è definita dalle caratteristiche dell'ambiente di deposizione e dalla natura degli apporti, e risulta importante nel controllare la distribuzione di molti elementi chimici. A livello geochimico il sedimento è composto da elementi maggiori, minori e in traccia: O, Si, Al, Na, Mg, Ca, Fe, K sono elementi maggiori; P, Ti, Mn sono elementi minori, tutti i rimanenti sono in tracce (Sc, V, Cr, Co, Cu, Mn, Ti, Sn, Se, Sb, Cd, Bi, As, Te, Hg, Ni, Zn, Sr, Ba, La, Ce, Pb, Th, S, Ga, Rb, Y, Zr, Nb). La concentrazione degli elementi maggiori e minori viene espressa solitamente sotto forma di percentuale in peso di ossidi, dal momento che l'ossigeno è l'elemento più abbondante e che le fasi

mineralogiche sono silicatiche per la maggior parte dei casi. Gli elementi in tracce si esprimono invece come parti per milione di elemento (ppm).

Elementi in tracce provenienti da fonti naturali e antropogeniche sono continuamente immessi negli ecosistemi acquatici, dove rappresentano una seria minaccia a causa della loro tossicità, persistenza e capacità di bioaccumulo. I metalli maggiormente studiati per le loro caratteristiche di tossicità e di bioaccumulo negli organismi sono mercurio, cromo, zinco, nichel, piombo, cadmio e rame. La USEPA ha classificato nove elementi in traccia (As, Ag, Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Se e Zn) come inquinanti prioritari poiché risultano tossici per gli organismi acquatici anche a basse concentrazioni (McKinney et al., 1992).

I metalli possono arrivare negli ecosistemi costieri attraverso differenti vie come affluenti, acque di scarico, precipitazioni atmosferiche e sversamenti accidentali o volontari (Fdez-Ortiz De Vallejuelo et al., 2010). I metalli sono presenti nei sistemi acquatici sottoforma di ioni o molecole disciolte, che possono essere rimosse dalla colonna d'acqua attraverso adsorbimento sul materiale in sospensione, attraverso precipitazione o attraverso assorbimento da parte degli organismi. Questi elementi sono poi sottoposti a processi di trasporto, sedimentazione, risospensione e a reazioni chimiche che modificano la forma e la loro concentrazione. I sedimenti rappresentano il più importante serbatoio fisico di metalli in ambiente acquatico; infatti più del 90% del carico di metalli presenti è legato alle particelle sospese o ai sedimenti. Oltre a svolgere una funzione di serbatoio, i sedimenti si possono considerare una potenziale sorgente secondaria di contaminazione, poiché possono rilasciare le sostanze accumulate nella colonna d'acqua sovrastante attraverso processi naturali e antropogenici o attraverso fenomeni di dragaggio, con potenziali effetti sulla salute umana e sul biota. Dato che le zone di transizione sono tra i più produttivi ecosistemi marino costieri, che forniscono per molti organismi fonti di cibo, vie migratorie e substrati di crescita, è importante valutare la contaminazione dei sedimenti da metalli distinguendo tra i livelli di fondo naturale o *background* ed il contributo di origine antropica (Acevedo-Figueroa et al., 2006).

Il contenuto di metalli all'interno dei sedimenti dipende dell'interazione di più fenomeni: miscelazione di acqua dolce-acqua salata, sedimentazione del particolato trasportato dall'acqua, il quale può adsorbire metalli in soluzione, e trasporto

orizzontale di particolato prima della sedimentazione. La distribuzione di un metallo nei sedimenti è determinata da tre fattori principali: l'intensità di legame dei metalli per ciascun componente del sedimento, il numero di siti di legame disponibili per unità di massa di ciascun componente e la massa di ciascun componente per unità di massa del sedimento (Luoma, 1986). In particolare, i sedimenti ossidati legano in modo stabile ossidi di ferro, ossidi di manganese e varie forme chimiche dei metalli ed argille (Luoma, 1986).

I livelli di fondo naturale dei metalli sono differenti a seconda della geologia dell'area di interesse. Tuttavia, il sedimento può ricevere anche significativi carichi di origine antropica sia da fonti puntiformi, sia da fonti diffuse, che vanno ad aumentare i livelli di background (Acevedo-Figueroa et al., 2006). In assenza di sorgenti antropiche, i metalli in tracce presenti nei sedimenti sono principalmente associati con minerali silicatici e primari, perciò presentano una mobilità limitata. Diversamente, gli elementi introdotti dall'attività umana presentano una maggiore mobilità e si trovano associati con altre componenti, come carbonati, ossidi, idrossidi e solfuri (De Andrade Passos et al., 2010). Il contributo naturale che determina la presenza di questi elementi in tracce nei sedimenti è legato al processo di erosione della roccia parentale. I processi che contribuiscono, invece, ad aumentare nei sedimenti l'abbondanza degli elementi in tracce è principalmente legato alle attività umane, tra cui l'uso di pesticidi e fertilizzanti in agricoltura, scarichi urbani e scarichi provenienti da differenti industrie (chimiche, metallurgiche ed elettroniche) (Botes, 2004).

1.1.2 Biodisponibilità e tossicità

I metalli in ambiente svolgono un ruolo fondamentale nei processi di crescita e nutrizione degli organismi viventi, ma possono anche essere tossici. L'impatto che esercitano dipenderà dalla loro concentrazione, biodisponibilità e tossicità. La tossicità dei metalli presenti nel sedimento è strettamente legata alla biodisponibilità dei singoli elementi, cioè alla frazione di metallo che può essere realmente assorbita dagli organismi. La biodisponibilità si può rappresentare come una complessa funzione di molteplici fattori, quali:

- la concentrazione totale degli elementi e la loro speciazione (forme fisico-chimiche);

- la mineralogia, la composizione e la granulometria del sedimento, in quanto particelle più fini (<63 µm) legano strettamente i metalli;
- il pH, il potenziale redox, e la temperatura;
- il contenuto di materia organica totale, che ha la capacità di adsorbire sia i metalli sia i composti organici;
- La suscettibilità e dalle caratteristiche comportamentali degli organismi esposti (tipo di recettore, vie di esposizione, tempo di esposizione e modalità di alimentazione).

Nei sedimenti i metalli possono essere presenti nelle seguenti frazioni: disciolta, scambiabile (metalli adsorbiti al particolato come acidi umici), legata ai carbonati, agli ossidi di Fe-Mn, alla sostanza organica e la frazione residua (legata al reticolo cristallino) (John and Leventhal, 1995). La frazione disciolta è costituita da carbonati complessi, la cui abbondanza aumenta con il pH; mentre la solubilità dei metalli in soluzione (cationi ed anioni complessi) è fortemente influenzata dal pH e tende ad aumentare con il decrescere del pH. La frazione scambiabile, invece, è costituita da metalli legati al materiale colloidale o al particolato sospeso. La frazione di ossidi di Fe-Mn è costituita da metalli adsorbiti sulle particelle degli ossidi o sullo strato di rivestimento. La frazione cristallina, invece, è caratterizzata da metalli contenuti all'interno della struttura cristallina del minerale e normalmente non disponibile al biota (John and Leventhal, 1995).

I metalli di maggiore interesse, considerati in studi sulla biodisponibilità, sono Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Sb, come riportato nell'elenco dell' U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (John and Leventhal, 1995). Questi metalli sono oggetto di indagine a causa del loro alto potenziale di rischio sia per la salute umana sia per quella del biota acquatico. Gli organismi bentonici sono quelli più esposti agli elementi tossici, in quanto vivono sulla superficie o all'interno della colonna di sedimento; per questo motivo possono assimilarli dalla colonna d'acqua sovrastante, dalle particelle di sedimento (per contatto o ingestione) e dall'acqua interstiziale. I fattori che controllando la biodisponibilità dei metalli presi in esame nel presente studio sono riportati di seguito.

Il **cadmio** (Cd) non è abbondante in natura e di solito si trova associato con minerali contenenti zinco nei sedimenti. Negli ecosistemi marini è presente come ione bivalente e in condizioni di equilibrio è adsorbito sulle particelle di sedimento piuttosto che nella fase acquosa. In ambienti anossici, si presenta complessato con sostanza organica o legato ai solfuri. Il potenziale redox dei sedimenti esercita un controllo sui vari composti del cadmio, mentre, il pH e la salinità influenzano la stabilità delle varie forme chimiche (John and Leventhal, 1995). La solubilità del Cd aumenta con il decrescere del pH. Alcuni studi sui sedimenti marini indicano che la maggior parte del Cd è legato alla frazione carbonatica e ai minerali di ferro-manganese, che possono essere esposti ai cambiamenti chimici dell'interfaccia sedimento-acqua con conseguente adsorbimento o desorbimento. Il Cd è principalmente impiegato nella produzione di vernici, di plastica e nella fabbricazione di leghe e batterie. La presenza di questo elemento nei sedimenti e nella colonna d'acqua può dar luogo a fenomeni di tossicità acuta e cronica. Uno studio condotto da Moreno-Garrido et al. (2003), ha evidenziato un'elevata tossicità di questo elemento con valori di EC₅₀ pari a 79 mg/kg nella microalga *Cylindrotheca closterium* (**Tabella 1.1**). Risultati relativi ad uno studio condotto in Spagna su due anfipodi bentonici *Ampelisca brevicornis* e *Corophium volutator* esposti a sedimenti portuali contaminati ha evidenziato un'elevata mortalità per entrambe le specie a concentrazione di Cd di 0,70 e di 2,50 mg/kg (Casado-Martinez et al., 2007).

Il **Cromo** (Cr) è presente nell'ambiente con tre stati di ossidazione (II, III e VI) e si trova negli ecosistemi marini soprattutto come Cr(III) e Cr(VI). In condizioni ossidanti e con valori di pH vicino alla neutralità, il Cr si presenta come un elemento a bassa mobilità. La mobilità nei sedimenti dipende da molteplici fattori, come lo stato di ossidazione, il pH, la presenza di minerali argillosi, di ioni ed agenti complessanti. La mobilità del Cr (IV) risulta essere maggiore in presenza di alti valori di pH; diversamente la solubilità del Cr (III) diminuisce all'aumentare del pH. Il Cr ed i suoi composti sono utilizzati principalmente nelle industrie metallurgiche e chimiche ed è presente generalmente in molti tipi di roccia sottoforma di cromite. Il Cr esavalente risulta essere molto più tossico della forma trivalente, in quanto può essere facilmente assorbito dall'uomo e dagli organismi marini. Un test di laboratorio effettuato su l'anfipodo *Tiburonella viscana*, per valutare la tossicità di sedimenti ricchi in Cr, ha evidenziato una significativa riduzione nella sopravvivenza di questo organismo con un valore di LC₅₀ a 48 h paria a 5,85 mg/L (**Tabella 1.1**).

Il **cobalto** (Co) è un metallo relativamente raro nella crosta terrestre, il quale mostra un aumento della mobilità nei sedimenti con la diminuzione del pH. L'adsorbimento del Co è strettamente legata alla presenza di materia organica, al tipo di sedimento ed alla capacità di scambio cationico dei sedimenti. Il Co è principalmente usato come ingrediente nei fertilizzanti e nei mangimi per animali (Botes, 2004).

Il **rame** (Cu) è presente negli ambiente marini sottoforma di catione libero o complessato, prevalentemente in due stati di ossidazione, Cu(I) e Cu(II). Il Cu è fortemente adsorbito sulle particelle di sedimento, in particolare sulla frazione organica (acidi umici e fulvici), e risulta essere uno dei principali elementi immobili. I fattori che influenzano l'adsorbimento del Cu sono: il contenuto di sostanza organica, la presenza di ossidi di Fe-Mn, il contenuto di cloruri ed il tipo di argilla presente nei sedimenti.

La solubilità, la mobilità e la biodisponibilità del Cu sono strettamente legate al pH. Il Cu è presente in natura sottoforma di solfuri, solfati e carbonati e si presenta come un elemento in traccia essenziale per il biota acquatico. Tuttavia, diventa tossico in ambiente marino all'aumentare della sua concentrazione. Saggi biologici condotti per valutare la tossicità dei sedimenti marini, utilizzando organismi tassonomicamente diversi quali un batterio marino, una microalga e un corallo, hanno evidenziato un elevata tossicità del Cu con valori di EC₅₀ di 0,41 mg/kg e di 26 mg/kg e con valori di LC₅₀ pari a 0,032 mg/kg, come riportato in **Tabella 1.1**.

Il **ferro** (Fe) è il quarto metallo più abbondante nella crosta terrestre con una concentrazione media di 50000 mg/kg. I fattori che influenzano la mobilità del Fe nei sedimenti sono: il potenziale di ossido riduzione, il pH e la chelazione. I composti inorganici del ferro possono essere idrolizzati per formare Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$. Le prime tre forme si trovano tipicamente in sedimenti o soluzioni con pH basso, mentre le forme $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$ sono presenti in condizioni di pH maggiori di 7. Le principali fonti di inquinamento da Fe sono le industrie minerarie (acque di scolo acide) e le varie attività industriali (Botes, 2004).

Il **mercurio** (Hg) è l'unico metallo volatile a temperatura ambiente e si presenta negli ecosistemi marini in tre stati di ossidazione, Hg(0), Hg(I) e Hg(II) (John and Leventhal, 1995). Il mercurio elementare risulta considerevolmente più biodisponibile per alcuni organismi acquatici rispetto alla forma bivalente, a causa della sua elevata solubilità nei tessuti lipidici. Processi di metilazione del Hg portano alla formazione di complessi organici volatili, che in molti casi risultano più biodisponibili delle forme inorganiche.

La produzione naturale di metilmercurio e dimetilmercurio dalle forme inorganiche presenti nei sedimenti si verifica in presenza di condizioni anossiche e per mezzo di batteri decompositori. I sedimenti svolgono una funzione di serbatoio per il Hg rilasciato in ambiente. La mobilità di questo elemento è legata alle caratteristiche delle particelle presenti nei sedimenti, al potenziale redox, al pH ed alla forma chimica con cui il mercurio è presente. L'adsorbimento è il principale processo di arricchimento di mercurio nei sedimenti e può essere influenzato dalla presenza di complessi clorurati. La maggior parte del mercurio in ambiente acquatico si presenta associata agli acidi umici e ad altri materiali organici, come ossidi e solfuri. Alcuni studi hanno messo in luce che il mercurio è meno disponibile in sedimenti ricchi in sostanza organica (John and Leventhal, 1995), mentre nei sedimenti ossigenati il mercurio si presenta legato in forme chimiche che risultano facilmente suscettibili alla trasformazione, così da influenzare la mobilità e la biodisponibilità del Hg stesso. Tutte le sue forme chimiche sono tossiche e possono determinare inquinamento acuto (Botes, 2004).

Le proprietà chimiche del **manganese** (Mn) sono molto simili a quelle del ferro e si ossida molto facilmente nei sedimenti umidi e ricchi di ossigeno. Il Mn (II) forma, con la maggior parte degli anioni presenti in acqua, sali che risultano solubili. In natura esistono circa 100 minerali che contengono Mn come elemento essenziale. I più comuni composti di Mn sono gli ossidi, i carbonati ed i silicati. La mobilità e biodisponibilità del Mn nei sedimenti è strettamente legata al pH; infatti risulta molto mobile in sedimenti con valori di pH di 5,5. Le principali fonti di immissione in ambiente sono rappresentate dai processi industriali, dai processi di fusione, dalle attività agricole e dalla combustione di carbone. Alcuni studi hanno evidenziato che il Mn è molto tossico in presenza di condizioni acide (Botes, 2004).

Le caratteristiche chimiche e fisiche del **nichel** (Ni) sono molto simili a quelle del Co. I più comuni ed importanti stati di ossidazione in cui è presente nei sedimenti sono lo stato elementare e quello bivalente, che risultano anche le forme più stabili. Il Ni è solubile in acido nitrico ed in piccola misura anche in acido solforico e cloridrico. La concentrazione di Ni presente nella crosta terrestre è di una media di 80 mg/kg e varia considerevolmente in base al tipo di roccia. La mobilità aumenta al diminuire del pH, che inoltre contribuisce alla precipitazione dei differenti composti. La presenza di Ni negli ambienti acquatici è legata essenzialmente a processi naturali, come la dissoluzione di rocce, ma il livello di Ni in ambiente può aumentare a causa di apporti

legati a processi industriali per la produzione di leghe contenenti Fe, Cu, Cr e Zn. Le principali fonti di inquinamento sono rappresentate dalle industrie di raffinazione, dai fanghi di depurazione e dai fertilizzanti fosfatici (Botes, 2004).

Il **piombo** (Pb) nei sedimenti è presente solitamente negli stati di ossidazione Pb(II) e Pb(IV), che risultano poco solubili in acido. Il Pb è presente nelle rocce con differenti concentrazioni e presenta caratteristiche simili al calcio, al sodio, al bario ed al potassio. Per questo motivo, può sostituire questi elementi nelle matrici rocciose. Nei depositi naturali, il Pb risulta poco solubile in condizioni ambientali, ma la sua solubilità aumenta leggermente in presenza di moderate condizioni acide. Le caratteristiche del pH influenzano fortemente la mobilità, la stabilità e le sue differenti forme chimiche. In condizioni di pH tra 5-8,5, il Pb è presente nei sedimenti sotto forma di carbonato, mentre tra valori di 8,5-12,5 è presente in forma di idrossido. Nei sedimenti viene assorbito fortemente alle particelle colloidali organiche ed inorganiche, e si può presentare anche sotto forma di chelati insolubili con la materia organica. Le principali fonti di inquinamento nei sistemi acquatici sono le benzine ricche in Pb, che rilasciano composti organometallici, e le attività minerarie, le quali rilasciano composti inorganici. Nei sedimenti sono maggiormente presenti i composti inorganici del Pb, come solfuri, carbonati e solfati, i quali però risultano meno solubili nelle acque sovrastanti. Sia i composti organici che quelli inorganici del Pb possono causare seri danni al biota ed alla salute umana, anche se generalmente non sono soggetti a fenomeni di bioaccumulo. Uno studio condotto da Moreno-Garrido et al. (2003), con lo scopo di testare la tossicità dei sedimenti, valutando l'inibizione nella crescita di una microalga ha evidenziato effetti di elevata tossicità per il Pb con un valore di EC₅₀ pari a 29 mg/kg, come riportato in **Tabella 1.1**.

Il **vanadio** (V) è un elemento molto abbondante in natura e si può trovare in molti minerali, nel petrolio greggio e nella materia organica. Nelle rocce parentali e negli altri minerali contenenti metalli, il V è comunemente presente nella forma trivalente. A causa delle sue caratteristiche chimico-fisiche può sostituire il Fe nei sedimenti e nel suolo. L'adsorbimento sulle particelle è influenzata dalla presenza di ossidi di Fe e di materia organica. Il V è principalmente utilizzato nella produzione di acciaio, nell'industria ceramica e nella produzione di alcuni composti chimici (Botes, 2004).

Nell'ambiente lo **zinco** (Zn) si presenta principalmente nello stato di ossidazione bivalente e risulta solubile in condizioni acide e neutre. Le caratteristiche che limitano la biodisponibilità dello Zn nei sedimenti sono legate alla presenza di pH basico e di condizioni anossiche. Nei sedimenti ossigenati e con pH tra 5 e 6,5 lo Zn presenta una maggiore mobilità, che diminuisce all'aumentare del pH e delle condizioni riducenti. Normalmente la piccola frazione di Zn adsorbita sulle particelle di argilla dei sedimenti è immobile, ma può essere disciolta in presenza di acido per fini analitici. Inoltre, la presenza di elevate concentrazioni di cloruri nei sedimenti può diminuire la sua capacità di adsorbimento (Botes, 2004). Ad elevate concentrazioni e tempi di esposizione lunghi, lo Zn presenta un'elevata tossicità per gli organismi bentonici, quali gli anfipodi. Risultati di letteratura relativi ad uno studio condotto su l'anfipodo *Tiburionella viscana* ha evidenziato un'elevata mortalità di quest'organismo con valori di LC₅₀ pari a 0,79 mg/kg, come riportato in **Tabella 1.1** (Melo et al., 2007).

Tabella 1.1 Dati di letteratura su valori di EC50 e LC50 su una serie di organismi esposti a sedimenti contaminati in test di laboratorio

Elemento	Organismo	EC50	LC50
Cu	<i>Vibro fischeri</i> ¹	0,41	-
	<i>Galaxea fascicularis</i> ²	-	0,032
	<i>Cylindrotheca closterium</i> ³	26	-
Cd	<i>Cylindrotheca closterium</i> ³	79	-
Pb	<i>Cylindrotheca closterium</i> ³	29	-
Cr	<i>Tiburionella viscana</i> ⁴	-	5,85
Zn	<i>Tiburionella viscana</i> ⁴	-	0,79

¹ EC50 misurato in mg/L a 15 minuti (Kungolos et al., 2004).

² LC50 misurato in mg/L a 24h, corallo esposto a concentrazione di Cu pari a 0,1 mg/L (Sabdoni A., 2009).

³ EC50 in mg/kg a 7 giorni, determinato utilizzando l'inibizione della crescita della microalga *C.closterium*, esposta a sedimenti contenenti 10 mg/L di Cu, Cd e Pb (Moreno-Garrido et al., 2003).

⁴ LC50 in mg/L a 48 h valutando la mortalità dell'anfipodo *T. viscana* (Melo et al., 2007).

1.2 Determinazione della Disponibilità attraverso estrazioni chimiche selettive

Nei sedimenti marini la frazione disponibile dei metalli di origine antropogenica può essere determinata applicando metodi di estrazione parziale con acido cloridrico diluito e con acido acetico, mediante metodi di estrazione sequenziale, e attraverso la determinazione dei solfuri acidi volatili e dei metalli simultaneamente estratti nei sedimenti (AVS-SEM, Acid Volatile Sulfides - Simultaneously Extracted Metals) (Peijnenburg e Jager, 2003).

L'applicazione di un metodo di estrazione sequenziale fornisce informazioni dettagliate riguardo l'origine, la disponibilità, la mobilità e il trasporto dei differenti metalli in tracce. Un metodo è stato sviluppato dall'European Community Bureau of Reference (BCR) con lo scopo di standardizzare le varie procedure descritte in letteratura, poiché le differenti procedure variando il numero degli step, i reagenti e le condizioni di estrazione, rendevano difficile il confronto dei risultati di differenti studi condotti sulla disponibilità dei metalli (Tessier et al., 1979; Quevauviller, 1998a; Quevauviller, 1998b). La procedura simula la mobilità e la ritenzione delle specie chimiche in natura tramite il cambiamento delle condizioni ambientali, quali pH, potenziale redox e degradazione della sostanza organica. Il campione viene sottoposto a trattamento con una serie di reagenti, con lo scopo di aumentare la forza di estrazione di ciascuno step in modo da estrarre i metalli presenti nei differenti componenti dei sedimenti. Gli estraenti utilizzati nella procedura di solito possono essere elettroliti inerti, acidi deboli, agenti riducenti, agenti ossidanti e acidi forti (De Andrade Passos et al., 2010). Tuttavia questa procedura richiede complessi trattamenti chimici, che risultano dispendiosi in termini di tempo ed i risultati sono operativamente definiti. Una definizione operativa indica che i risultati sono dipendenti dal metodo analitico impiegato (Lorring and Rantala, 1992). Inoltre, anche se i metalli sono principalmente associati a sorgenti monofasi, le misurazioni chimiche risultano complesse, poiché è intrinsecamente difficile estrarre la singola frazione di interesse escludendo tutte le altre.

Con l'acronimo AVS-SEM (Acid Volatile Sulfides - Simultaneously Extracted Metals) si indicano delle metodiche di estrazione parziale dei sedimenti che consentono di determinare la disponibilità e la tossicità dei metalli bivalenti quali Cd, Cu, Ni e Zn. La frazione SEM corrisponde alla frazione estraibile con un attacco acido a freddo con

HCl diluito e rappresenta quella frazione dei metalli che nel sedimento è associata ai solfuri volatili, e quindi più labile e potenzialmente biodisponibile (Allen et al., 1993). La misura di AVS è utilizzata per quantificare la presenza di solfuri amorfi, che in ambiente anossico agiscono come sequestratori di metalli, particolarmente importanti per quelli che tendono a formare solfuri stabili. Questa tecnica è stata messa a punto dalla U.S. EPA a partire dai primi anni '90 (Allen et al., 1993) ed ha avuto una notevole diffusione e applicazione sia a livello statunitense che europeo. Il rapporto molare SEM/AVS è una misura qualitativa della mobilità dei metalli presenti nel sedimento. Qualora il rapporto sia minore di 1, si avrà un eccesso di substrato legante e di conseguenza una bassa disponibilità dei metalli. Differentemente, un rapporto maggiore di 1 indica la presenza di metalli in eccesso, che possono essere potenzialmente biodisponibili e quindi contribuire alla tossicità dei sedimenti.

L'applicazione di un metodo di estrazione parziale rappresenta una buona alternativa rispetto ai metodi sopra citati, poiché risulta come una procedura semplice ed è in grado di individuare la fase labile dei sedimenti contenente metalli. Questo metodo rappresenta la procedura analitica più efficace ed utile per identificare le anomalie antropogeniche in uno studio regionale ed inoltre risulta strettamente correlata con la frazione biodisponibile (Snape et al., 2004). In letteratura, differenti metodi di estrazione parziale sono stati proposti; acido nitrico, acido cloridrico e acido acetico sono stati tutti testati a diverse concentrazioni, diversi tempi di estrazione e temperature (Chester and Hughes, 1967). L'estrazione parziale con acido acetico è uno dei trattamenti chimici più deboli, che può essere utilizzato per rimuovere efficacemente la frazione di metalli debolmente legata alla matrice del sedimento. L'acido acetico 0,11 M è in grado di rimuovere gli elementi trattenuti in posizione di scambio ionico, in composti amorfi di Fe e Mn facilmente solubili, nei carbonati e quelli debolmente legati alla sostanza organica. Inoltre, l'acido acetico in fase di estrazione non attacca il reticolo silicatico ed i composti di Fe e Mn resistenti (Lorrington and Rantala, 1992).

Nel presente studio è stato scelto di utilizzare un metodo di estrazione parziale con acido cloridrico 1 M, poiché HCl è un acido forte in grado di attaccare la fase labile nella matrice dei sedimenti. Inoltre, grazie alle sue proprietà riducenti è in grado di estrarre efficacemente i metalli associati alla fase organica labile e ai solfuri amorfi, che controllano la biodisponibilità dei metalli nei sedimenti in condizioni anossiche o parzialmente ossidati (Snape et al., 2004).

1.3 La Pialassa Baiona

1.3.1. Inquadramento geografico

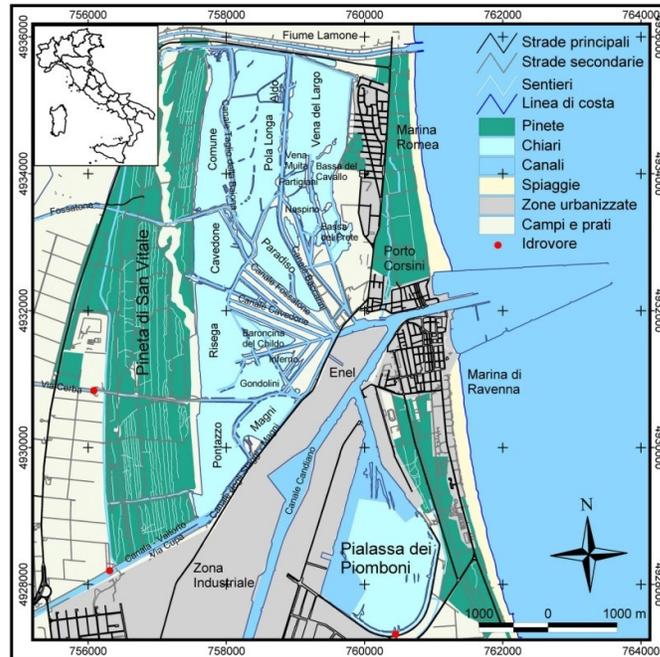


Figura 1.1 Mappa della Pialassa Baiona, dove sono indicati i principali canali, gli specchi d’acqua e la localizzazione del polo industriale.

La Pialassa Baiona è una laguna salmastra situata tra il porto della città di Ravenna e la foce del fiume Lamone e copre un’area di circa 11 km². La laguna è costituita da piccoli e poco profondi specchi d’acqua, chiamati “chiar”, che risultano interconnessi da canali artificiali profondi qualche metro che si dipartono dal porto di Ravenna (Canale Candiano). La Pialassa è delimitata da due serie di cordoni sabbiosi che si sviluppano parallelamente alla costa, mentre i limiti settentrionali e meridionali sono definiti da strutture artificiali, come il porto e l’area industriale (Gabbianelli et al., 2003). L’attuale geomorfologia-sedimentologia del sistema è il risultato delle trasformazioni legate all’attività antropogenica e la sua sopravvivenza dipende da un delicato equilibrio tra la conservazione delle risorse (Convenzione di Rasmussen) e l’impatto dell’uomo sull’area (Donnini et al., 2007). La laguna riceve le acque dolci attraverso cinque canali principali (Baiona, Fossatone, scarichi di Via Cupa, Via Cerba e Canale-Valtorta), che drenano sia aree agricole che aree urbane, apportando così nel sistema lagunare acque di scarichi urbani ed industriali. In

particolare, gli scarichi urbani ed industriali interessano la zona sud della Baiona, che riceve le acque di scarico del polo industriale e le acque di raffreddamento delle due centrali termoelettriche (EniPower ed Enel). Questi scarichi immettono nella laguna elevate quantità di nutrienti che vanno ad arricchire le acque e causano elevati fenomeni di eutrofizzazione, tipici di queste zone, caratterizzate da un basso ricambio idrico, che comporta fenomeni di anossia e di crisi distrofiche, caratterizzate da frequenti fioriture di macroalghe nei mesi estivi. La laguna è caratterizzata da fondali prevalentemente fangosi con un contenuto variabile sia per le proporzioni di argilla e limo sia per il contenuto di sostanza organica. In prossimità delle dune si ha la presenza di sedimenti maggiormente sabbiosi (Ponti et al., 2003).

La valenza naturalistica dell'area è stata riconosciuta con la designazione a Zona di Protezione Speciale (ZPS IT 4070014), ai sensi della direttiva 79/409/CEE, e di Sito di Importanza Comunitaria (SIC IT 4070004), ai sensi della direttiva 92/43/CEE. L'area è anche riconosciuta a livello nazionale come Zona di Pre-Parco nel Parco Regionale del Delta del Po (L.R. 11/88). Con il D.M. 13/07/1981 è stata inserita nella lista delle zone umide di importanza internazionale, secondo la Convenzione di Ramsar.

1.3.2 Origine, fonti, e livelli degli inquinanti nei sedimenti

L'analisi dei sedimenti della Pialassa Baiona risulta importante poiché oltre a registrare lo stato attuale del sistema lagunare, fornisce informazioni sulla storia passata, considerando anche su lungo periodo lo stato di contaminazione dei sedimenti. Le principali cause di degrado ambientale della Pialassa Baiona sono dovute alla contaminazione dell'area ad opera di agenti chimici persistenti, fra cui molti composti organici non polari e metalli pesanti. Infatti, la laguna è stata interessata dall'inquinamento industriale, proveniente dal polo chimico della città, dal 1958 al 1976.

I contaminanti possono essere adsorbire al particolato in sospensione nella colonna d'acqua ed andare incontro a trasporto e sedimentazione, così possono essere accumulati nei sedimenti. La sedimentazione, però, può limitare la mobilità e la

biodisponibilità di alcuni inquinanti, così da ridurre i potenziali effetti negativi sull'ecosistema. In contrapposizione a quanto detto sopra, un eccessivo carico di contaminanti può rendere il sedimento stesso una possibile sorgente di inquinamento, che può avere effetti anche dopo lungo tempo che la fonte di immissione è cessata (Fabbri et al., 2003).

Studi precedenti hanno messo in evidenza come il mercurio, gli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) ed i polimeri sintetici siano tra i principali inquinanti che contaminano i compartimenti sedimentari della Baiona (Fabbri et al., 1998). Questi contaminanti possono raggiungere il sistema lagunare attraverso differenti vie di trasporto, come ad esempio attraverso le acque dolci dei canali artificiali che ricevono le acque reflue agricole, attraverso le acque di scarico urbane ed industriali, attraverso le deposizioni atmosferiche o per mezzo di flussi di marea che coinvolgono l'area portuale. Altri studi, condotti negli anni nella Baiona, hanno messo in luce la presenza di alti livelli di metalli, di PAHs, di bifenili policlorurati e di altri metalli nei sedimenti superficiali e profondi. Le concentrazioni di questi inquinanti mostravano alti valori nella zona sud con una diminuzione, anche se non regolare, spostandosi verso la parte nord della laguna (Fabbri et al., 1998; Trombini et al., 2003).

Nonostante il suo rilascio in laguna sia cessato a metà degli anni 90, il principale contaminante di questo sistema lagunare, sia per abbondanza sia per pericolosità, risulta essere il mercurio, con un carico totale che va da 0,13 a 250 mg/kg di peso secco (Trombini et al., 2003).

Precedenti studi hanno messo in luce l'esistenza di una correlazione tra le concentrazioni totali di mercurio nei sedimenti ed il livello complessivo di contaminazione dovuto ad altri inquinanti, come PAHs e polimeri sintetici (Fabbri et al., 2000). Uno studio sui sedimenti superficiali della Baiona, ha mostrato come il bacino lagunare risulti ancora contaminato dal mercurio (Ponti et al., 2010). Alcuni campioni analizzati presentavano valori di concentrazione superiori ad 1 mg/kg con picchi di concentrazione che superavano i 100 mg/kg. Lo studio ha evidenziato la persistenza di elevate concentrazioni di mercurio nelle zone meridionali, dove confluiscono i reflui industriali, e di concentrazioni più basse, in alcuni casi inferiori al mg/kg, nelle zone centrali e settentrionali (Fabbri et al., 2003; Guerra et

al., 2009). Miserocchi et al. (1990) hanno rilevato un'elevata concentrazione di Hg accumulata nei sedimenti della Pialassa Baiona con un intervallo di 54,7-161 ppm; comunque in via di ricopertura, anche se i meccanismi di ridistribuzione dovuti alla marea rallentano tale processo. Tale studio ha anche messo in evidenza che la granulometria superficiale dei sedimenti risulta essere di tipo siltoso-argilloso e non sabbioso, il che può portare ad una deposizione con velocità trasversale molto bassa.

Risultati di letteratura relativi agli altri metalli, considerati nel presente studio (Cu, Pb, Cr, Cd, V, Zn, Mn, Sr, Ba e Co), sono riassunti sotto in un breve sommario.

Uno studio condotto nel 1982 ha evidenziato una distribuzione del Pb abbastanza omogenea su tutta l'area lagunare con una concentrazione media di 47 mg/kg (Miserocchi et al., 1990). Studi successivi (Guerra et al., 2009) hanno rilevato una diminuzione nella concentrazione del Pb nella zona centrale e settentrionale della laguna, come si può vedere dalla **Tabella 1.2** (Matteucci et al., 2005; Donnini et al., 2007).

Il contenuto di Cd risultava avere una concentrazione maggiore, con un valore di 1,12 mg/kg, nella zona settentrionale rispetto al resto dell'area, come rilevato dallo studio condotto da Ballardini et al. nel 1994. In particolare, da questo studio la concentrazione di Cd risultava elevata in zone caratterizzate da uno scarso ricambio idrico o da immissione di acque con salinità diverse. Donnini et al. (2007) hanno rilevato per il Cd una concentrazione prossima a quella di Ballardini et al., come si può vedere dalla **Tabella 1.2**. Dal confronto con i risultati ottenuti da indagini eseguite in altre zone costiere, i valori riscontrati per il Cd rientrano nei valori riportati in **Tabella 1.3** (Guerzoni et al., 1984).

La presenza di Cr è stata analizzata nelle forme trivalente ed esavalente, le quali sono risultate inferiori ai limiti della metodica applicata nello studio condotto da Ballardini et al. (1994), con un intervallo di concentrazione da 17,5 a 203,5 mg/kg. Donnini et al. (2007), in uno studio condotto nel 2007, hanno rilevato una concentrazione media di Cr pari a 245,4 mg/kg nella zona centro-sud, mentre Guerra et al. (2009) hanno rilevato una concentrazione media di 132 ± 31 mg/kg nella zona centro-nord della Pialassa Baiona (**Tabella 1.2**). Da un confronto con la **Tabella 1.3**, questi valori rientrano nell'intervallo di concentrazioni del cromo per l'Adriatico.

Tabella 1.2 Confronto delle concentrazioni medie e range (mg/kg) dei metalli presenti nei sedimenti superficiali della Pialassa Baiona. Dati provenienti da differenti studi di letteratura.

	Zona sud 1982 ¹	Zona sud 2000-2002 ²	Zona centro-sud 2007 ³	Zona centro-nord 2004-2005 ⁴
Pb	47 (40-51)	43 (38- 49)	33,8	6,8±2,0 (1,8-11)
Cd	-	1,5 (1,1-2,5)	-	d.l.-0,7
Cu	66 (53-75)	75 (57-100)	68,8	28±8,5 (13-65)
Cr	-	-	245,4	132±31 (69-369)
Hg	70 (29-161)	24 (11-43)	-	2,2±1,0 (0,4-5,5)
Zn	148 (139-156)	501 (350-822)	276,2	-
Ni	-	-	79	54±14 (35-133)

¹ Studio condotto da *Miserocchi et al.*, 1990.

² Studio condotto da *Matteucci et al.*, 2005.

³ Campionati 5 siti diversi su tutta l'area lagunare, riportato il valore medio della concentrazione (*Donnini et al.*, 2007).

⁴ Campionati 12 siti diversi prima e dopo un intervento di dragaggio (*Guerra et al.*, 2009)

Come si può vedere dal confronto dei risultati riassunti in **Tabella 1.2**, le concentrazioni del Cu nella zona sud della Pialassa Baiona sono risultate più elevate di quelle misurate nella zona nord (*Miserocchi et al.*, 1990; *Matteucci et al.*, 2005; *Donnini et al.*, 2007). La presenza costante del Cu può derivare dal dilavamento dei terreni agricoli circostanti, poiché il rame, come lo zinco, è impiegato come ammendante in agricoltura ed è contenuto in diversi antiparassitari (*Ballardini et al.*, 1994).

I dati della **Tabella 1.2** comparati a quanto riportato in **Tabella 1.3** mostrano che il contenuto di rame presente nella Pialassa Baiona ricade all'interno dei range di concentrazione ritrovato nell'Adriatico centrale. Per quanto riguarda lo Zn studi precedenti mostrano un forte aumento nella concentrazione passando da un valore di 148 mg/kg nel 1982 ad un valore di 501 mg/kg nel 2002, come si può vedere in **Tabella 1.2** (*Miserocchi et al.*, 1990; *Matteucci et al.*, 2005).

Tabella 1.3 Contenuto di metalli nei sedimenti superficiali di diversi ambienti marini e costieri.

Metalli*	Nord Adriatico¹	Mare Adriatico²	Adriatico settentrionale e centrale³	Mar Mediterraneo¹
Cd	0,7	-	0,20±0,25 0,04-0,97 0,11	1,6
Cr	44	-	96,1±50,6 3-247 85,5	17
Cu	25	20,2-49,4	96,1±50,6 2-86 8	18
Hg	0,24	-	-	56
Pb	31	21,8-50,2	27,3±12,5 10-50 30	73,0
Zn	87	89,1-146	80,8±40,8 27-162 76	-
Co	12	-	10,9±6,1 4-26 9,9	10
Mn	590	870-3270	1000±900 400-4700 542	188
Ni	49	62,1-153	59±53,8 12-205 38	22
Fe	12848 ²	31900-38400	3,7±1,5 1,8-6,0 1,5	-
V	-	-	67,7±41 10-137 53	-

* Concentrazioni espresse in mg/kg

¹ concentrazioni espresse in mg / kg s.s (Guerzoni et al., 1984; Frignani et al., 1978).

² Siti campionati in differenti zone del Mar Adriatico, riportato valore minimo e massimo (Tankéré et al., 2000).

³ Concentrazione media ± d.s, valori minimo e massimo e mediana; concentrazione Fe in % (De Lazzari et al., 2004).

In conclusione, l'entità dell'inquinamento da metalli nella Baiona non è facile da delineare; non solo per i limiti legati ai metodi di campionamento o ai metodi di analisi utilizzati, ma anche dal fatto che i valori dei metalli che si possono rilevare per i campioni presi in esame, dipendono dalle caratteristiche mineralogiche, granulometriche e chimo-fisiche dei fondali e dalla circolazione delle acque nel bacino. Tutti questi fattori rendono difficile una correlazione fra i vari metalli o fra i metalli e le possibili fonti di inquinamento

1.4 Lo stato di qualità dei sedimenti e le linee guida nazionali e internazionali

La valutazione dello stato di qualità dei sedimenti non è di facile definizione, poiché i sedimenti si presentano come sistemi complessi, caratterizzati da microambienti, nei quali possono variare le condizioni chimiche, fisiche e biologiche. Queste condizioni possono influenzare a loro volta la tossicità ambientale degli inquinanti contenuti nel sedimento e la loro biodisponibilità. Inoltre, non esiste una metodologia universalmente accettata per valutare lo stato di inquinamento dei sedimenti.

A livello europeo, la Direttiva quadro in materia di tutela delle acque e dei sedimenti 2000/69/CE prevede la riduzione e la graduale eliminazione dell'inquinamento provocato dallo scarico, emissioni e rilascio di sostanze pericolose definite "prioritarie". Questa Direttiva istituisce un quadro d'azione per migliorare e ripristinare i corpi idrici superficiali europei, al fine di raggiungere un "buono stato" sia chimico che ecologico delle acque superficiali entro il 2015, in base alle disposizioni di cui all'allegato V. La Direttiva 2000/69/CE definisce inoltre gli standard di qualità ambientale (SQA) necessari per il raggiungimento nei corpi idrici di un buono stato chimico. Gli SQA indicano la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata al fine di tutelare la salute umana e l'ambiente.

A livello italiano, il DM 367/03 "*Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 152/1999*" ha individuato standard di qualità per 160 sostanze

pericolose nelle acque superficiali interne, di transizione e marino-costiere e standard di qualità per 27 sostanze nei sedimenti di acque marino-costiere, lagunari e di stagni costieri. Il DM 367/03 è stato sostituito dal Decreto Legislativo 152/06, che ha recepito a livello nazionale la Direttiva 2000/69/CEE ed ha fissato nuovi standard di qualità per le sostanze pericolose. Questi standard di qualità sono stati elaborati tenendo conto degli effetti sulla salute umana e di quelli eco tossicologici, attraverso l'uso di saggi biologici acuti e cronici e attraverso l'applicazione di fattori di sicurezza.

Il D.Lgs. 152/06 è stato successivamente modificato ed integrato dal Decreto Legislativo n.219 del 20/12/2010 che stabilisce delle specifiche tecniche per l'analisi chimica ed il monitoraggio delle acque e definisce i nuovi standard di qualità ambientale (SQA) per le sostanze definite prioritarie e per altri inquinanti come previsto all'articolo 16 della direttiva 2000/60/Ce (**Tabella 1.4**).

Per quanto riguarda i sedimenti, per alcune sostanze dell'elenco di priorità della Direttiva Europea 2008/105, sono stati individuati standard di qualità specifici che possono sostituire gli standard di qualità relativi alla colonna d'acqua. Tali standard sono stati individuati solamente per i corpi idrici marino-costieri e di transizione (lagune ed estuari). Inoltre, sono stati individuati standard di qualità dei sedimenti (SQG) per alcune sostanze non presenti nell'elenco di priorità, come arsenico e cromo. Per tutti gli standard di qualità dei sedimenti è ammesso uno scostamento del 20% dal valore di riferimento a causa della complessità della matrice e dell'incertezza della misura. Nell'eventualità che i valori misurati superino gli SQG per le sostanze riportate nell'elenco di priorità (**Tabella 1.4**), è obbligatorio valutare gli effetti sull'ecosistema per mezzo di saggi biologici e gli effetti sulla salute umana.

A livello internazionale, le principali organizzazioni governative di protezione ambientale hanno cercato di individuare opportune linee guida per identificare i criteri di qualità per i sedimenti con lo scopo di valutare l'eventuale stato di contaminazione. Le linee guida internazionali più utilizzate sono quelle sviluppate dal *National Oceanic and Atmosphere Administration* (NOAA) (Long & Morgan, 1990), per valutare il potenziale rischio ecologico associato alla presenza dei metalli in traccia nei sedimenti. L'obiettivo delle linee guida è di classificare il campione di sedimento in "tossico" o "non tossico", in base ai valori di concentrazione degli elementi, e di classificare l'eventuale tossicità. La NOAA ha elaborato un approccio dei range di effetto, basato sui dati pesati in base alle evidenze sperimentali, con lo scopo di valutare le caratteristiche chimiche dei sedimenti costieri. Con quest'approccio sono stati definiti

due livelli di riferimento ERL (Effect Range Low) e ERM (Effect Range Medium), che indicano rispettivamente la concentrazione al di sotto della quale raramente si presentano effetti avversi e la concentrazione al di sopra della quale frequentemente si verificano effetti negativi sugli organismi acquatici (Long et al., 1995).

Tabella 1.4 Standard di qualità dei sedimenti per i metalli

Elemento	SQA-MA ^{1 2}	NOAA*		FLORIDA*	
	mg/kg s.s.	ERL	ERM	TEL	PEL
As	12	8,2	70	7	41
Cd	0,3	1,2	9,6	0,68	4
Zn	-	150	410	124	271
Cu	-	34	270	18	108
Hg	0,3	0,15	0,71	0,13	0,70
Ni	30	20,9	51,6	16	43
Pb	30	46,7	218	30	112
Cr totale	50	81	370	52	160
Cr VI	2	-	-	-	-

(1) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).

(2) In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato chimico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella.

(4) Standard di qualità per i metalli riportati nell'elenco prioritario.

* Valori di concentrazione espressi in mg/kg

L'obiettivo delle linee guida è di classificare il campione di sedimento in "tossico" o "non tossico", in base ai valori di concentrazione degli elementi, e di classificare l'eventuale tossicità. La NOAA ha elaborato un approccio dei range di effetto, basato sui dati pesati in base alle evidenze sperimentali, con lo scopo di valutare le caratteristiche chimiche dei sedimenti costieri. Con quest'approccio sono stati definiti due livelli di riferimento ERL (Effect Range Low) e ERM (Effect Range Medium), che indicano rispettivamente la concentrazione al di sotto della quale raramente si presentano effetti avversi e la concentrazione al di sopra della quale frequentemente si verificano effetti negativi sugli organismi acquatici (Long et al., 1995).

I valori di ERL e di ERM vengono calcolati aritmeticamente da un database creato dall'unione dei dati sugli effetti chimici e biologici dei singoli elementi, includendo anche i dati ottenuti in campo ed in laboratorio. I valori di ERL e ERM di alcuni metalli, considerati nel presente lavoro, sono riportati in **Tabella 1.4**.

Un modello simile a quello NOAA è stato sviluppato dal *Florida Department of Environmental Protection* (MacDonald, 1994), definito anche “approccio dei livelli di effetto” (approccio Florida) e si basa sull’estensione del database originariamente definito dal NOAA per sviluppare gli SQG per i sedimenti marini. Questo approccio ha definito due livelli di effetto, basandosi su dati di caratterizzazione chimica di sedimenti, su dati relativi ad associati effetti biologici derivati da test di tossicità su sedimenti drogati e/o risultati di studi di campo condotti su molti siti del Nord America, includendo anche i dati relativi a sedimenti che non hanno fatto registrare effetti biologici avversi per gli organismi. I livelli di riferimento che sono stati definiti sono il TEL, il livello soglia di effetto, e il PEL, livello di probabile effetto sugli organismi acquatici (**Tabella 1.4**).

2. MATERIALI E METODI

2.1 Disegno campionamento

Nel definire il disegno di campionamento applicato, si è tenuto conto che il sistema lagunare Pialassa Baiona, dove è stato condotto il presente studio, è un'area comunicante sia con la zona costiera sia con l'area portuale ed industriale della città di Ravenna. Proprio per questo è stata ipotizzata l'esistenza di due tipi di gradienti: un gradiente naturale terra-mare, tipico degli ambienti lagunari costieri, che presenta una direzione principale da est verso ovest ed è legato all'idrologia del sistema, in particolare alla velocità della corrente, al ricambio idrico, al ritardo di marea, alla salinità, alla concentrazione dei nutrienti ed alle fluttuazioni di temperatura. Un gradiente antropico, legato alla vicinanza con l'area portuale, con i poli industriali della città ed anche alla presenza lungo il Canale Magni di due centrali termoelettriche (EniPower ed ENEL). L'impatto antropico ha la sua massima entità nella zona meridionale della Pialassa Baiona, dove vengono direttamente scaricate le acque reflue urbane, industriali e le acque di raffreddamento delle centrali. I principali disturbi antropici che sono stati presi in considerazione nello studio sono la concentrazione dei nutrienti, l'inquinamento chimico e l'inquinamento termico. Il gradiente antropico presenta un andamento crescente che va da nord verso sud e risulta essere sostanzialmente perpendicolare al gradiente naturale terra-mare (**Figura 2.1**) (Ponti et al., 2006).

Tenendo conto della presenza di questi due gradienti, il disegno di campionamento applicato è di tipo misto: ortogonale e gerarchico, dove sono stati considerati tre fattori di analisi: Distanza dalle sorgenti di disturbo, Distanza dal mare ed i Siti di campionamento all'interno dell'interazione dei due fattori precedenti. Per i primi due fattori sono stati considerati due livelli fissi (vicino e lontano), mentre per il fattore Siti sono stati considerati tre livelli casuali (A, B e C). Le diverse combinazioni tra vicino e lontano dal mare e dalla sorgenti di disturbo identificano 4 aree (1, 2, 3 e 4); sono state campionate in questo modo due aree vicino al disturbo antropico (area 1 e 2) localizzate lungo i canali Magni e Staggi, due aree lontane dal disturbo (area 3 e 4) localizzate lungo i canali Fossatone e Taglio della Baiona, ma allo stesso tempo, per quanto riguarda il gradiente naturale terra-mare: due aree vicino al mare (area 2 e 3) e due aree

lontane dal mare (area 1 e 4), come riportato in **Tabella 2.1**. Per ciascuna area sono stati poi scelti in modo casuale 3 siti di campionamento (A, B e C) e per ogni sito sono state presi 3 campioni replica, come in **Figura 2.1**, ottenendo alla fine un totale di 36 campioni di sedimento. Le stazioni sono state localizzate tramite l'uso di un DGPS e sono state campionate con una benna box core Wildco®. Per le analisi chimiche sono stati prelevati i primi 5 cm di sedimento.

Tabella 2.1 Distribuzione delle aree nel disegno di campionamento

		DISTANZA DAL MARE	
		vicino	lontano
DISTANZA DAL DISTURBO	vicino	Area 2 3 siti 3 repliche	Area 1 3 siti 3 repliche
	lontano	Area 3 3 siti 3 repliche	Area 4 3 siti 3 repliche

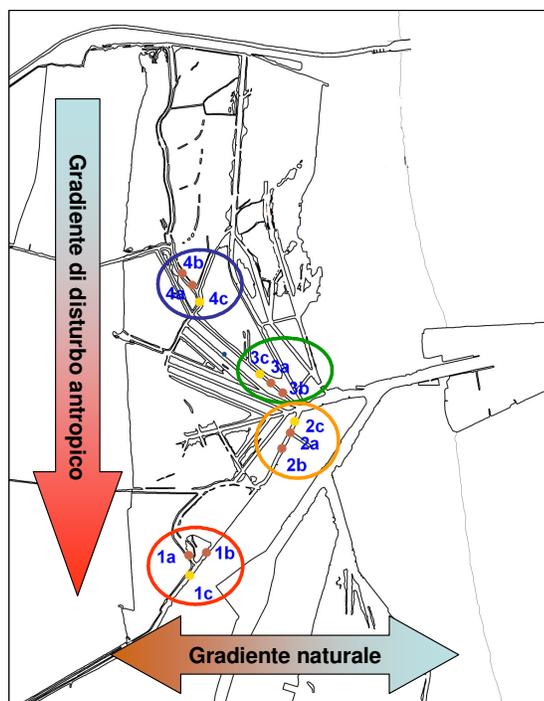


Figura 2.1 Aree e Siti di campionamento.

2.2 Determinazione della materia organica e della granulometria

Al fine di determinare le reali concentrazioni degli elementi presi in esame, è stata calcolata la LOI % (*loss of weight on ignition*), che permette di determinare la stima indiretta del contenuto di carbonio organico all'interno dei sedimenti allo scopo di valutare l'esistenza di una relazione tra la concentrazione dei metalli e la quantità di sostanza organica. La stima della LOI% è stata eseguita tramite la misura della perdita di peso in funzione della temperatura. Quest'analisi è un metodo semplice e rapido per stimare il contenuto di sostanza organica e di carbonati nei sedimenti, anche se fornisce indicazioni approssimative (Tagliapietra et al., 1998). La correttezza nella stima è strettamente legata alla scelta della temperatura, che può portare alla perdita di sali volatili, acque di struttura e carbonio inorganico presenti nel campione (Heiri et al., 2001). Per questo è importante scegliere con attenzione la temperatura di incenerimento in muffola. Lo scopo dell'analisi è di misurare le quantità di acqua, anidride carbonica, materia organica e altre sostanze volatili contenute nel campione. I campioni umidi prima della combustione in muffola sono stati posti nei crogioli, di cui è stata misurata la tara ed il peso umido, e lasciati essiccare in stufa a 80°C per 24 h fino a raggiungere un peso costante. Trascorse le 24 h i campioni sono stati ripesati per ottenere il peso secco e poi sono stati posti in muffola a 450°C per 8 ore. Alla fine, per ciascun campione è stato misurato il peso delle ceneri.

La stima della LOI% è determinata come percentuale di perdita in peso attraverso la seguente equazione:

$$LOI\%_{400} = ((NS - NC) / NS) * 100$$

dove NS rappresenta il peso netto del campione prima della combustione e NC è il peso netto delle ceneri. Al fine di valutare la presenza di una relazione tra la distribuzione e concentrazione dei metalli presi in esame ed i differenti componenti dei sedimenti è stata effettuata un'analisi granulometrica dei 36 campioni. Il contenuto di sabbia grossolana (>250µm), di sabbia fine (250-63µm) e della frazione fine (<63µm) presente nei campioni è stato misurato come percentuale del peso secco dopo che il sedimento è stato sottoposto a setacciatura ad umido.

Una quantità di sedimento è stata setacciata con una piccola quantità di acqua prima a 250 µm e poi attraverso un setaccio con maglie di 63 µm. Le singole frazioni sono state filtrate e trattenute per mezzo di filtri di carta impiegando una pompa a vuoto. I singoli filtri utilizzati sono stati pesati prima della filtratura, così da ottenere la tara. Dopo aver filtrato le singole frazioni, i filtri sono stati messi a seccare in stufa a 80°C per 24 ore. Dopo le 24 h i filtri sono stati pesati per ottenere il peso secco.

Alla fine, i pesi ottenuti per tutti i campioni sono stati analizzati per calcolare il peso netto del sedimento di ciascuna frazione, il contenuto totale di sedimento per ciascun campione e la % in peso di ciascuna frazione misurata.

Il peso netto di ciascuna frazione è stato calcolato attraverso la differenza tra il peso secco e la tara del filtro. Il contenuto totale di sedimento per ciascun campione è stato calcolato dalla somma dei pesi netti di ogni frazione. Per determinare la % in peso di ciascuna frazione è stata utilizzata la seguente equazione:

$$(\text{Peso netto per ciascuna frazione} / \text{Peso totale di sedimento del campione}) * 100$$

2.3 Determinazione dei metalli totali

Il metodo prevede la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con una miscela di acidi forti a caldo secondo la metodica EPA 3052 modificata (U.S. EPA, 2007a). La maggior parte dei metodi di analisi quantitativa (FAAS, GFAAS, ICP-OES e ICP-MS) richiedono l'impiego di campioni in forma liquida compatibili con i metodi di introduzione del campione. Per questo motivo i campioni sono stati precedentemente sottoposti a digestione con una miscela di acidi forti (Florian et al., 1998.). Alcuni studi hanno dimostrato che l'impiego del metodo di dissoluzione mediante forno a microonde risulta essere la metodologia più adatta nella digestione di matrici complesse come suoli e sedimenti, contenenti ossidi, argille, silicati e materia organica (Bettinelli et al., 2000; e Xiang Wen Lingzheng et al., 1997).

In un metodo di mineralizzazione mediante “digestore” a microonde l'efficienza di estrazione è strettamente legata alla scelta del programma di digestione (durata e potenza del microonde), alla composizione e quantità del campione impiegato ed alla proporzione degli acidi nella miscela di digestione. Per quanto riguarda i sedimenti, la miscela di digestione più utilizzata include acido nitrico, acido cloridrico, acido fluoridrico ed eventualmente perossido di idrogeno. L'acido nitrico risulta attivo a temperatura ambiente e decompone la sostanza organica, mentre alle alte temperature e pressioni può portare i sedimenti alla quasi completa mineralizzazione. L'acido fluoridrico è essenziale poiché è l'unico acido in grado di dissolvere completamente i silicati e di rilasciare tutti i metalli, inclusi i metalli associati come Al, Fe e Li, utilizzati per la normalizzazione dei dati (Lorring, D.H and Rantala, R.T.T., 1992). Il perossido di idrogeno viene impiegato nella miscela di digestione come reagente di dissoluzione, in quanto può produrre molto ossigeno attivo anche alle basse temperature e può risultare molto efficace nel processo di dissoluzione in combinazione con HNO_3 (Rao et al., 2008).

I campioni di sedimento, precedentemente essiccati a bassa temperatura ($< 40^\circ\text{C}$) per evitare la perdita di elementi volatili, sono stati macinati in un mortaio d'agata e poi setacciati a $63\ \mu\text{m}$. Per l'analisi dei campioni sono stati impiegati 1 ml di HNO_3 (65% suprapuro), 2 ml di HCl (37% suprapuro), 1 ml di HF (40% suprapuro) e 1 ml di H_3PO_4 (85% di grado analitico).

La mineralizzazione del campione è stata eseguita con un sistema di digestione al microonde (Milestone, modello MLS-1200 MEGA, **Figura 2.2**) in recipienti di teflon da 100 ml. Una quantità nota di campione è stata accuratamente pesata nelle bombe di teflon (circa 200 mg). Il campione è stato sottoposto ad uno step di pre-digestione a temperatura ambiente con HNO₃ e HCl. Dopo circa un'ora sono stati aggiunti 1 ml di H₃PO₄ e 1 ml di HF ed i vessel sono posti nel forno microonde secondo il seguente ciclo operativo: 6' a 250 W, 6' a 400 W, 6' a 700 W e 6' a 350 W. Dopo il raffreddamento, i campioni sono stati filtrati e portati a un volume finale di 50 ml con H₂O deionizzata e conservati in frigo a 4°C fino all'analisi effettuata con ICP-OES.

Il controllo di qualità della metodologia analitica, in termini di precisione ed accuratezza, è stato valutato mediante l'uso di materiali di riferimento certificati: PACS-2, un sedimento marino proveniente da un'area portuale (National Research Council del Canada), MESS-3, un sedimento marino campionato nel mare di Beaufort, e BCR-146R, un fango di depurazione (Institute for Reference Materials and Measurements). Di seguito vengono riportati i risultati delle analisi, assieme ai valori di recupero (%) ed alle incertezze di misura (**Tabella 2.2**).



Figura 2.2 Microonde Milestone, modello MLS-1200 MEGA

I valori di Cr, Cu, Zn, Pb e Mn misurati nei materiali certificati (PACS-2, MESS-3 e BCR-146-R) hanno riportato valori di accuratezza elevati ($\pm 20\%$), con una percentuale di recupero intorno al 70-80%. Il recupero più elevato è stato rilevato per lo Zn nel PACS-2 e nel MESS-3 con una percentuale del 100%. I valori dell'errore misurati per tutti i metalli nei tre materiali certificati hanno riportato valori inferiori o prossimi al 10%, si può affermare quindi che il metodo che è stato applicato ha dato ottimi risultati in termini di precisione.

Tabella 2.2 PACS-2, MESS-3 e BCR-146R (a, b, c): Valori certificati, valori misurati e relative percentuali di recupero.

a) PACS-2

Elemento	Valore Misurato (mg/kg)	Valore Certificato (mg/kg)	% Recupero
Al ₂ O ₃	9 ± 1,68	12,51 ± 0,6	70
Fe ₂ O ₃	5 ± 0,25	5,84 ± 0,08	83
CaO	2 ± 0,18	2,74 ± 0,25	71
SO ₃	0,86 ± 0,01	3,22 ± 0,32	67
Cd	< d.l.	-	-
Cr	70 ± 1,6	90,7 ± 4,6	77
Cu	308 ± 13	310 ± 12	99
Ni	28 ± 4,18	39,5 ± 2,3	70
Mn	384 ± 2,27	440 ± 19	87
Zn	376 ± 17,22	364 ± 23	103
Hg	3,58 ± 0,13	3,04 ± 0,20	118
V	83 ± 18	133 ± 5	63
Co	< d.l.	11 ± 0,3	-
Ba	688 ± 147	-	-
Pb	162 ± 25	183 ± 8	88
Sr	176 ± 12	129 ± 11	64

b) Mess-3

Elemento	Valore Misurato (mg/kg)	Valore Certificato (mg/kg)	% Recupero
Al ₂ O ₃	11 ± 2,50	16,22 ± 0,43	70
Fe ₂ O ₃	5 ± 0,18	8,20 ± 0,21	59
CaO	1,27 ± 0,06	2,78 ± 0,11	46
SO ₃	0,12 ± 0,01	0,19	65
Cd	< d.l.	0,24 ± 0,01	-
Cr	84 ± 2,92	105 ± 4	80
Cu	22,6 ± 1,71	33,9 ± 1,6	67
Ni	31 ± 2,77	46,9 ± 2,2	66
Mn	284 ± 6	324 ± 12	88
Zn	158 ± 14	159 ± 8	99
Hg	0,093 ± 0,010	0,091 ± 0,009	103
V	< d.l.	243 ± 10	-
Co	10,04 ± 0,40	14,4 ± 2,0	70
Ba	604 ± 12	-	-
Pb	16,5 ± 1,77	21,1 ± 0,7	78
Sr	97,45 ± 2,6	276 ± 30	76

c) BCR-146R

Elemento	Valore Misurato (mg/kg)	Valore Certificato (mg/kg)	% Recupero
Fe ₂ O ₃	19 ± 0,8	19,5	97
Cd	9,2 ± 0,4	18,8 ± 0,5	49
Cr	163 ± 7,3	196 ± 7	83
Cu	840 ± 35,7	838 ± 16	100
Ni	53,4 ± 4,3	70 ± 5	76
Hg	8,26 ± 0,17	8,06 ± 0,40	103
Zn	2594 ± 81,4	3060 ± 60	85
Co	< d.l.	7,39 ± 0,27	-
Ba	665 ± 35,8	-	-
Pb	503,4 ± 21,6	609 ± 14	83
Sr	982 ± 22	-	-

2.4 Determinazione della frazione disponibile dei metalli

La determinazione dei metalli disponibili nei campioni è stata effettuata grazie ad un'estrazione parziale con HCl 1M. L'applicazione di un metodo di estrazione parziale rappresenta un buon compromesso tra selettività, sensibilità, precisione, costi ed utilità (Snape et al., 2001). La frazione di metalli disponibili all'interno dei sedimenti, sia di origine naturale che antropica, risiede nella fase minerale più labile o chimicamente più reattiva (Katz and Kaplin, 1981; Kersten and Förstner, 1991). In base al tipo di interazione ed al carattere chimico-fisico del sedimento, la frazione biodisponibile può essere presente o nelle acque interstiziali, dove esercita una maggiore influenza sul biota, o adsorbita sulle particelle di sedimento come materia organica, ossidi di Fe-Mn, carbonati o solfuri amorfi.

L'impiego di un metodo di estrazione parziale identifica un'importante alternativa rispetto alle tecniche di estrazione totale, poiché viene indicata come la tecnica più utile per identificare le influenze antropogeniche in uno studio regionale (Agemian and Chau, 1976). Questa tecnica si presenta come un metodo semplice, relativamente sicuro ed in grado di rilevare nei sedimenti la fase labile ed i serbatoi contenenti i metalli (Luoma and Bryan, 1982). In letteratura sono stati testati differenti metodi di estrazione parziale con acido nitrico, con acido cloridrico o con acido acetico, analizzati a differenti concentrazioni, tempi di estrazione e temperature (Chester and Hughes, 1967).

Per analizzare i campioni presi in esame nel nostro studio è stato impiegato HCl 1 M, che essendo un acido forte è in grado di attaccare la fase labile nella matrice dei sedimenti. Grazie alla sua capacità di dissolvere i sali di acidi deboli (carbonati e fosfati), HCl è in grado di solubilizzare i metalli legati agli ossidi di Fe e Mn, che possono essere uno dei maggiori serbatoi per i metalli in tracce (Luoma and Bryan, 1981; Chester et al., 1985). Inoltre, l'acido cloridrico risulta efficace nella decomposizione delle fasi organiche labili e dei solfuri amorfi, i quali controllano la biodisponibilità dei metalli nei sedimenti parzialmente ossidati ed in condizioni anossiche. L'applicazione di una corretta estrazione con HCl 1 M in studi ambientali può fornire la più grande distinzione tra metalli antropogenici e naturali, sfruttando al massimo l'equilibrio di estrazione dei metalli di origine antropogenica ed al contempo riducendo al minimo l'estrazione degli elementi geogenici presenti nella matrice.

L'efficienza di estrazione è influenzata sia dalla specifica natura della matrice sia dai parametri sperimentali, come il tempo di estrazione, la forza della soluzione acida, il rapporto tra sedimento e soluzione, la temperatura e la pressione. La forza della soluzione acida può influenzare il tempo richiesto per raggiungere l'equilibrio di estrazione, così come può incidere sull'equilibrio di concentrazione. Altre differenze analitiche possono derivare dall'utilizzo di differenti soluzioni acide che possono essere o troppo forti o troppo deboli. Alcuni studi hanno messo in evidenza che l'effetto di una soluzione 0,1 M di HCl può essere neutralizzata dall'interazione con i carbonati; al contrario concentrazioni molto forti di soluzioni HCl possono decomporre alcune fasi residuali dei sedimenti, in particolare gli strati alluminosilicati meno resistenti (Luoma and Bryan, 1981). L'impiego di concentrazioni intermedie di 1M HCl hanno dimostrato un apprezzabile capacità nella dissoluzione dei carbonati ed al contempo presentano un limitato impatto sulle argille residuali o sui solfuri (Snape et al, 2004).

La scelta del tempo di estrazione rappresenta un fattore di criticità nel determinare con la maggiore efficienza possibile il contenuto di contaminanti di origine antropogenica nei sedimenti oggetto di studio; l'impiego di tempi molto lunghi presenta una maggiore probabilità di raggiungere l'equilibrio chimico. Diversamente, l'impiego di tempi di estrazione brevi può condurre ad una estrazione incompleta in alcuni tipi di sedimento e può ridurre l'incertezza e la precisione analitica. Tuttavia, le linee guida per identificare il tempo di estrazione non sono ben definite e pochi studi di letteratura hanno confrontato direttamente i dati chimici ottenuti da uno studio regionale con le differenze osservate nelle comunità biologiche.

Sulla base di queste considerazioni, al fine di valutare la cinetica di estrazione dei metalli nei sedimenti oggetto di questo studio, sono state condotte una serie di prove replicate a cinque diversi tempi di reazione: 2, 4, 8, 16 e 24 ore.

Le estrazioni sono state effettuate con 1 g di sedimento precedentemente seccato ad una temperatura inferiore ai 40°C e 20 ml di una soluzione di HCl 1 M, che successivamente è stata posta in agitazione su agitatori orbitali per il tempo di estrazione prefissato. I campioni sono stati poi centrifugati a 3000 rpm per 20 minuti ed il surnatante è stato filtrato attraverso filtri di carte Whatman 0,45 µm. I campioni sono stati analizzati successivamente per mezzo di un ICP-OES per una serie di 10 elementi: Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Co, Mn, Ba e V.

2.5 Determinazione del Mercurio totale nei sedimenti

Il campione di sedimento è stato mineralizzato mediante digestione a caldo con una miscela di $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ secondo la metodica EPA 7471B (U.S. EPA, 2007b). A tale scopo, una quantità nota di sedimento secco (circa 1 g) è stata pesata e addizionata con 4 ml di HNO_3 e 2 ml di H_2SO_4 di grado analitico in tubi di vetro a collo smerigliato muniti di refrigerante a ricaduta. Il campione di sedimento è stato mineralizzato per 3 ore su piastra riscaldante a 80-85°C. Una volta raffreddato, il campione è stato centrifugato per 20 minuti a circa 3000 rpm, successivamente filtrato con filtri di carta Whatman 42 e portato a volume finale di 50 ml.

Le analisi sono state condotte per mezzo di uno spettrometro di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 XL), utilizzando un apposito kit esterno FIAS (Flow Injection system for Atomic Spectrometry) Chemifold, detto kit degli idruri, specifico per le letture di mercurio, arsenico, antimonio e selenio. All'interno del kit vengono fatti reagire sodio boro idruro (NaBH_4) con acido cloridrico al fine di formare gli idruri.

Prima di effettuare l'analisi dei campioni sono state definite le condizioni strumentali più opportune, in particolare si è stabilito a che lunghezza d'onda effettuare l'acquisizione del dato e in quale range di concentrazioni lavorare. Inizialmente, la calibrazione dello strumento è stata effettuata misurando l'intensità di emissione di quattro soluzioni di riferimento con concentrazioni note a 0, 0.1, 0.5, e 1 ppm. Tale intervallo ha però permesso di coprire solo i contenuti di mercurio nei campioni dell'area 1. Per l'analisi dei campioni provenienti dalle aree 2, 3 e 4, che sono risultati avere una concentrazione di mercurio molto più basso, è stata impiegata una calibrazione più bassa con standard a concentrazioni note pari a 0, 0.01, 0.05 e 0.1 ppm.

I campioni e le soluzioni standard sono state pre-trattate aggiungendo qualche goccia di una soluzione di permanganato, per stabilizzare i campioni. La precisione ed accuratezza della metodica analitica applicata è stata effettuata mediante analisi ripetute dei materiali certificati PACS-2, MESS-3 e BCR-146R. I valori misurati hanno riportato valori di accuratezza elevati con una percentuale di recupero intorno al 100%, come riportato in **Tabella 2.2**.

2.6 Analisi strumentale mediante Spettrometro di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES)

La spettrometria di emissione atomica al plasma è una tecnica che, sulla base della lunghezza d'onda e dell'intensità delle radiazioni emesse, consente di individuare gli atomi che hanno generato tali radiazioni (analisi qualitativa) e la loro concentrazione all'interno del campione analizzato (analisi quantitativa). L'ICP-OES è uno strumento che sfrutta come sorgente di eccitazione per gli analiti il plasma di un gas elettricamente neutro, ma fortemente ionizzato con un numero di cationi ed elettroni tali che la carica netta sia vicina a zero, così da risultare un ottimo conduttore elettrico. Nell'ICP-OES, il plasma è generalmente ottenuto innescando la formazione di ioni Ar^+ in un flusso di Argon mediante una scarica elettrica; gli ioni vengono accelerati da campi elettromagnetici oscillanti, attraverso i quali fluisce il gas, e prodotti da una bobina di induzione a radiofrequenze (RF) (Boss and Fredeen, 1999). Il continuo apporto di energia da parte della bobina consente di raggiungere temperature molto elevate, intorno a 6000-7000°K. La sorgente che genera il plasma accoppiato induttivamente è chiamata torcia perché il plasma prodotto assume visibilmente la forma di una fiammella. Il principio su cui si basa il metodo consiste nel riscaldare il campione ad alte temperature, le quali sono in grado di provocare non solo la dissociazione dei costituenti in atomi, ma allo stesso tempo di eccitare e ionizzare per mezzo di collisioni gli atomi del campione.

Il campione in forma liquida viene nebulizzato sottoforma di aerosol per essere introdotto all'interno dell'ICP e successivamente portato al centro della sorgente (il plasma), dove viene eccitato. Le radiazioni emesse vengono poi raccolte da un monocromatore e quindi trasferite al rivelatore. La radiazione rilevata viene trasformata in un segnale elettrico e poi convertito in informazioni sulla concentrazione. Gli elementi sono riconosciuti all'interno del campione in base alla lunghezza d'onda alla quale viene emessa la luce, mentre l'individuazione della concentrazione degli analiti avviene in base all'intensità del picco

I principali vantaggi nell'utilizzare un ICP-OES al plasma rispetto alle altre tecniche analitiche sono la sua capacità di analisi multi-elemento, la presenza di un intervallo

dinamico lineare più ampio ed un maggior controllo delle interferenze spettrali. In aggiunta, grazie all'elevata temperatura del plasma, all'ambiente inerte e all'alto grado di stabilità molte delle interferenze chimiche, che si incontrano negli strumenti a fiamma, sono ridotte o eliminate (Botes, 2004).

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato un ICP-OES Perkin Elmer Optima 3200 XL di tipo assiale configurato con il nebulizzatore di tipo GemCone e la camera spray Scott resistente agli acidi. Prima di effettuare l'analisi dei campioni sono state definite le lunghezze d'onda per ciascun elemento analizzato, gli standard a concentrazione nota necessari per effettuare la calibrazione dello strumento. Le lunghezze d'onda caratteristiche di ogni elemento impiegate nell'analisi strumentale di questo lavoro di tesi, sono riportate in **Tabella 2.3**. La calibrazione dello strumento è stata effettuata misurando l'intensità di emissione degli atomi di quattro soluzioni di riferimento con concentrazioni note (0, 0,5, 1 e 3 ppm), preparate a partire da una soluzione multielemento certificata (1000 ppm) per diluizione con acqua deionizzata di qualità 2 contenente HNO₃ allo 0,5 % (UNI EN ISO 3696, 1996). I risultati di intensità ottenuti sono stati poi riportati in un grafico intensità/concentrazione corrispondente, per ottenere la retta di calibrazione. Poi le intensità del segnale misurato per i campioni hanno permesso di ottenere per interpolazione dalla curva di calibrazione le concentrazioni di ciascun elemento.

I limiti di rivelabilità (LDR) e i limiti di quantificazione (LOQ) dei metalli oggetto del presente studio, riportati in **Tabella 2.4**, sono stati calcolati secondo quanto riportato nella metodica UNICHIM 177/3 (1995): Linee guida per la taratura della strumentazione analitica – spettrometri sequenziali ad emissione al plasma (ICP – AES).

Tabella 2.3 Lunghezze d'onda caratteristiche per gli elementi analizzati

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)
Al	308,22
Fe	230,200
Ca	315,902
Mg	285,235
Cd	228,792
Cr	205,568
Co	228,606
Cu	327,431
Hg	194,159
Mn	257,613
Zn	206,199
Pb	220,361
Sr	421,572
Ba	233,064
Ni	231,615

Tabella 2.4 Limiti di rivelabilità (LDR) e limiti di quantificazione (LOQ)

	DL (mg/l)	QL (mg/l)
Cd	0,0006	0,006
Cr	0,001	0,01
Cu	0,002	0,02
Zn	0,01	0,1
Fe	0,01	0,1
Co	0,001	0,1
Ba	0,001	0,01
Pb	0,008	0,08
Sr	0,001	0,01
Ni	0,01	0,1

2.7 Analisi statistica dei campioni

Al fine di valutare l'effetto del gradiente terra-mare e del gradiente antropico sulla sostanza organica, granulometria e concentrazione dei metalli nei sedimenti, i risultati ottenuti sono stati analizzati con un'analisi della varianza (ANOVA) tramite il programma GMAV5 per Windows.

Le differenze tra i valori medi delle variabili misurate sono state esaminate mediante ANOVA a tre fattori. I fattori scelti sono stati: Fattore 1- distanza dal mare (Dm), fattore con due livelli fissi (vicino e lontano); Fattore 2 - distanza dalle sorgenti di inquinamento (Di), fattore con due livelli fissi; Fattore 3 – siti all'interno delle aree (Si), fattore con tre livelli random e gerarchizzati nell'interazione dei fattori 'distanza dal mare' e 'distanza dalle sorgenti di inquinamento'. In tutti i test è stato applicato il criterio di significatività del 5% di probabilità ($\alpha = 0,05$) in cui si accettano come significativi i test statistici in cui si ha meno del 5% di probabilità che le differenze osservate non siano dovute ai fattori considerati nell'analisi ma al caso. Il modello lineare generale per questa analisi è rappresentato dall'equazione:

$$X = \mu + Di + Dm + Si(Di \times Dm) + Di \times Dm + Res$$

dove il valore di abbondanza dell'elemento X in una replica è dato dalla abbondanza media dell'elemento nell'area (μ) a cui si somma il contributo dovuto ai fattori definiti dal disegno di campionamento e dal residuo (Res) determinato dall'errore di campionamento.

Le fonti di variabilità considerate nel presente lavoro sono:

Source	DF	F versus
Disturbo (Di)	1	Si (Di x Dm)
Mare-Terra (Dm)	1	Si (Di x Dm)
Di x Dm	1	Si (Di x Dm)
Si (Di x Dm)	8	Res
Res	24	
TOT	35	

Dove Source rappresenta la sorgente di variabilità, DF sono i gradi di libertà e F versus rappresenta il denominatore per il test di significatività.

L'assunzione di omogeneità delle varianze è stata verificata con il test C di Cochran ed i dati sono stati, quando necessario, appropriatamente trasformati. . In caso di mancanza di omogeneità della varianza (test C di Cochran $P < 0,05$) i test ANOVA sono stati eseguiti applicando il criterio di significatività più cautelativo del 1% di probabilità ($\alpha = 0,01$).

In caso di omogeneità tra i siti all'interno delle aree (Si (Di x Dm): $P > 0,25$) è possibile eliminare questa sorgente di variabilità (*pooling*) in modo da rendere più potente l'analisi delle altre sorgenti di variabilità. In questo caso le sorgenti di variabilità da considerare diventano:

Source	DF	F versus
Disturbo (Di)	1	Res
Mare-Terra (Dm)	1	Res
Di x Dm	1	Res
Si (Di x Dm)	8	pooled
Res	24	
TOT	35	

Basandosi sui risultati dell'analisi della varianza, ogni volta che è stata osservata la presenza di differenze significative nell'interazione tra i fattori principali (Di x Dm), è stato possibile discriminare le differenze a livello di aree soggette a diverse condizioni, mediante test a posteriori (SNK test).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sostanza organica e Granulometria

I risultati relativi alla sostanza organica (LOI %) e all'analisi granulometrica dei campioni di sedimento di ciascuna area sono riportati in **Figura 3.1** e **Tabella 3.1** (in allegato). I valori della sostanza organica (LOI%) misurati nei siti di ciascuna area variano da un minimo di 2,8%, misurato nel sito 2A ad un massimo di 13% rilevato nel sito 1A. Si può notare come il contenuto di sostanza organica risulti maggiore nell'area vicino alla sorgente di disturbo e lontano dall'effetto del mare (area 1).

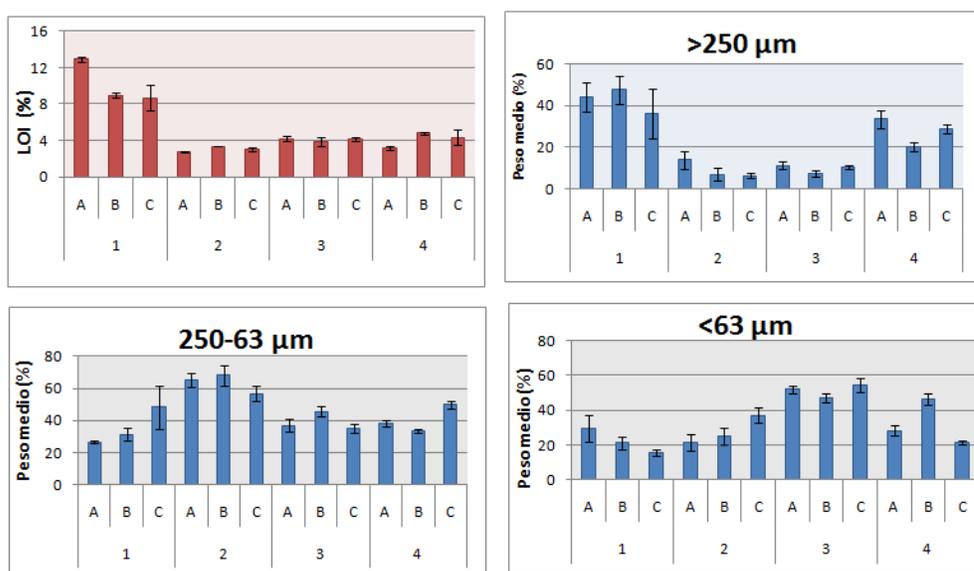


Figura 3.1 Sostanza organica (LOI %) e granulometria dei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media \pm errore standard di 3 repliche (a, b, c) per ogni sito di campionamento.

I risultati relativi alle frazioni granulometriche analizzate sono riportati in **Figura 3.1** e **Tabella 3.1** (in allegato).

La percentuale della frazione granulometrica $>250\mu\text{m}$ misurata nei campioni di sedimento varia da un minimo di 0,9% rilevato nel sito 2B ad un massimo di 57% misurato nel sito 1A e nel sito 1B (**Tabella 3.1**).

Le aree che hanno riportato la percentuale più elevata di sabbia grossolana (>250µm) sono risultate le aree localizzate lontano dal mare (area 1 e 4), mentre le aree 2 e 3, localizzate vicino al mare hanno riportato un contenuto minore di questa frazione ed inferiore al 10% (**Figura 3.1**).

Per quello che riguarda la frazione di sabbia fine (250-63µm), la percentuale misurata varia da un minimo di 25% nell'area 1 ad un massimo di 76% rilevato nell'area 2 (**Figura 3.1, Tabella 3.1** in allegato). Tra le aree campionate, i siti che presentano valori più elevati sono risultati quelli dell'area 2, con una percentuale media che varia da 57% a 68%, mentre quelli con valori minori sono risultati quelli dell'area 1.

La percentuale relativa alla frazione di limo e argilla (<63µm) varia da un minimo di 12% misurato nell'area 2 ad un valore massimo di 62% rilevato nell'area 3 (**Tabella 3.1**). In particolare, osservando la **Figura 3.1** è evidente come l'area 3, situata lontano dal disturbo e vicino al mare, risulti quella con il maggior contenuto medio di limo ed argilla, con un intervallo pari a 42-62%.

.3.2 Metalli totali

I risultati relativi al contenuto totale dei metalli presenti nei sedimenti della Pialassa Baiona sono riportati in **Tabella 3.2** (in allegato) e **Figura 3.2**. Dal confronto dei valori mediani delle concentrazioni di Cr, Cu, Ni e Zn appare evidente come l'area 1 (siti A, B, C), localizzata vicino al disturbo e lontano dal mare, presenti concentrazioni più elevate rispetto alle zone centrali e settentrionali della Pialassa Baiona, aree 2, 3 e 4.

Per quello che riguarda il Cr, le concentrazioni variano da un minimo di 53 mg/kg nell'area 2 a un massimo di 143 mg/kg nell'area 1. L'area 1 mostra inoltre concentrazioni medie pari a $121 \pm 2,0$, $94 \pm 2,5$ e 120 ± 12 mg/kg nei siti A, B, C che risultano maggiori del valore mediano di concentrazione calcolato per l'intera zona pari a 80 mg/kg. Queste concentrazioni sono inoltre risultate superiori rispetto ai valori tipici di fondo naturale dei sedimenti dell'Adriatico settentrionale e centrale (85,8 mg/kg; De Lazzari et al., 2004). Per le restanti aree, corrispondenti alle parti più centrali e settentrionali della Pialassa Baiona, le concentrazioni medie di Cr sono generalmente risultate inferiori rispetto all'area 1 con valori simili a quelli riportati per l'Adriatico.

Lo stesso andamento del Cr è stato rilevato per lo Zn, che varia da un minimo di 56 mg/kg nell'area 2 ad un massimo di 400 mg/kg nell'area 1. L'area 1 presenta concentrazioni medie estremamente elevate, con valori pari a 361 ± 20 , $220 \pm 2,1$, 221 ± 30 mg/kg nei tre siti campionati rispetto al valore mediano calcolato per l'intera zona pari a 86 mg/kg. Dal confronto con i dati di letteratura, queste concentrazioni risultano maggiori rispetto ai valori di fondo naturale dei sedimenti dell'Adriatico, che presentano valori mediani di concentrazione pari a 76 mg/kg (De Lazzari et al., 2004). I risultati rilevati nelle altre aree di campionamento (area 2, 3 e 4) mostrano valori di concentrazione simili a quelli misurati nei sedimenti dell'Adriatico (**Tabella 1.3**).

Le concentrazioni medie rilevate per il Cu nei siti dell'area 1 mostrano valori sempre maggiori rispetto al valore mediano di concentrazione calcolato per l'intera zona pari a 31 mg/kg, come riportato in **Tabella 3.2**. Risultati simili sulla distribuzione spaziale del Cu, sono stati rilevati anche da Donnini et al., (2007). Questo valore risulta essere anche molto superiore rispetto ai valori tipici di fondo naturale dei sedimenti dell'Adriatico settentrionale e centrale (8,0 mg/kg; De Lazzari et al., 2004).

Per quello che riguarda le concentrazioni di Ni e Co, i risultati ottenuti mostrano valori leggermente superiori nel sito 1A rispetto sia ai siti della stessa area che alle altre aree di campionamento, con una concentrazione media di $54 \pm 0,50$ mg/kg per il Ni e di $8,3 \pm 0,26$ mg/kg per il Co. Dal confronto con i dati di letteratura, la concentrazione mediana di Co, misurata per l'intera zona (5,7 mg/kg), risulta inferiore rispetto ai valori tipici di fondo dei sedimenti dell'Adriatico (9,9 mg/kg; De Lazzari et al., 2004). Al contrario, la concentrazione mediana misurata per il Ni, pari a 43 mg/kg, risulta superiore a quella riportata in letteratura per i sedimenti dell'Adriatico (38 mg/kg; De Lazzari et al., 2004).

Lo stesso andamento del Cr e dello Zn è stato rilevato anche per il Hg, che presenta valori di concentrazione estremamente elevati, con valori di $21 \pm 1,6$, $15 \pm 3,1$ e di $19 \pm 0,52$ mg/kg, nei siti dell'area 1 rispetto al valore mediano calcolato sull'intera zona, pari a 0,82 mg/kg (min 0,10 e max 22 mg/kg) (**Tabella 3.2, Figura 3.2**). Queste concentrazioni sono risultate due ordini di grandezza superiori ai valori tipici di fondo naturale rilevati per i sedimenti del Nord Adriatico, pari a 0,24 mg/kg (Guerzoni et al., 1984; Frignani et al., 1978). Nonostante l'uso di questo metallo come catalizzatore di processi chimici per la produzione di acetilene e cloruro di vinile nell'area industriale di

Ravenna sia cessato nel 1991, così come il suo rilascio nella Pialassa Baiona, i sedimenti superficiali dell'area 1 continuano ancora a riportare concentrazioni elevate (Fabbri et al., 1998). Inoltre, si è rilevato come le elevate concentrazioni di mercurio riscontrate nei sedimenti analizzati presentano una correlazione positiva con il contenuto di sostanza organica (LOI%, $R^2 = 0,82$). La presenza di sostanza organica, ed in particolare di acidi umici, favorisce la dissoluzione del mercurio o del suo minerale il cinabro (HgS) e ne inibisce la precipitazione rendendolo meno disponibile per gli organismi (John and Leventhal, 1995).

Per il Pb i risultati ottenuti evidenziano valori di concentrazione mediamente superiori nei siti delle aree 1 e 2 rispetto sia alle altre aree campionate che al valore mediano rilevato sull'intera laguna, pari a 16 mg/kg (**Tabella 3.2, Figura 3.2**). Lo stesso andamento per il Pb è stato rilevato da Guerra et al., (2009), evidenziando una diminuzione nella concentrazione di questo metallo nella zona centrale e settentrionale della laguna. Dal confronto con i risultati riportati in letteratura, è emerso che tale valore mediano risulta inferiore ai valori tipici riscontrati nell'Adriatico centrale e settentrionale, pari a 30 mg/kg (De Lazzari et al., 2004).

Confrontando le concentrazioni misurate per Cr, Ni e Hg con i valori relativi agli standard di qualità ambientale definiti dal recente D.Lgs 219/2010 riportati in **Tabella 3.2**, appare evidente che i sedimenti della Pialassa Baiona presentano uno stato di qualità compromesso. Si può notare, inoltre, come le concentrazioni di Ni risultano superiori al valore di ERL, proposto da Long e Morgan (1990) pari a 20 mg/kg, e comprese tra i livelli di PEL e TEL (16 e 43 mg/kg), indicando la presenza di un possibile effetto biologico se questa concentrazione diventasse biodisponibile per gli organismi acquatici.

Per quello che riguarda le concentrazioni di Cr invece, si osservano superamenti del valore ERL (81 mg/kg) solo nei campioni prelevati dall'area 1, vicino al disturbo e lontano dal mare, mentre i restanti campioni mostrano valori superiori al PEL (52 mg/kg). Sulla base di queste osservazioni si può ipotizzare che le concentrazioni di cromo rilevate nei sedimenti della Pialassa Baiona potrebbero esercitare probabili effetti negativi sugli organismi bentonici presenti nella zona.

Un discorso a parte va fatto per il Hg, dove il valore medio di concentrazione ottenuto per l'intera zona, pari a 4 mg/kg, risulta essere non solo molto superiore al valore di ERL ma anche al valore di ERM (0,15 e 0,71 mg/kg). I sedimenti dell'area 1, in

particolare, presentano concentrazioni di mercurio di un ordine di grandezza superiori al valore ERM, per il quale è molto probabile che si verifichino effetti negativi sugli organismi bentonici presenti nella zona, se queste elevate concentrazioni diventassero biodisponibili.

Per quello che riguarda Zn e Cu, confrontando i risultati ottenuti con il valore di ERL, la concentrazione media di Zn pari a 125 mg/kg risulta inferiore al valore di riferimento, mentre la concentrazione rilevata per il Cu (38 mg/kg) risulta leggermente superiore rispetto al valore di ERL, pari a 34 mg/kg. Al contrario, la concentrazione media misurata per il Pb risulta inferiore sia allo standard di qualità ambientale definito dal D.Lgs 219/2010 (30 mg/kg), che al valore di ERL pari a 46,7 mg/kg. Sulla base di questi risultati sembra improbabile che i livelli di Zn, Cu e Pb misurati nei sedimenti oggetto di questo studio possano esercitare effetti negativi sugli organismi acquatici.

Il V presenta una concentrazione mediana pari a 58 mg/kg confrontabile con il valore tipico dei sedimenti dell'Adriatico di 53,1 mg/kg (De Lazzari et al., 2004). In particolare, si può notare come le concentrazioni rilevate nell'area 2 risultano leggermente inferiori rispetto alle altre aree campionate, con un valore minimo di $29 \pm 0,07$ mg/kg e un massimo di $37 \pm 0,03$ mg/kg. La distribuzione spaziale del V è solitamente legata alla granulometria del sedimento, in particolare alla presenza di minerali argillosi, dove tende a concentrarsi maggiormente (Wang et al., 2009). Sulla base di queste considerazioni e confrontando questi risultati ottenuti con i risultati granulometrici (**Figura 3.1**), appare evidente come l'area 2, che presenta il minor contenuto totale di V sia anche quella col minor contenuto di limo e argilla.

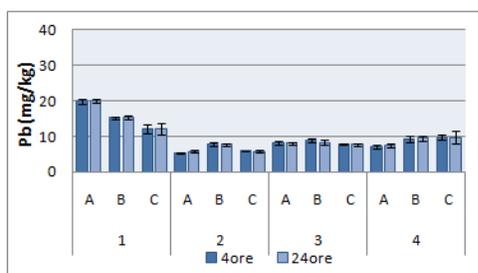
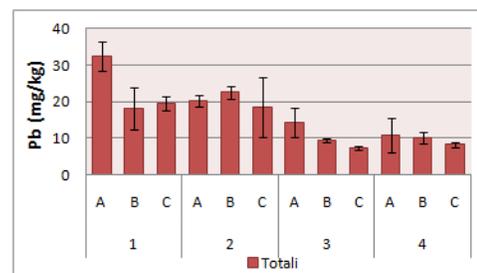
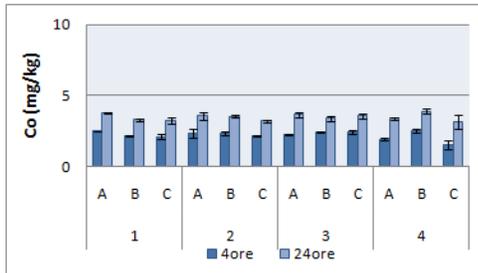
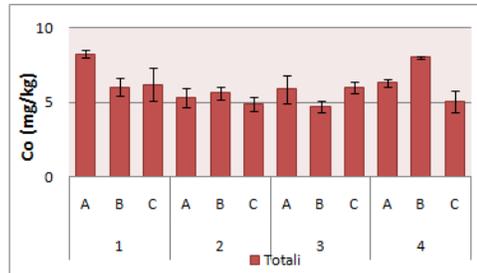
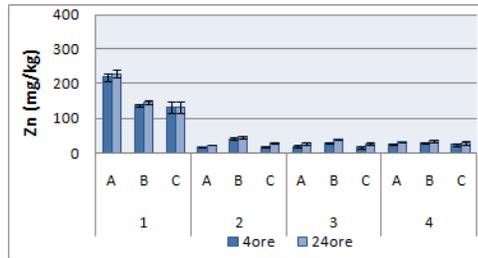
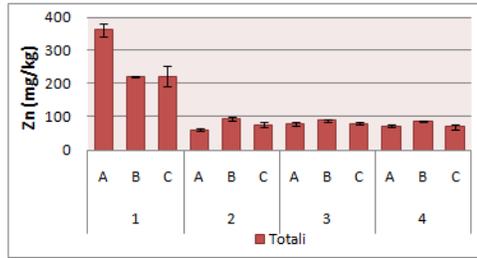
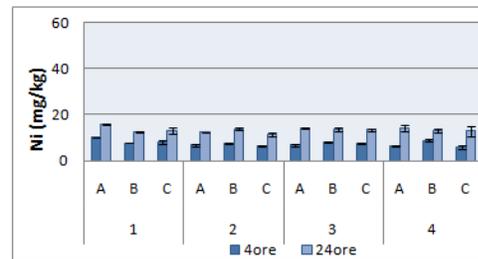
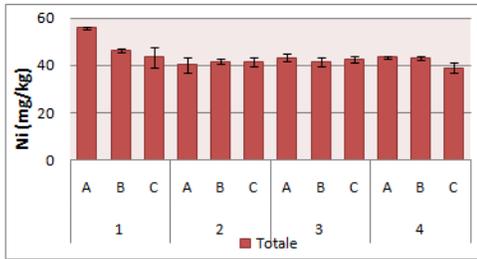
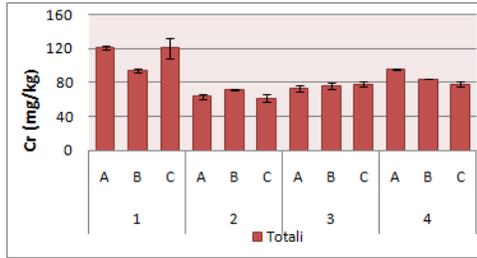
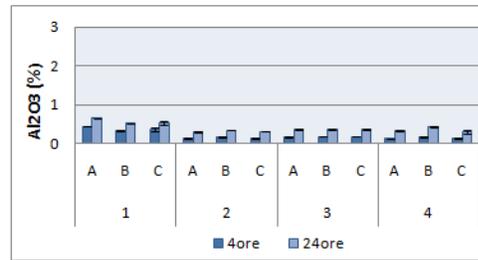
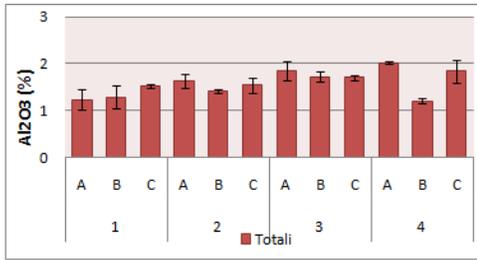
Il Mn ha riportato invece concentrazioni simili sull'intera zona campionata, con un valore minimo di 318 mg/kg misurato nell'area 4 ad un massimo di 522 mg/kg, rilevato nell'area 3. Un intervallo di concentrazione simile a quelle riscontrate nel presente studio per il Mn è stato misurato anche da Calace et al. (2010), che ha rilevato nei sedimenti a largo della costa ravennate un intervallo di concentrazione che varia da 244 ± 22 a 1044 ± 29 mg/kg.

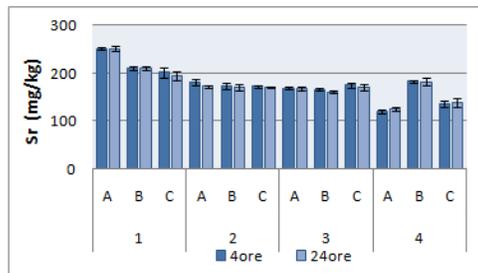
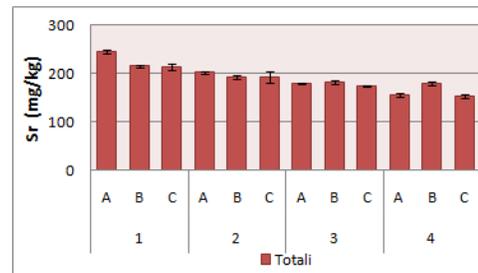
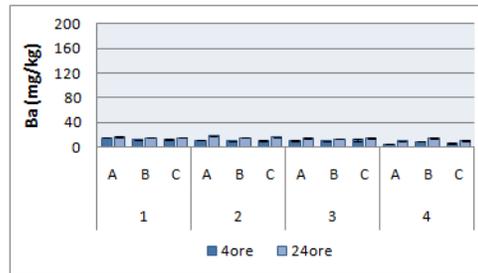
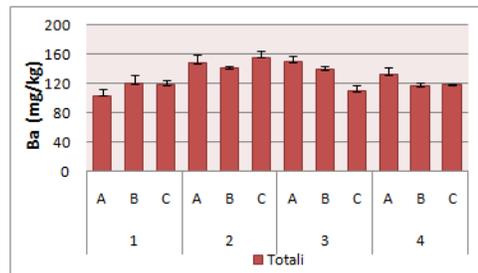
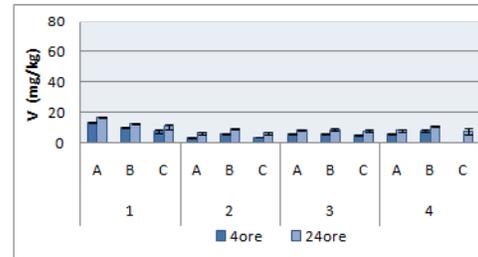
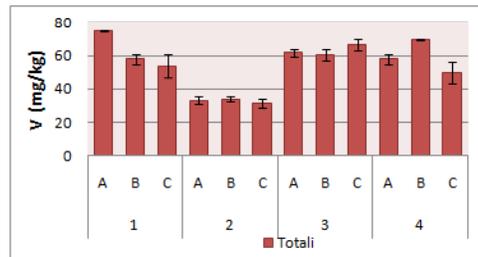
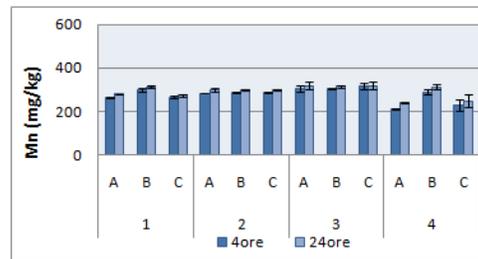
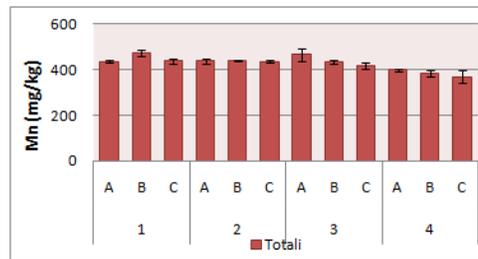
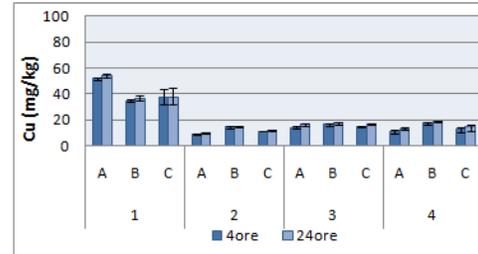
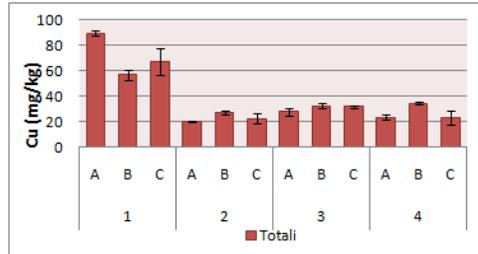
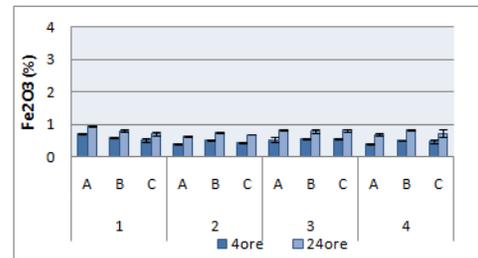
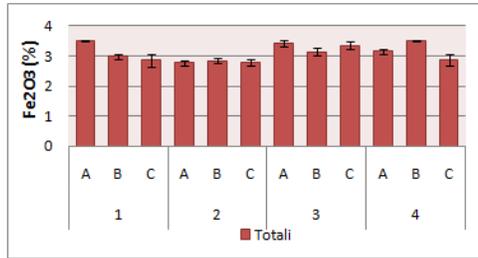
Per quello che riguarda il Ba e lo Sr le concentrazioni misurate sono risultate generalmente omogenee su tutta la zona, con valori medi pari a 130 ± 20 e 191 ± 26 , rispettivamente, e un coefficiente di variabilità (deviazione standard %) di 15 e 14 %. Studi condotti nei sedimenti dei fiumi emiliani, romagnoli e del Po hanno rilevato

concentrazioni di Ba maggiori rispetto ai risultati ottenuti per la Pialassa Baiona, con valori di 275-328 mg/kg, 297-325 mg/kg, 334-340 mg/kg, rispettivamente (Amorosi et al., 2002). Per lo Sr, gli stessi autori hanno rilevato concentrazioni di 266-353 mg/kg, 381-491 mg/kg, 210-282 mg/kg nei fiumi emiliani, romagnoli e nel Po, così come per il Ba queste concentrazioni risultano superiori a quelle misurate nei sedimenti della Pialassa Baiona.

Per il Fe, espresso come ossido (Fe_2O_3), i risultati evidenziano valori mediani sull'intera zona campionata pari a 3,10%, con un valore minimo di 2,46% rilevato nell'area 1 ed un massimo di 3,61%, misurato nell'area 3. Tali valori risultano confrontabili con quelli dell'Adriatico (3,40%; minimo 1,80 e massimo 6,00%) misurati da De Lazzari et al. (2004).

Un discorso a parte va fatto per Al_2O_3 . Nonostante l'elevata precisione e accuratezza del metodo analitico impiegato, come si può osservare dalle **Tabella 2.2**, i valori in percentuale misurati nei sedimenti della Pialassa Baiona ($1,58 \pm 0,33 \%$; 0,85 - 2,32 %) sono risultati sensibilmente inferiori a quelli riportati da Donnini et al. (2007) per la stessa zona. Una possibile spiegazione di questi risultati potrebbe essere dovuta al fatto che la miscela di acidi e il programma di potenze utilizzato per la mineralizzazione al microonde, pur essendo stato efficace sui materiali di riferimento certificati, non ha avuto gli stessi risultati sui campioni della Pialassa Baiona, forse a causa di una diversa composizione dei sedimenti presi in esame che ne ha limitato la dissoluzione.





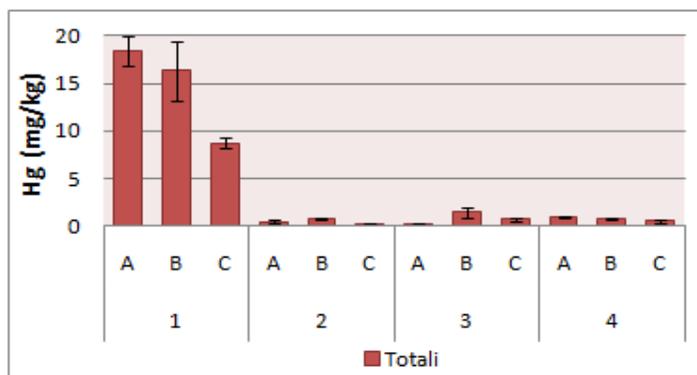


Figura 3.2 Contenuto totale e frazione labile di Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Co, Ba, Pb e Sr. Contenuto totale di Hg. I valori riportati rappresentano la media \pm errore standard di 3 repliche (a, b, c) per ogni sito di campionamento.

3.3 Frazione labile dei metalli

3.3.1 Prove di estrazione dei metalli nei campioni di sedimento

L'estrazione con HCl 1 M, applicata nel presente lavoro, è una tecnica analitica ancora sperimentale. Per questo motivo al fine di effettuare una messa a punto di questa metodica sono state effettuate una serie di prove per studiare le cinetiche di estrazione dei metalli biodisponibili nei sedimenti. A tal fine sono state condotte una serie di estrazioni con HCl 1 M a 2, 4, 8, 16 e 24 ore su due campioni di sedimento. Le aree di provenienza di questi due campioni sono state selezionate al fine di valutare la cinetica di estrazione dei metalli biodisponibili ad alte e basse concentrazioni, basandosi su precedenti studi effettuate sui sedimenti della Pialassa Baiona (Guerra et al., 2009; Donnini et al., 2007; Trombini et al., 2003). I campioni di sedimento selezionati sono stati quindi estratti con HCl 1 M effettuando quattro repliche per ciascun tempo di estrazione. I risultati sono riportati in **Figura 3.3**.

Dal confronto dei risultati ottenuti con le concentrazioni totali è emerso che alcuni metalli come il Cu, Mn, Pb, Zn e Co mostrano una buona efficienza di estrazione già dopo 4 ore; prolungando il tempo di estrazione a 24 ore non sembrano invece esserci miglioramenti significativi nell'efficienza di estrazione della fase più labile di questi

metalli. Risultati simili per il Pb, Zn e Cr sono stati ottenuti da Snape et al. (2004) su sedimenti contaminati dell'Antartico.

Per il Ba e Sr, i risultati mostrano che prolungando il tempo di estrazione da 2 a 24 ore, non migliora l'efficienza di estrazione della fase più labile. Dal confronto di questi risultati con quelli del contenuto totale di Ba e Sr - pari a 130 e 270 mg/kg nel campione 1A, e 140 e 203 mg/kg nel campione 2A - si può osservare come lo Sr viene quasi completamente estratto già dopo 2 ore, mentre il Ba sembra rimanere legato alla matrice del sedimento anche prolungando il tempo di estrazione a 24 ore. Il bario è un elemento poco mobile e forma complessi insolubili quali carbonati e solfati di Ba nei suoli e nei sedimenti (McManus et al., 1998). D'altra parte però l'acido cloridrico largamente impiegato per la dissoluzione dei carbonati e fosfati non risulta efficiente per la dissoluzione dei solfati di bario e piombo e per diversi ossidi (Al, Be, Cr, Sb, Sn, Si, Ti, Zr).

Anche la cinetica di estrazione del V evidenzia una bassa disponibilità dell'elemento rispetto al contenuto totale dei campioni 1A e 2A (75 e 36 mg/kg). In particolare, nel campione 2A che presentava il contenuto totale di V più basso, la frazione labile è risultata prossima o inferiore ai limiti di rivelabilità. Tale comportamento del V potrebbe dipendere dallo stato di ossidazione con cui è presente nei campioni analizzati; infatti, il V (V) risulta stabile in ambienti marini ossigenati, mentre il V(IV) è stabile in ambienti moderatamente riducenti quali ad esempio i sedimenti. Alcuni autori hanno osservato che i sedimenti in condizioni anossiche possono rappresentare un importante serbatoio per questo elemento (Emerson e Husted, 1991). Un'ulteriore osservazione va fatta sia per il V che per il Co, infatti, i trend delle cinetiche di estrazione sembrano mostrare fenomeni di adsorbimento-desorbimento di questi metalli per tempi di estrazione corrispondenti alle 8 ore (**Figura 3.3**).

I risultati relativi al Cr e al Ni mostrano che aumentando il tempo di estrazione da 2 a 24 ore, aumentano anche le concentrazioni della frazione disponibile del metallo. In particolare, il Ni è l'unico metallo per il quale la cinetica di estrazione sembra riprodurre l'andamento di una reazione del 1° ordine. Un andamento simile a quello del Cr e del Ni, si può rilevare per l'Al ed il Fe, espressi come ossido. I risultati evidenziano, infatti, che prolungando il tempo di estrazione da 2 a 24 ore non vi sia un

aumento nella concentrazione della frazione labile estratta sia nel campione 1A che nel campione 2A, come riportato in **Figura 3.3**.

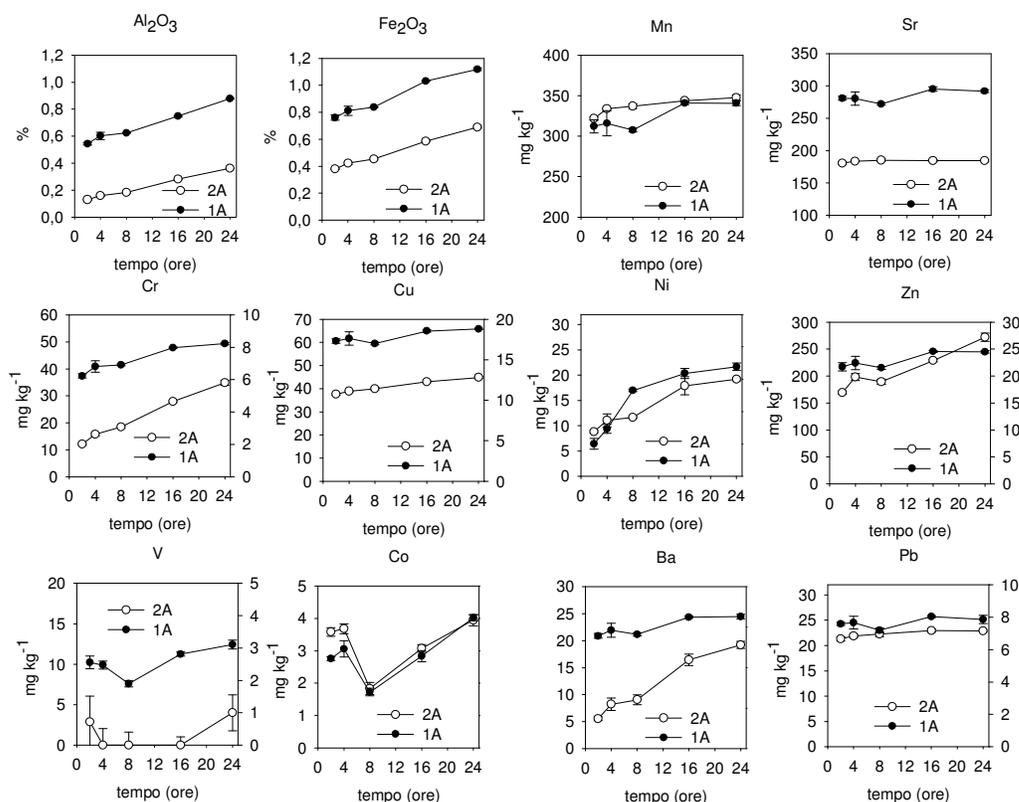


Figura 3.3 Cinetiche di estrazione della frazione labile di Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Co, Ba, Pb e Sr nei sedimenti della Piasa Baiona. Al e Fe sono riportati come % di ossido, gli altri metalli in mg/kg. I valori riportati nel grafico rappresentano la media \pm deviazione standard di 4 repliche.

Dai risultati ottenuti su entrambi i campioni di sedimento, si può notare come l'efficienza di estrazione ed il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio, variano sia in base alle caratteristiche dei singoli elementi che a quelle del sedimento analizzato. Una possibile spiegazione del comportamento dei metalli oggetto di questo studio potrebbe essere dovuta al fatto che questi elementi possono trovarsi legati a diverse componenti del sedimento, quali minerali argillosi, ossidi di Fe, ossidi di Mn e allumina. Infatti, durante l'estrazione con HCl possono verificarsi diverse reazioni quali desorbimento, scambio ionico, decomplessazione, dissoluzione e interazioni con i colloidali (Tóth, 2005).

3.3.2 Frazione biodisponibile dei metalli nei campioni di sedimento

Sulla base dei risultati ottenuti dalle cinetiche di estrazione, i campioni di sedimento oggetto del presente studio sono stati estratti con HCl 1 M a 4 e 24 ore. La metodica per la determinazione dei metalli biodisponibili applicata in questa tesi è sperimentale e non è stato possibile reperire materiali di riferimento certificati con i quali confrontare i risultati sperimentali. A tale scopo sono state condotte una serie di prove replicate con quattro campioni di sedimento scelti in modo casuale tra le quattro aree, in modo tale da avere uno standard interno di riferimento con cui confrontare i risultati. I risultati di queste prove relativamente ai metalli biodisponibili sono riportati in **Tabella 3.3** (allegato). Come si può osservare dai dati ottenuti, le prove replicate hanno dato un coefficiente di variabilità molto basso, che risulta inferiore al 5 % per tutti i metalli analizzati, ad eccezione del Pb e del V, che hanno riportato un CV pari a 9 e 7 %, rispettivamente. Questi coefficienti sono comunque inferiori al 10 % indicando un'ottima riproducibilità, e quindi precisione, della metodica utilizzata.

I risultati relativi alle concentrazioni dei metalli (Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Co, Ba, Pb e Sr) estratti con HCl 1 M a 4 e 24 ore sono riportati in **Tabella 3.4 e Figura 3.2**. In **Figura 3.4** sono riportati i risultati relativi alla percentuale della frazione disponibile effettivamente estratta rispetto al contenuto totale misurato. Dato che la metodica di estrazione per la frazione labile, impiegata nel presente lavoro di tesi, è ancora a livello sperimentale non esistono valori di riferimento con cui effettuare un confronto. Per questo motivo è stato fatto un tentativo di valutazione confrontando la frazione labile misurata con i gli standard di qualità ambientale (SQA) e le linee guida internazionali (NOAA), con lo scopo di effettuare uno screening per identificare potenziali situazioni di rischio per gli organismi acquatici.

Confrontando il contenuto estratto con HCl 1 M rispetto al contenuto totale misurato nei campioni di sedimento della Pialassa Baiona, appare evidente come Cu e Mn presentano una buona efficienza di estrazione che varia da 45 a 62 % e da 49 a 65% per il Cu, da 53 a 75% e da 60 a 82% per il Mn, ai due diversi tempi (4 e 24 ore). In particolare, per questi metalli si può notare come non vi sia un aumento delle concentrazioni prolungando il tempo di estrazione da 4 a 24 ore (**Figura 3.2**).

Un'ulteriore considerazione può essere fatta per il Cu, dove la frazione labile contenuta nei sedimenti dell'area 1, vicina al disturbo antropico e lontana dall'influenza del mare,

ha mostrato valori di concentrazione compresi tra 27 e 54 mg/kg e tra 27 e 56 mg/kg a tempi di estrazione di 4 e 24 ore, rispettivamente (**Tabella 3.4, Figura 3.2**). Tali valori risultano inoltre superiori al valore di ERL (34 mg/kg) proposto da Long e Morgan (1990). Sulla base di queste considerazioni si può ipotizzare che la frazione di Cu più labile e quindi più prontamente biodisponibile possa esercitare effetti negativi sul biota presente nei sedimenti di questa area.

Per quello che riguarda lo Zn, la percentuale estratta a 4 e 24 ore rispetto al contenuto totale del metallo varia da 59 a 63 % e da 60 a 67 % nei sedimenti raccolti nell'area 1 (**Figura 3.4**). I risultati relativi alla frazione labile dello Zn hanno mostrato concentrazioni più elevate nei siti dell'area 1 rispetto alle altre aree campionate (2, 3, 4), con valori compresi tra 102-242 e 103-249 mg/kg a tempi di estrazione di 4 e 24 ore, rispettivamente (**Tabella 3.4, Figura 3.2**). Dal confronto con il valore ERL (150 mg/kg) questi risultati sembrano indicare che anche per lo Zn la frazione più labile e quindi potenzialmente biodisponibile presente in elevate concentrazioni nei sedimenti dell'area 1, potrebbe esercitare effetti negativi sul biota. Si può notare inoltre come i campioni di sedimento prelevati in questa area sono quelli che hanno mostrato anche il contenuto totale di Zn più elevato (170-400 mg/kg), ben al di sopra dei valori di fondo naturale tipici dell'Adriatico (**Figura 3.2, Tabella 1.3**). Per quello che riguarda invece le aree 2, 3 e 4, caratterizzate da un contenuto totale di Zn minore (56-107 mg/kg) e simile ai valori di fondo del Mar Adriatico, la percentuale estratta a 4 e 24 ore, è risultata inferiore rispetto all'area 1, variando da 23 a 40 % e da 31 a 46 % (**Figura 3.2, Figura 3.4**). Inoltre, le concentrazioni labili di Zn misurate a 4 e 24 ore in queste aree sono risultate molto inferiori al valore di ERL, per questo motivo si può ipotizzare che non vi siano effetti negativi sugli organismi bentonici presenti nei sedimenti analizzati. Basandosi sui risultati ottenuti per lo Zn sia nella frazione potenzialmente biodisponibile che nel contenuto totale, si può ipotizzare che l'arricchimento del livello di fondo naturale di questo elemento sia dovuto ad un contributo di origine antropogenica. Uno studio condotto da Donnini et al. (2007) ha misurato un arricchimento di Zn dieci volte superiore al valore di fondo naturale di questo elemento nei sedimenti superficiali della zona sud della Pialassa Baiona.

Per quello che riguarda il Co, i risultati mettono in evidenza che prolungando il tempo di estrazione da 4 a 24 ore aumenta anche frazione labile estratta, passando dal 30-35% al 45-72% rispetto al contenuto totale (**Figura 3.4**).

I risultati relativi allo Sr, hanno confermato quanto già osservato nelle prove relative alla cinetica di estrazione. Infatti, già dopo 4 ore, i livelli di concentrazione di questo elemento sono prossimi a quelli ottenuti per il contenuto totale (**Figura 3.2**). Per questo elemento, la metodica a uno step con HCl 1 M, ha mostrato una efficienza di estrazione pari a quella utilizzata per determinare il contenuto totale nei sedimenti presi in esame nel presente lavoro (**Figura 3.4**). Sulla base di queste considerazioni, si può ipotizzare che questo elemento sia presente in questi sedimenti legato ai carbonati e per questo motivo la tecnica con HCl 1 M ha ottenuto gli stessi risultati della dissoluzione totale. Inoltre, per lo Sr non sono stati trovati studi riguardanti i sedimenti che dimostrino effetti di tossicità sugli organismi bentonici.

I risultati relativi a Cr, Ni, V e Ba mostrano come la frazione labile estratta con HCl 1 M sia alle 4 che alle 24 ore, risulta inferiore a quanto ottenuto per Cu, Mn, Zn e Co (**Figura 3.2 e Figura 3.4**). Una possibile spiegazione di questa inefficienza può essere dovuta al fatto che questi metalli sono presenti nei sedimenti della Pialassa Baiona saldamente legati alla matrice del sedimento o ad una delle frazioni non solubili in acido cloridrico.

Per quello che riguarda il Ni, la percentuale della frazione labile estratta rispetto al contenuto totale, varia da 14 a 21 % a 4 ore e da 27 a 33 % a 24 ore (**Figura 3.4**). I risultati relativi alle concentrazioni biodisponibili sono risultate piuttosto basse per entrambi i tempi di estrazione ed omogenee per l'intera zona campionata, con un basso coefficiente di variabilità (CV %) sia alle 4 (17%) che alle 24 ore (13%) (**Tabella 3.4**).

I risultati relativi al Cr, evidenziano come la percentuale labile estratta rispetto al contenuto totale risulta due ordini di grandezza superiore nei siti dell'area 1 rispetto alle altre aree campionate sia alle 4 che alle 24 ore, con un range del 19-28 % e del 20-30 %, rispettivamente (**Figura 3.4**). Per quello che riguarda la frazione labile, i risultati evidenziano una scarsa efficienza di estrazione sia alle 4 che 24 ore con concentrazioni leggermente superiori nei siti dell'area 1 (**Tabella 3.4**). Confrontando questi risultati con quelli ottenuti per il contenuto totale, appare evidente come questa tecnica di estrazione sia risultata poco efficiente per l'estrazione della frazione labile del Cr ad entrambi i tempi di estrazione, con valori medi su tutta l'area pari a 8,2 mg/kg a 4 ore e di 12 mg/kg a 24 ore (**Figura 3.2, Tabella 3.2**).

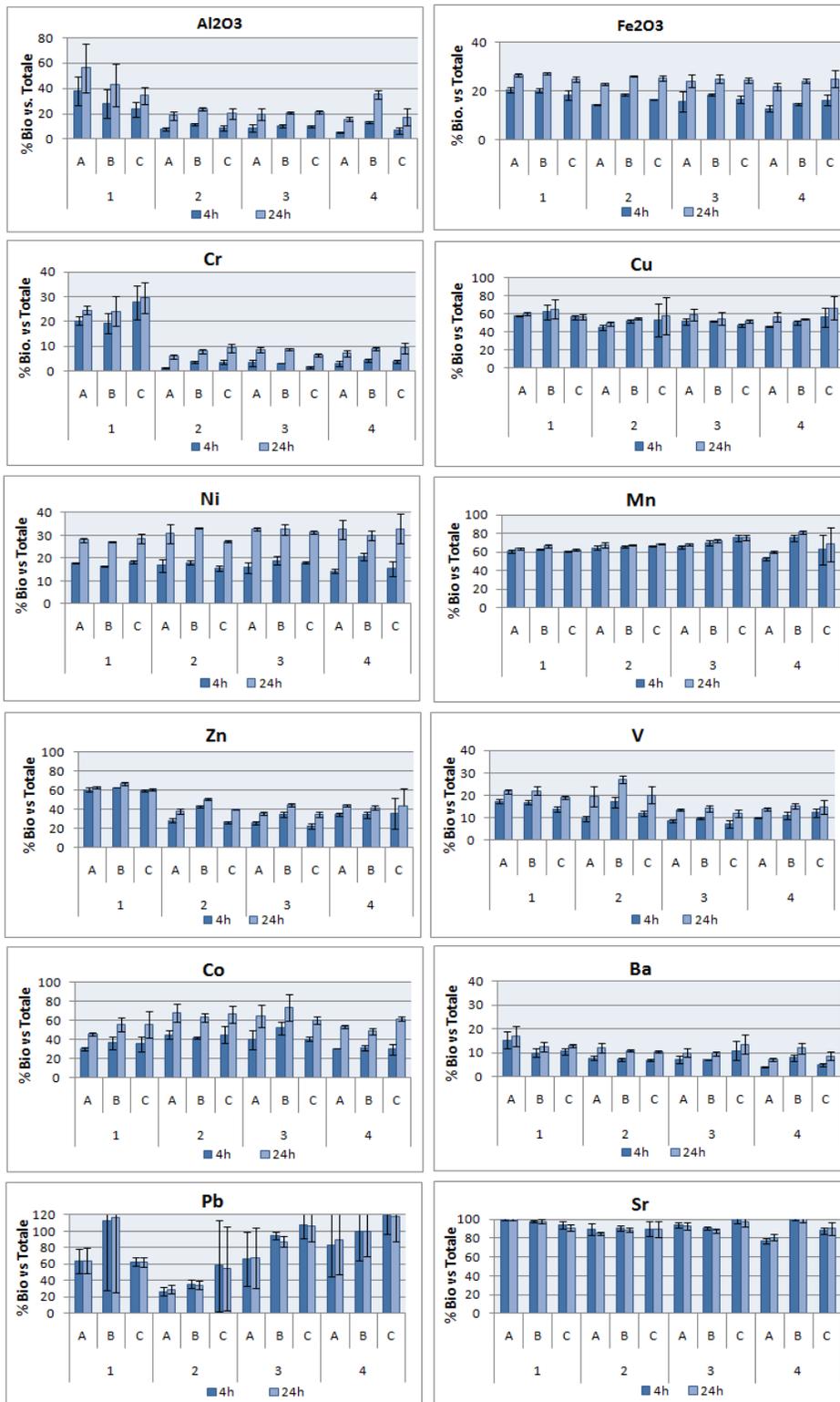


Figura 3.4 Confronti dei risultati relativi alle estrazioni con HCl 1 M a 4 e 24 ore nei sedimenti della Pialassa Baiona, espressi come % sul contenuto totale. I valori riportati nel grafico rappresentano la media \pm errore standard di 3 repliche (a, b, c) per ogni sito di campionamento.

Inoltre, le concentrazioni medie misurate per Ni e Cr risultano anche inferiori ai valori di ERL pari a 20 mg/kg per Ni e di 80 mg/kg per Cr. Di conseguenza sulla base di questi risultati sembra improbabile la presenza di effetti negativi della frazione più labile e quindi prontamente disponibile di questi metalli sugli organismi bentonici presenti nei sedimenti analizzati.

Per quello che riguarda V e Ba, le concentrazioni della frazione labile sono risultate molto basse rispetto al contenuto totale misurato ed omogenee sull'intera zona campionata sia alle 4 che 24 ore, con una concentrazione media pari a 6,6 mg/kg e 9,4 mg/kg per il V e pari a 10 mg/kg e 14 mg/kg per il Ba, rispettivamente (**Tabella 3.2**, **Figura 3.2**).

3.4 Distribuzione geografica dei metalli nei sedimenti della Pialassa Baiona

Al fine di valutare l'effetto del gradiente terra-mare e del gradiente antropico sulla distribuzione spaziale della sostanza organica, della granulometria e della concentrazione dei metalli nei sedimenti della Pialassa Baiona, la significatività delle differenze osservate è stata valutata mediante l'analisi della varianza (ANOVA). Le sorgenti di variazione considerate nel disegno di campionamento sono state la distanza dal disturbo (Di), la distanza dal mare (Dm), l'interazione tra questi due fattori principali e ortogonali tra loro (Di x Dm) e le eventuali differenze tra i Siti di campionamento (Si(Di x Dm)).

L'analisi è stata applicata ai dati relativi alla frazione labile estratta a 24 ore e al contenuto totale di ciascun metallo. I risultati dell'analisi spaziale relativi a tutti i metalli oggetto del presente lavoro sono riassunti in **Tabella 3.5** (allegato). Si è scelto di analizzare solo la frazione estratta a 24 ore, poiché mettendo a confronti i due tempi di estrazione (4 e 24 ore) si sono evidenziate correlazioni lineari per quasi tutti i metalli ad eccezione del Ni, per il quale sono stati analizzati entrambi i tempi di estrazione.

3.4.1 Sostanza organica (LOI%)

I valori relativi alla sostanza organica (LOI%) misurata nei campioni di sedimento e impiegati per l'analisi statistica sono riportati in **Tabella 3.1** (allegato) e **Figura 3.1**.

Tabella 3.6 Tavola di ANOVA relativa alla perdita di carbonio organico per incenerimento (LOI%, dati trasformati con $\text{Log}(x+1)$).

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.8935	1	0.8935	10.91	0.0108	Si(DiXMa)
Dm	3.0437	1	3.0437	37.15	0.0003	Si(DiXMa)
DiXDm	3.257	1	3.257	39.76	0.0002	Si(DiXMa)
Si(DiXDm)	0.6554	8	0.0819	3.06	0.0159	Residua
Residua	0.6416	24	0.0267			
Totale	8.4911	35				

I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.6**) evidenziano differenze significative tra i siti di campionamento all'interno dell'interazione tra i due fattori principali (Si(DixDm)), cioè tra siti appartenenti alla stessa area, e nell'interazione tra i due fattori principali, distanza dal mare e distanza dal disturbo (DixDm). Questo suggerisce che la distribuzione della sostanza organica (LOI%) risulta eterogenea su tutta la zona di campionamento, anche su piccola scala spaziale, e che la distribuzione è influenzata sia dalla distanza dal mare che dalla sorgente del disturbo.

I risultati evidenziano come per le aree vicino al mare (area 2 e 3) non sono state osservate differenze significative nel contenuto di sostanza organica tra l'area vicina al disturbo (area 2) e quella lontana (area 3). Differentemente considerando le aree lontane dal mare (area 1 e 4) abbiamo rilevato differenze significative con valori di sostanza organica (LOI%) più alti per l'area vicina al disturbo rispetto a quella lontana (SNK: area 1 > 4). Considerando invece i risultati relativi alle aree vicine al disturbo antropico (area 1 e 2), emergono differenze significative, con valori di sostanza organica (LOI%) più alti nei siti campionati nell'area 1, che risulta anche lontana dal mare, rispetto ai siti campionati nell'area vicino al mare (area 2). Per quello che riguarda le aree lontano dal disturbo (area 3 e 4), non è stata rilevata nessuna differenza significativa (SNK: area 3 = 4). Appare evidente come il carbonio organico tenda ad accumularsi vicino alla sorgente di inquinamento e lontano dall'effetto del ricambio idrico ad opera del mare (area 1). Questo comportamento è evidente anche in **Figura 3.1**.

3.4.2 Analisi granulometrica

Frazione > 250 µm (sabbia grossolana)

I dati relativi alla frazione granulometrica > 250 µm, impiegati per l'analisi della varianza, sono riportati in **Tabella 3.1** (allegato). I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.7**) non indicano differenze tra i siti di campionamento all'interno dell'interazione tra i due fattori principali (Si(DiXDm)) e tra l'interazione dei due effetti principali (DixDm).

Al contrario risulta altamente significativo l'effetto della distanza dal mare (Dm), che presenta un valore medio maggiore nelle aree lontano dal mare (area 1 e 4), pari a 3,22%, rispetto alle aree vicine al mare (area 2 e 3), che presentano un valore medio di

2,05%. La distribuzione della sabbia grossolana risulta omogenea su tutta l'area campionata, e risulta influenzata dal ricambio idrico che avviene all'interno della laguna ad opera del mare. Infatti osservando la **Figura 3.1** è evidente come questa frazione granulometrica tenda a concentrarsi maggiormente nelle aree lontano dal mare (area 1 e 4).

Tabella 3.7 Tavola di ANOVA relativa alla frazione di sabbia grossolana (>250 μ m).Dati trasformati con Radq(x).

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.2064	1	0.2064	1.19	0.3069	Si(DiXMa)
Dm	12.322	1	12.322	71.11	0.0000	Si(DiXMa)
DiXDm	0.7346	1	0.7346	4.24	0.0735	Si(DiXMa)
Si(DiXDm)	1.3863	8	0.1733	1.20	0.3422	Residua
Residua	3.4767	24	0.1449			
Totale	18.1261	35				

Frazione < 63 μ m (limo e argilla)

I dati relativi alla frazione di limo ed argilla, impiegati per l'analisi della varianza, sono riportati in **Tabella 3.1** (allegato). I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.8**) evidenziano differenze significative tra i siti appartenenti alla stessa area (Si(Di x Dm)), indicando che la frazione <63 μ m varia da un sito all'altro senza che vi sia omogeneità tra i siti appartenenti ad una stessa area. Risultano significativi anche gli effetti principali distanza dal disturbo (Di) e distanza dal mare (Dm). Considerando il fattore distanza dal mare, si evidenzia un contenuto medio maggiore di questa frazione nelle aree vicino al mare (area 2 e 3), con un valore di 39,4%, rispetto alle aree lontano dal mare (area 1 e 4), che riportano un contenuto medio pari a 27%. Considerando invece il fattore distanza dal disturbo (Di), le aree lontane dal disturbo (area 3 e 4) presentano un contenuto medio di 42% , che risulta maggiore rispetto alle aree vicine al disturbo (area 1 e 2), che riportano un valore medio di 25%.

Tabella 3.8 Tavola di ANOVA relativa alla frazione di fango e limo (< 63µm). Dati non trasformati.

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	2497.63	1	2497.63	11.35	0.0098	Si(DiXMa)
Dm	1388.13	1	1388.13	6.31	0.0363	Si(DiXMa)
DiXDm	413.363	1	413.363	1.88	0.2078	Si(DiXMa)
Si(DiXDm)	1761.12	8	220.14	4.87	0.0012	Residua
Residua	1084.76	24	45.1984			
Totale	7145.02	35				

3.4.3 Alluminio

I valori medi relativi alla concentrazione labile estratta a 24 ore e al contenuto totale di Al_2O_3 , espresso come ossido, utilizzati nell'analisi statistica sono riportati in **Figura 3.5**. I risultati evidenziano differenze altamente significative tra i siti di campionamento all'interno dell'interazione tra i due fattori principali (Si(DixDm)), indicando così la presenza di eterogeneità tra siti appartenenti alla stessa area di campionamento (**Tabella 3.9a**). Il metallo risente degli effetti combinati dell'interazione tra distanza dal disturbo e distanza dal mare (DixDm).

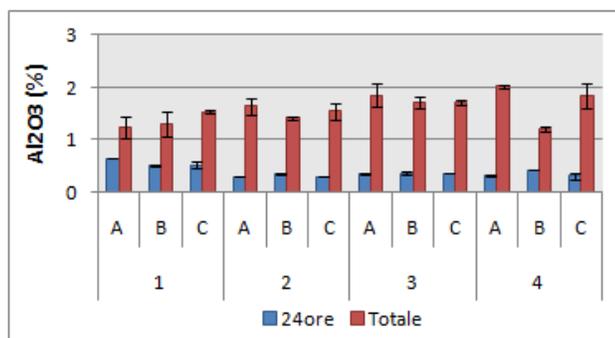


Figura 3.5 Contenuto totale e frazione labile di Al_2O_3 (%) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Considerando le aree vicine al mare, i risultati del test a posteriori non evidenziano differenze significative nel contenuto di Al_2O_3 tra l'area vicina al disturbo (area 2) e l'area lontana dal disturbo (area 3). Mentre per le aree lontane dal mare, si evidenziano differenze altamente significative, con valori di Al_2O_3 maggiori nell'area vicina al disturbo (area 1) rispetto a quella lontana (area 4).

Analizzando invece le aree vicine al disturbo, risultano differenze significative, con valori più alti nell'area lontana dal mare (area 1) rispetto all'area vicina (area 2), indicando su quest'ultima area un effetto ad opera del mare.

Tra le aree lontane dal disturbo non si evidenziano differenze significative tra l'area lontana dal mare (area 4) e quella vicina (area 3). Sulla base di questi risultati appare evidente come l' Al_2O_3 tenda ad accumularsi vicino alla sorgente di disturbo (area 1) e dove non è presente l'effetto del ricambio idrico ad opera del mare.

Per quanto riguarda il contenuto totale di Al_2O_3 sono state rilevate differenze significative solo tra i siti appartenenti alla stessa aree (Si(DiXDm)), mentre i fattori principali (Di e Dm) e la loro interazione non risultano significativi. Dai risultati si può notare come via sia un eterogeneità nella distribuzione del contenuto totale di Al_2O_3 su piccola scala spaziale e che questa distribuzione non è legata all'effetto del mare o del disturbo antropico.

Tabella 3.9 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Al_2O_3 (%) nei sedimenti. Per il primo test, la varianza non è risultata omogenea e nessuna trasformazione è stata in grado di correggere questa caratteristica dei dati, per questo motivo l'analisi statistica è stata effettuata applicando un livello di significatività del 1% ($P < 0,01$). Per il secondo test si è verificata l'omogeneità della varianza senza dover operare trasformazioni.

(a)						
Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.0617	1	0.0617	7.47	0.0257	Si(DiXDm)
Dm	0.1308	1	0.1308	15.85	0.0041	Si(DiXDm)
DiXDm	0.1431	1	0.1431	17.34	0.0031	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	0.066	8	0.0083	3.70	0.0060	Residua
Residua	0.0535	24	0.0022			
Totale	0.4551	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.7339	1	0.7339	4.37	0.0700	Si(DiXDm)
Dm	0.1394	1	0.1394	0.83	0.3890	Si(DiXDm)
DiXDm	0.03	1	0.03	0.18	0.6835	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	13438	8	0.168	2.42	0.0449	Residua
Residua	16656	24	0.0694			
Totale	39127	35				

3.4.4 Ferro

I valori di concentrazione utilizzati per l'analisi statistica di questo metallo sono riportati in **Figura 3.6**. Dai risultati dell'ANOVA, relativi alla frazione biodisponibile estratta a 24 ore, non si evidenziano differenze significative per nessuna delle sorgenti di variabilità considerate, come riportato in **Tabella 3.10a**.

Sulla base di questi risultati, la distribuzione della frazione biodisponibile del ferro si presenta omogenea su tutta la laguna, anche a piccola scala spaziale e nella distribuzione non influiscono la distanza dal mare e dalla sorgente del disturbo. Infatti, osservando la **Figura 3.6** è evidente la distribuzione omogenea della frazione labile di Fe_2O_3 su tutta l'area campionata, con valori intorno al 1% per quasi tutti i siti analizzati.

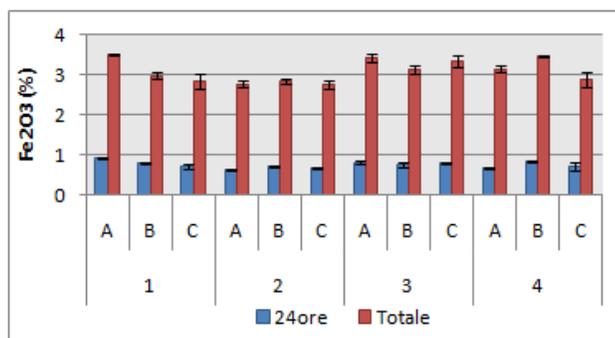


Figura 3.6 Contenuto totale e frazione labile di Fe_2O_3 (%) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati dell'ANOVA relativi al contenuto totale di ferro sono riportati in **Tabella 3.10b**. In questo caso, a differenza della frazione labile, sono risultate differenze significative solo tra i siti appartenenti alla stessa area (Si(DiXDm)). La distribuzione del contenuto totale di ferro risulta eterogenea anche su piccola scala spaziale e non risente degli effetti combinati della distanza dal mare e della distanza dalla sorgente di disturbo.

Tabella 3.10 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Fe_2O_3 (%) nei sedimenti. Per il primo test, la varianza non è risultata omogenea e nessuna trasformazione è stata in grado di correggere questa caratteristica dei dati, per questo motivo l'analisi statistica è stata effettuata applicando un livello di significatività del 1% ($P < 0,01$). Per il secondo test si è verificata l'omogeneità della varianza senza dover operare trasformazioni.

(a)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.0049	1	0.0049	0.29	0.6067	Si(DiXDm)
Dm	0.0114	1	0.0114	0.67	0.4379	Si(DiXDm)
DiXDm	0.0747	1	0.0747	4.38	0.0698	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	0.1365	8	0.0171	2.68	0.0292	Residua
Residua	0.1527	24	0.0064			
Totale	0.3802	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.731	1	0.731	4.08	0.0781	Si(DiXDm)
Dm	0.072	1	0.072	0.40	0.5439	Si(DiXDm)
DiXDm	0.4467	1	0.4467	2.49	0.1531	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	14341	8	0.1793	4.44	0.0021	Residua
Residua	0.9692	24	0.0404			
Totale	36530	35				

3.4.5 Cromo

I valori della concentrazione labile estratta a 24 ore e del contenuto totale di Cr, utilizzati per l'analisi statistica riportati in **Figura 3.7**. Al fine di ottenere l'omogeneità della varianza, i dati relativi alla frazione labile e al contenuto totale di Cr sono stati trasformati con una trasformazione logaritmica.

I risultati dell'ANOVA relativi alla frazione labile sono riportati in **Tabella 3.11a**. Le interazioni tra i siti (Si(DixDm)) e l'effetto combinato tra i due fattori principali (DixDm) sono risultati significativi, indicando la presenza di differenze tra i siti all'interno di una stessa area e la presenza di un effetto combinato tra distanza dal mare e dal disturbo antropico nella distribuzione del Cr labile. Risultano altamente significativi anche la distanza dal disturbo (Di) e la distanza dal mare (Dm).

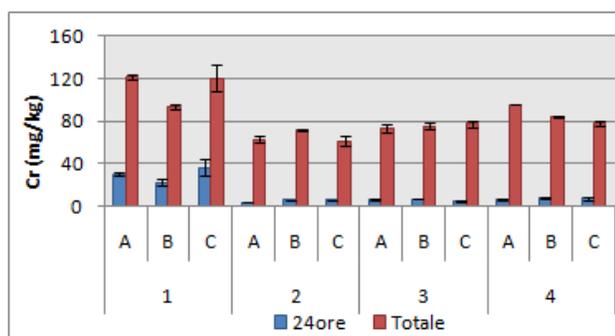


Figura 3.7 Contenuto totale e frazione labile di Cr (mg/kg) nei sedimenti della PIALASSA BAIONA. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati dell'ANOVA relativi al contenuto totale di Cr sono riportati in **Tabella 3.11b**. I risultati rilevano differenze significative tra i siti di una stessa area di campionamento (Si(DixDm)), nell'interazione dei due fattori principali (DixDm) e la presenza di un effetto significativo ad opera del fattore distanza dal mare (Dm).

Nei test a posteriori sia della frazione labile sia del contenuto totale, si evidenziano differenze significative tra le aree lontano dal mare (SNK: area 1 > area 4) e tra le aree vicino al disturbo (SNK: area 1 > area 2), indicando un contenuto totale e labile di Cr maggiore nei siti dell'area 1 rispetto sia alle aree lontano dal disturbo (area 3 e 4) che

rispetto alle aree vicine al mare (area 2 e 3). Il Cr presenta lo stesso comportamento dell'Al₂O₃, infatti tende a concentrarsi maggiormente nei siti vicino alla sorgente di disturbo antropico (area 1) e lontano dall'effetto del ricambio idrico o di marea ad opera del mare.

Tabella 3.11 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Cr (mg/kg) nei sedimenti. Dati trasformati con Ln(x).

(a)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	32817	1	32817	30.01	0.0006	Si(DiXDm)
Dm	86571	1	86571	79.18	0.0000	Si(DiXDm)
DiXDm	55136	1	55136	50.43	0.0001	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	0.8747	8	0.1093	3.56	0.0074	Residua
Residua	0.7366	24	0.0307			
Totale	190637	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.0277	1	0.0277	0.92	0.3646	Si(DiXDm)
Dm	0.9986	1	0.9986	33.34	0.0004	Si(DiXDm)
DiXDm	0.374	1	0.374	12.49	0.0077	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	0.2396	8	0.0299	4.46	0.0020	Residua
Residua	0.1611	24	0.0067			
Totale	18010	35				

3.4.6 Rame

I valori della concentrazione labile estratta a 24 ore e del contenuto totale di Cu, utilizzati per l'analisi statistica riportati in **Figura 3.8**. I risultati dell'ANOVA relativi alla frazione labile a 24 ore e del contenuto totale di Cu sono riportati in **Tabella 3.12a** e **Tabella 3.12b**, rispettivamente. I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.12a**) indicano la presenza di differenze significative su piccola scala spaziale, cioè tra i siti appartenenti ad una stessa area (Si(DiXDm)), la presenza di effetti significativi tra l'interazione dei

due fattori principali (DixDm) ed inoltre la presenza di un effetto significativo legato ai singoli fattori, distanza dal disturbo (Di) e distanza dal mare (Dm).

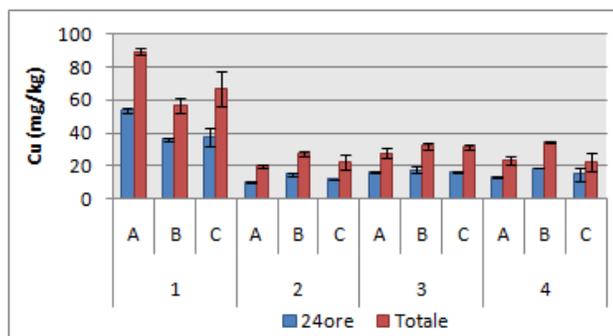


Figura 3.8 Contenuto totale e frazione labile di Cu (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Un comportamento analogo a quello della frazione labile è stato rilevato per il contenuto totale di Cr, infatti tutte le sorgenti di variazione considerate sono risultate presentare differenze significative (**Tabella 3.12b**).

I risultati relativi sia alla frazione labile che al contenuto totale, mostrano differenze significative tra le aree lontane dal mare (area 1 e 4), con una distribuzione di Cu maggiore nell'area vicina al disturbo rispetto a quella situata lontano (SNK: area 1 > area 4) e tra le aree vicine al disturbo (area 1 e 2), con valori più alti nell'area lontana dal mare rispetto a quella vicina (SNK: area 1 > area 2).

Così come osservato per altri metalli anche il rame tende a concentrarsi maggiormente nei siti dell'area 1, che risulta vicina alla sorgente di disturbo e lontana dal effetto di diluizione ad opera del mare, che invece agisce sui siti dell'area 2 (vicina al disturbo e al mare) che presentano concentrazioni decisamente più basse di Cu, come riportato anche in **Figura 3.8**.

Tabella 3.12 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Cu (mg/kg) nei sedimenti. Per il primo test, i dati sono stati trasformati con $\text{Radq}(x)$, ma la varianza non è risultata omogenea, per questo motivo l'analisi statistica è stata effettuata applicando un livello di significatività del 1% ($P < 0,01$). Per il secondo test i dati trasformati con $\text{Radq}(x)$.

(a)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	87970	1	87,970	15.12	0.0046	Si(DiXDm)
Dm	174113	1	174,113	29.92	0.0006	Si(DiXDm)
DiXDm	215490	1	215,490	37.03	0.0003	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	46560	8	0.582	4.17	0.0031	Residua
Residua	33506	24	0.1396			
Totale	557638	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	134663	1	134663	11.27	0.0100	Si(DiXDm)
Dm	221212	1	221212	18.52	0.0026	Si(DiXDm)
DiXDm	343320	1	343320	28.74	0.0007	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	95562	8	11945	3.73	0.0058	Residua
Residua	76961	24	0.32			
Totale	871717	35				

3.4.7 Nichel

I dati impiegati per l'analisi della varianza del Ni sono riportati in **Figura 3.9**. Non essendo stata rilevata una correlazione lineare nell'andamento delle due frazioni estratte, a 4 e 24 ore, si è provato ad analizzare le distribuzioni di entrambe.

I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.13a**) relativi alla frazione labile estratta alle 4 ore evidenziano come significative solo le differenze su piccola scala spaziale, cioè tra i siti all'interno di una stessa area di campionamento (Si(DiXDm)). Si può notare inoltre come la distribuzione della frazione labile di Ni non sia influenzata dalla distanza dal mare e dalla distanza dal disturbo antropico. Per quello che riguarda la frazione labile estratta alle 24 ore non è stato possibile eseguire il test ANOVA a causa di elevata eterogeneità della varianza, non attenuabile mediante trasformazioni dei dati.

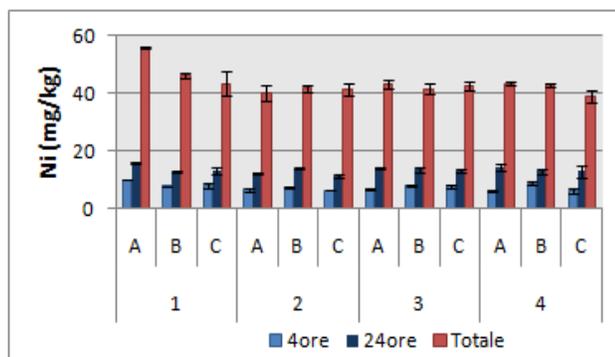


Figura 3.9 Contenuto totale e frazione labile di Ni (mg/kg) estratta a 4 e 24 ore nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Per quello che riguarda il contenuto totale di Ni, tutte le sorgenti di variazione considerate nell'analisi sono risultate non significative (**Tabella 3.13b**). Di conseguenza la distribuzione del contenuto totale di Ni risulta omogenea su tutta la zona campionata anche su piccola scala spaziale, così come si può notare anche dalla **Figura 3.9**. Inoltre, questo metallo non risente degli effetti combinati della distanza dal disturbo e dal mare.

Tabella 3.13 Tavola di ANOVA per frazione labile a 4 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Ni (mg/kg). Per il primo test, si è verificata l'omogeneità della varianza senza dover operare trasformazioni. Per il secondo test, la varianza non è risultata omogenea e nessuna trasformazione è stata in grado di correggere questa caratteristica dei dati, per questo motivo l'analisi statistica è stata effettuata applicando un livello di significatività del 1% ($P < 0,01$).

(a)						
Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	19136	1	19136	0.55	0.4778	Si(DiXDm)
Dm	35469	1	35469	1.03	0.3404	Si(DiXDm)
DiXDm	97136	1	97136	2.81	0.1320	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	276156	8	34519	5.52	0.0005	Residua
Residua	150200	24	0.6258			
Totale	578097	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.0263	1	0.0263	1.51	0.2545	Si(DiXDm)
Dm	0.047	1	0.047	2.69	0.1395	Si(DiXDm)
DiXDm	0.0699	1	0.0699	4.00	0.0805	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	0.1397	8	0.0175	2.44	0.0436	Residua
Residua	0.1719	24	0.0072			
Totale	0.4547	35				

3.4.8 Manganese

I dati relativi alla frazione labile a 24 ore e al contenuto totale di Mn impiegati per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.10**. Così come per il Ni, anche per la frazione labile del Mn non è stato possibile effettuare l'analisi della varianza.

I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.14**) per il contenuto totale di Mn indicano come non significative le differenze tra i siti all'interno di una stessa area (Si(DiXDm)), così la distribuzione del Mn risulta omogenea anche su piccola scala spaziale. L'interazione tra i due fattori principali (DiXDm) ha riportato un effetto significativo, con una probabilità inferiore a 0,05.

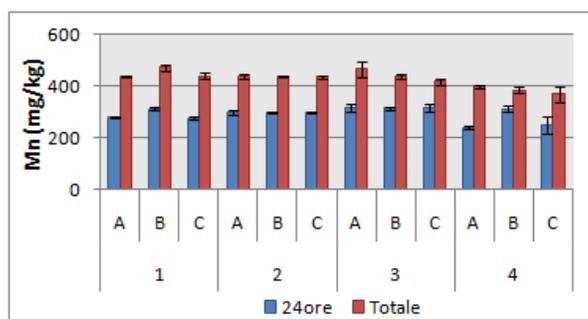


Figura 3.10 Contenuto totale e frazione labile di Mn (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati del contenuto totale di Mn evidenziano un andamento spaziale diverso rispetto agli altri metalli analizzati. Non risultano differenze significative tra le aree vicine al mare e tra le aree vicine al disturbo antropico (SNK: area 1= 2=3). Al contrario, si rilevano differenze significative tra le aree lontane dal mare (area 1 e 4) e tra le aree lontane dal disturbo (area 3 e 4), con valori di Mn sempre maggiori nella'area vicina al disturbo (area 1) e nell'area vicina al mare (area 3) rispetto a quella lontana dal disturbo e dal mare (area 4) . È evidente come la distribuzione del Mn risente sia della distanza dal mare che della distanza dalla sorgente di disturbo, risultando significativamente più abbondante nelle aree soggetta al disturbo che in quelle soggette al ricambio idrico ad opera del mare.

Tabella 3.14 Tavola di ANOVA per il contenuto totale di Mn (mg/kg) nei sedimenti. Dati non trasformati.

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	9057	1	9056.7	9.83	0.0139	Si(DiXDm)
Dm	4556	1	4556.3	4.95	0.0568	Si(DiXDm)
DiXDm	10438	1	10438.0	11.33	0.0098	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	7370	8	921.3	1.51	0.2060	Residua
Residua	14648	24	610.3			
Totale	46069	35				

3.4.9 Zinco

I dati relativi alla frazione labile a 24 ore e al contenuto totale di Zn impiegati per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.11**.

I risultati dell'ANOVA relativi alla frazione labile (**Tabella 3.15a**) evidenziano differenze altamente significative tra i siti di campionamento all'interno dell'interazione tra i due fattori principali (Si(DixDm)), indicando un'eterogeneità nella distribuzione dello Zn, anche su piccola scala spaziale. Inoltre, lo zinco risente dell'effetto combinato tra distanza dal mare e distanza dal disturbo (DixDm).

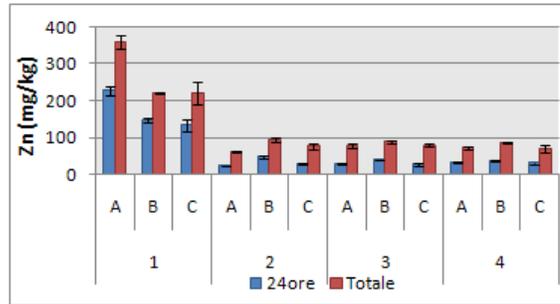


Figura 3.11 Contenuto totale e frazione labile di Zn (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Così come rilevato per la frazione disponibile di Zn, anche i risultati dell'ANOVA per il contenuto totale evidenziano come significative le differenze tra siti e l'interazione tra i due fattori principali (**Tabella 3.15b**). Sulla base di questi risultati, appare evidente come la distribuzione del contenuto totale di Zn segua lo stesso andamento della frazione labile estratta a 24 ore. In entrambi i casi, i risultati del test a posteriori non evidenziano differenze significative tra le aree vicino al mare (area 2 e 3) e tra le aree lontano dal disturbo (area 3 e 4), che presentano una distribuzione simile di zinco (area 2=3=4). Al contrario, sono state rilevate differenze statisticamente significative tra le aree lontano dal mare (area 1 e 4) e tra le aree vicino al disturbo (area 1 e 2), con valori in entrambi i casi maggiori nell'area vicino al disturbo e lontana dal mare (area 1).

Tabella 3.15 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Zn (mg/kg) nei sedimenti. Dati trasformati con il $\text{Log}(x+1)$.

(a)						
Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	61437	1	61,437	29.74	0.0006	Si(DiXDm)
Dm	65126	1	65,126	31.52	0.0005	Si(DiXDm)
DiXDm	55946	1	55,946	27.08	0.0008	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	16529	8	0.2066	8.62	0.0000	Residua
Residua	0.58	24	0.024			
Totale	204790	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	61437	1	61,437	29.74	0.0006	Si(DiXDm)
Dm	65126	1	65,126	31.52	0.0005	Si(DiXDm)
DiXDm	55946	1	55,946	27.08	0.0008	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	16529	8	0.2066	8.62	0.0000	Residua
Residua	0.58	24	0.024			
Totale	204790	35				

Appare evidente come la frazione di zinco disponibile risulti significativamente più abbondante nelle aree vicine alla sorgente di disturbo e lontano dall'effetto di dilavamento del mare. Infatti, osservando la **Figura 3.11** è evidente una sostanziale diminuzione della concentrazione labile di Zn nelle aree 2, 3 e 4 rispetto a quella misurata nell'area 1.

3.4.10 Vanadio

I dati relativi alla frazione labile a 24 ore e al contenuto totale di Mn impiegati per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.12**.

Dall'analisi ANOVA (**Tabella 3.16a**) relativa alla frazione labile sono risultate altamente significative le differenze tra siti appartenenti alla stessa area di campionamento (Si(DixDm)), indicando per questo metallo una elevata variabilità nella distribuzione anche su piccola scala spaziale. Il vanadio risente anche dell'effetto combinato tra i due fattori principali (DixDm).

Il test a posteriori indica come significative le differenze tra le aree lontane dal mare (area 1 e 4) e tra le aree vicine al disturbo (area 1 e 2), con concentrazioni di vanadio più elevate in entrambi i casi nell'area 1, che risulta vicino al disturbo e lontano dal mare, rispetto alle altre aree testate. Non risultano differenze significative tra le aree vicine al mare (area 2 = 3) e tra le aree lontano dal disturbo (area 3 = 4). Anche per il vanadio è stato rilevato una distribuzione simile a quella riscontrata per il cromo, il rame e per l' Al_2O_3 .

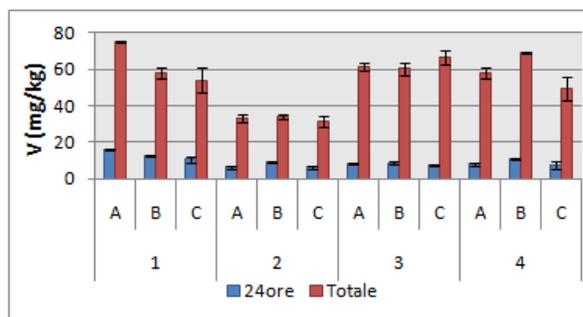


Figura 3.12 Contenuto totale e frazione labile di V (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Per quello che riguarda il contenuto totale di V, i risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.16b**) indicano differenze altamente significative su piccola scala spaziale (Si(DiXDm)), cioè tra i siti appartenenti alla stessa area di campionamento, e nell'interazione tra le due sorgenti di variazione principali (DiXDm), indicando un effetto combinato sulla distribuzione del vanadio nei sedimenti della Pialassa Baiona. I risultati non mostrano differenze significative tra le aree lontano dal disturbo (SNK: area 3 = area 4) e tra le aree lontane dal mare (SNK: area 1 = area 4), indicando in queste aree una distribuzione ed un contenuto simile di vanadio, così come si può vedere anche dalla **Figura 3.12**.

Tabella 3.16 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di V (mg/kg) nei sedimenti. Dati non trasformati.

(a)						
Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	280900	1	280900	2.35	0.164	Si(DiXDm)
Dm	915211	1	915211	7.65	0.0245	Si(DiXDm)
DiXDm	688900	1	688900	5.76	0.0432	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	957156	8	119644	6.09	0.0003	Residua
Residua	471533	24	19647			
Totale	3313700	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	1600	1	1600	8.94	0.0173	Si(DiXDm)
Dm	1444	1	1444	8.07	0.0218	Si(DiXDm)
DiXDm	2466.8	1	2466.8	13.79	0.0059	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	1431.6	8	178.9	4.67	0.0015	Residua
Residua	918.7	24	38.3			
Totale	7861	35				

Al contrario, sono presenti differenze significative nella concentrazione del vanadio tra le aree vicine al mare (area 2 e 3), con valori più alti nell'area lontana dal disturbo (area 3) rispetto all'area vicina (area 2), indicando che la distribuzione del V non dipende dalla distanza dalla sorgente di inquinamento. Risultano differenze significative anche tra le aree vicine al disturbo (area 1 e 2), con concentrazioni minori nell'area vicino al mare (area 2) rispetto all'area lontana (area 1), ciò può essere legato all'effetto di dilavamento dei sedimenti ad opera del mare. Inoltre, osservando la **Figura 3.12** appare evidente come la concentrazione del V sia inferiore nell'area 2 rispetto alle altre aree di campionamento. Questo andamento del V potrebbe essere legato alla sua tendenza ad associarsi nei sedimenti alla frazione fine (argilla e limo), che nell'area 2 risulta essere la frazione con il contenuto minore (**Figura 3.1**). Questi risultati sono stati confermati anche dalla presenza di una scarsa correlazione tra questo elemento e la frazione <63 μm ($R^2 = 0,17$).

3.4.11 Cobalto

I dati relativi alla frazione labile a 24 ore e al contenuto totale di Co impiegati per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.13**.

Per quello che riguarda la frazione labile estratta alle 24 ore non è stato possibile eseguire il test ANOVA a causa di elevata eterogeneità della varianza, non attenuabile mediante trasformazioni dei dati.

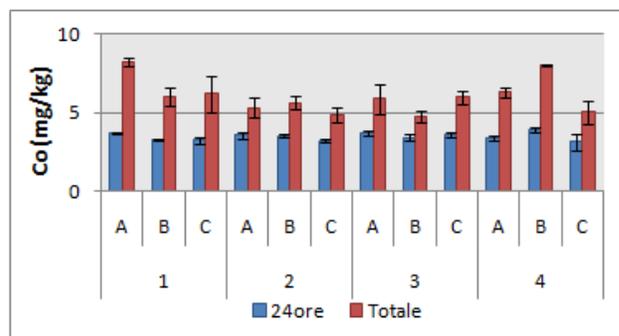


Figura 3.13 Contenuto totale e frazione labile di Co (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati dell' ANOVA (**Tabella 3.17**) per le concentrazioni totali di cobalto indicano come significative solamente le differenze tra i siti appartenenti alla stessa area, evidenziando come la distribuzione del cobalto sia eterogenea su piccola scala spaziale; ciò appare anche evidente osservando la **Figura 3.13**. Inoltre, la distribuzione del cobalto non risente dell'effetto dovuto alla distanza dal mare o alla distanza dal disturbo antropico.

Tabella 3.17 Tavola di ANOVA per il contenuto totale di Co (mg/kg) nei sedimenti. Dati non trasformati.

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	0.04	1	0.04	0.01	0.915	Si(DiXDm)
Dm	14.1878	1	14.1878	4.31	0.0716	Si(DiXDm)
DiXDm	0.81	1	0.81	0.25	0.6333	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	26.3556	8	3.2944	3.04	0.0164	Residua
Residua	25.9667	24	1.0819			
Totale	67.36	35				

3.4.12 Bario

Le concentrazioni relative alla frazione labile a 24 ore e al contenuto totale di Ba utilizzate per l'analisi della varianza sono riportate in **Figura 3.14**.

I risultati dell'ANOVA per la frazione labile estratta 24 ore sono riportati in **Tabella 3.18a**. Risultano significative le differenze tra i siti appartenenti alla stessa area di campionamento (Si(DixDm)) e l'effetto legato alla distanza dalla sorgente di disturbo (Di). Appare evidente come la distribuzione della frazione labile di bario sia eterogenea su tutta la zona di campionamento, anche su piccola scala spaziale, e come sia influenzata nella variabilità soltanto dalla distanza dal disturbo antropico. Per quello che riguarda il contenuto totale di Ba, i risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.18b**) indicano significative le differenze tra siti appartenenti alla stessa area di campionamento (Si(DixDm)) ed altamente significative le differenze legate al fattore principale distanza dal mare (Dm).

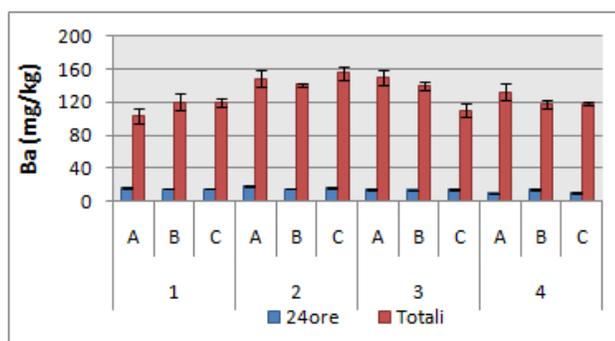


Figura 3.14 Contenuto totale e frazione labile di Ba (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Così come rilevato per la frazione labile, anche il contenuto totale di bario presenta una distribuzione eterogenea anche tra i siti all'interno della stessa area di campionamento e tende a concentrarsi nelle aree soggette all'influenza del mare (area 2 e 3), così come si può osservare anche dalla **Figura 3.14**. Questo comportamento del Ba potrebbe essere legato alla sua tendenza ad accumularsi in ambienti molto energetici, soggetti per esempio al passaggio di correnti fluviali o a fenomeni di marea. Inoltre, la tendenza del bario ad accumularsi nelle aree vicine al mare potrebbe essere legata alla sua presenza

nei sedimenti, oggetto del presente studio, come solfato di bario e di conseguenza l'intrusione salina ne potrebbe favorire la precipitazione.

Tabella 3.18 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Ba (mg/kg) nei sedimenti. Dati non trasformati.

(a)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	100.668	1	100.668	14.71	0.0050	Si(DiXDm)
Dm	32.49	1	32.49	4.75	0.0610	Si(DiXDm)
DiXDm	13.69	1	13.69	2.00	0.1950	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	54.7644	8	6.8456	3.24	0.0120	Residua
Residua	50.66	24	2.1108			
Totale	252.272	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	132.25	1	132.25	0.27	0.6148	Si(DiXDm)
Dm	4511.36	1	4511.36	9.35	0.0156	Si(DiXDm)
DiXDm	1284.03	1	1284.03	2.66	0.1415	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	3860.67	8	482.583	2.67	0.0297	Residua
Residua	4335.33	24	180.639			
Totale	14123.6	35				

3.4.13 Piombo

Le concentrazioni relativi alla frazione labile estratta alle 24 ore e al contenuto totale di Pb utilizzate per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.15**. L'analisi della varianza per il Pb è stata effettuata solamente per la frazione labile a 24 ore, poiché i dati relativi al contenuto totale non presentavano omogeneità della varianza anche dopo aver effettuato le opportune trasformazioni. I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.19**) per la frazione labile di piombo indicano la presenza di differenze significative tra i siti appartenenti alla stessa rea di campionamento (Si(DiXDm)), indicando la presenza di differenze nella distribuzione del piombo anche su piccola scala spaziale, e nell'interazione tra i due fattori principali, distanza dal disturbo e distanza dal mare (DiXDm).

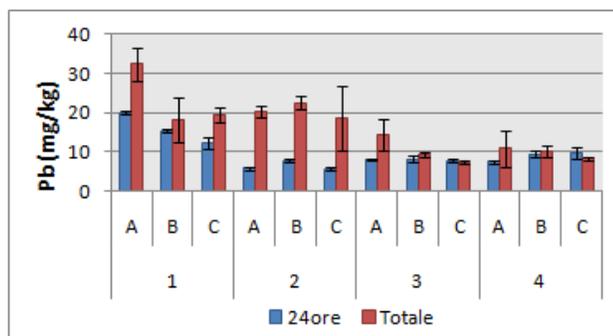


Figura 3.15 Contenuto totale e frazione labile di Pb (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati del test a posteriori non mostrano differenze significative tra le aree vicine al mare (SNK: area 2 = area 3) e tra le aree lontane dal disturbo (SNK: area 3 = area 4), che presentano una distribuzione simile nella frazione labile di piombo, come si può osservare anche in **Figura 3.15**. L'area 1, situata vicino al disturbo e lontano dal mare, presenta un maggior contenuto di piombo sia rispetto all'altra area vicina al disturbo (SNK: area 1 > area 2) che rispetto all'area lontana dal mare (SNK: area 1 > area 4). La frazione labile del Pb risulta significativamente più abbondante nell'area 1, vicina alla sorgente di inquinamento e lontana dall'effetto di dilavamento delle acque marine all'interno della laguna.

Tabella 3.19 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile di Pb (mg/kg) estratta a 24 ore nei sedimenti. Dati non trasformati.

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	66.6944	1	66.6944	4.47	0.0674	Si(DiXDm)
Dm	245.444	1	245.444	16.45	0.0037	Si(DiXDm)
DiXDm	167.271	1	167.271	11.21	0.0101	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	119.349	8	14.9186	7.51	0.0001	Residua
Residua	47.6600	24	1.9858			
Totale	646.419	35				

3.4.14 Stronzio

Le concentrazioni relativi alla frazione labile estratta alle 24 ore e al contenuto totale di Sr utilizzate per l'analisi della varianza sono riportate in **Figura 3.16**.

Per la frazione labile di Sr, le differenze tra siti appartenenti alla stessa area (Si(DixDm)) sono risultate altamente significative, indicando un'elevata variabilità tra i siti a piccola scala spaziale (**Tabella 3.20a**). Risultano anche significative l'interazione tra i due effetti principali (DixDm).

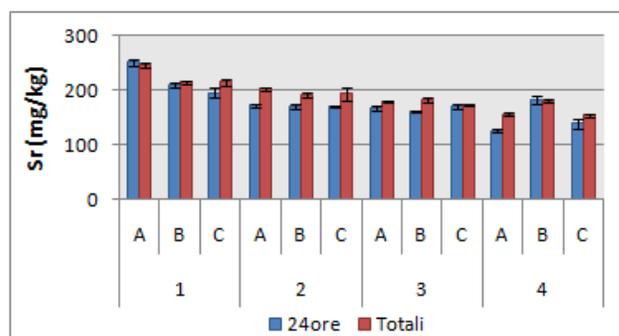


Figura 3.16 Contenuto totale e frazione labile di Sr (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

Il test a posteriori ha rilevato un andamento simile nella distribuzione di Sr per le aree vicine al mare (SNK: area 2 = area 3) così come per le aree lontane dal disturbo (SNK: area 3 = area 4). Al contrario sono state rilevate differenze significative tra le aree lontano dal mare (area 1 e 4), con valori di Sr più alti nell'area vicino al disturbo (area 1) rispetto a quella situata lontano (area 4). Lo stesso risultato è stato rilevato per le aree vicino al disturbo (area 1 e 2), con una tendenza dello stronzio a concentrarsi nell'area che risulta prossima al disturbo e che non risente dell'effetto del mare (SNK: area 1 > area 2). I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.20b**) indicano come significative le differenze tra i siti di una stessa area (Si(DixDm)), mentre l'interazione tra i due effetti principali, distanza dal disturbo e distanza dal mare, non risulta significativa nella distribuzione dello stronzio. Così come rilevato nell'analisi statistica della frazione labile anche per il contenuto totale di Sr, l'effetto legato al fattore distanza dal disturbo risulta significativo. Infatti, osservando anche la **Figura 3.16** è evidente come lo

stronzio tenda a concentrarsi nelle aree vicino alla sorgenti di inquinamento indipendentemente dalla distanza dal mare.

Tabella 3.20 Tavola di ANOVA per la concentrazione labile estratta a 24 ore (a) ed il contenuto totale (b) di Sr (mg/kg) nei sedimenti. Per il primo test, i dati non sono stati trasformati. Per il secondo test, la varianza non è risultata omogenea e nessuna trasformazione è stata in grado di correggere questa caratteristica dei dati, per questo motivo l'analisi statistica è stata effettuata applicando un livello di significatività del 1% ($P < 0,01$).

(a)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	12618.8	1	12618.8	9.85	0.0138	Si(DiXDm)
Dm	2085.4	1	2085.4	1.63	0.2379	Si(DiXDm)
DiXDm	9473.8	1	9473.8	7.39	0.0263	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	10251.6	8	1281.4	13.28	0.0000	Residua
Residua	2316.7	24	96.5			
Totale	36746.2	35				

(b)

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	14121.4	1	14121.4	33.31	0.0004	Si(DiXDm)
Dm	448.028	1	448.028	1.06	0.3340	Si(DiXDm)
DiXDm	4511.36	1	4511.36	10.64	0.0115	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	3391.33	8	423.917	5.49	0.0005	Residua
Residua	1854.67	24	77.2778			
Totale	24326.8	35				

3.4.15 Mercurio

I dati relativi al contenuto totale di Hg utilizzate per l'analisi della varianza sono riportati in **Figura 3.17**.

I risultati dell'ANOVA (**Tabella 3.21**) evidenziano ancora una volta come significative le differenze tra i siti (Si(DiXDm)), ciò indica che la concentrazione di mercurio varia da un sito all'altro, senza che vi sia omogeneità tra i siti appartenenti alla stessa area.

Inoltre, questo metallo risente degli effetti combinati della distanza dal disturbo e della distanza dal mare (DiXDm). La distribuzione spaziale del mercurio si presenta eterogenea su tutta la zona di campionamento, anche su piccola scala spaziale, e nella

distribuzione influiscono in modo sinergico l'effetto del mare e le sorgenti di disturbo antropico.

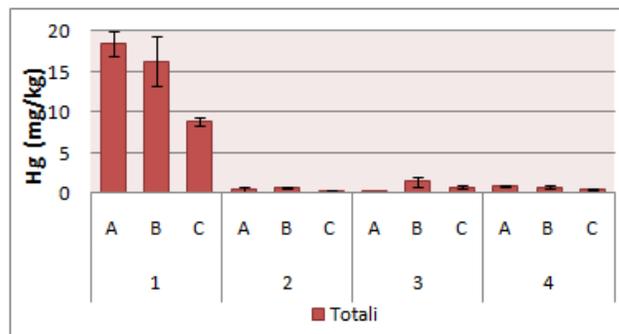


Figura 3.17 Contenuto totale di Hg (mg/kg) nei sedimenti della Pialassa Baiona. I valori riportati rappresentano la media delle 3 repliche \pm errore standard per ogni sito di campionamento.

I risultati evidenziano la presenza di differenze significative tra le aree lontano dal mare (area 1 e 4) e tra le aree vicino al disturbo (area 1 e 2), con una tendenza del mercurio a concentrarsi nei siti localizzati vicino alla sorgente di disturbo e lontano dall'effetto del ricambio idrico ad opera del mare (area 1). Tra le aree vicine al mare (area 2 e 3) e tra le aree lontano dal disturbo (area 3 e 4) non sono presenti differenze significative, indicando una distribuzione simile di mercurio (SNK: area 2 = 3 = 4).

Tabella 3.21 Tavola di ANOVA per la il contenuto totale di Hg (mg/kg) nei sedimenti. Dati trasformati con $\text{Log}(x+1)$.

Sorgente variazione	SS	DF	MS	F	P	F versus
Di	17.1447	1	17.1447	15.69	0.0042	Si(DiXDm)
Dm	32.4959	1	32.4959	29.74	0.0006	Si(DiXDm)
DiXDm	21.7799	1	21.7799	19.93	0.0021	Si(DiXDm)
Si(DiXDm)	8.7405	8	1.0926	4.53	0.0019	Residua
Residua	5.7886	24	0.2412			
Totale	85.9496	35				

4. CONCLUSIONI

I risultati del contenuto totale e della frazione labile hanno mostrato per quasi tutti i metalli (Cr, Cu, Zn, Co, V, Pb, Sr e Ba) una distribuzione spaziale eterogenea su piccola scala spaziale (siti distanti decine di metri all'interno della medesima area di studio).

Sia i risultati del contenuto totale che della frazione labile estratta a 4 e 24 ore mostrano come l'area più prossima alla zona industriale e al contempo più lontana dall'effetto di ricambio delle acque e di dilavamento ad opera del mare (area 1), riporti livelli significativamente più elevati per la maggior parte dei metalli analizzati (Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Sr e Hg). I livelli e la distribuzione spaziale di questi metalli ha mostrato una significativa diminuzione passando da quest'area verso le aree più vicine all'effetto del mare (area 2 e 3) ed allo stesso tempo rispetto alle aree più lontane dalle sorgenti di disturbo antropico (area 3 e 4). Risultati simili sulla distribuzione spaziale del Cr e dello Zn sono stati rilevati anche da uno studio condotto da Donnini et al. (2007) sui sedimenti superficiali della zona sud della Pialassa Baiona. Mentre, risultati simili a quelli ottenuti nel presente studio per la distribuzione spaziale del mercurio sono stati rilevati da Fabbri et al. (2003).

Come prevedibile sulla base di studi precedenti (Fabbri et al., 2003, Trombini et al., 2003), la contaminazione da mercurio risulta uno dei principali problemi di questo sistema lagunare. Infatti, le concentrazioni totali misurate nei siti dell'area vicina alla zona industriale e lontana dall'effetto di dilavamento del mare (area 1), risultano due ordini di grandezza superiori alla concentrazione al di sopra della quale frequentemente si verificano effetti negativi sugli organismi acquatici (*Effect Range Medium*, ERM; Long et al., 1995). Questo risultato, pur indicando un rilevante livello di contaminazione, non indica necessariamente un reale effetto biologico, in quanto queste elevate concentrazioni possono non essere biodisponibili per gli organismi acquatici. Inoltre, si è rilevato come le elevate concentrazioni di mercurio riscontrate nei sedimenti analizzati presentano una correlazione positiva con il contenuto di sostanza organica (LOI%), ciò rende il mercurio o il suo minerale HgS meno disponibile, poiché la presenza di sostanza organica, ed in particolare di acidi umici, favorisce la dissoluzione del mercurio e ne inibisce la precipitazione (John and Leventhal, 1995).

La distribuzione spaziale del Ba e V invece ha mostrato un comportamento differente rispetto a quello rilevato per gli altri metalli analizzati. Il bario risulta significativamente più abbondante nelle aree localizzate vicino al mare (area 2 e 3), forse dovuto alla sua caratteristica di concentrarsi maggiormente in ambienti molto energetici, soggetti per esempio a fenomeni di marea o al passaggio di correnti marine (McManus et al., 1998). Per il vanadio è stato rilevato un andamento opposto rispetto a quello del bario, infatti, si presenta con livelli significativamente meno elevati nell'area situata vicina alle sorgenti di disturbo antropico ma al contempo vicina all'effetto di dilavamento del mare (area 2). Solitamente la distribuzione spaziale del vanadio è legata alla granulometria del sedimento, in particolare alla presenza di minerali argillosi, dove tende a concentrarsi maggiormente (Wang et al., 2009). Confrontando questi risultati ottenuti con i risultati granulometrici, appare evidente come l'area 2, che presenta il minor contenuto totale di V sia anche quella col minor contenuto di limo e argilla, ciò è stato confermato anche dalla presenza di una scarsa correlazione tra questo elemento e la frazione <63 µm.

Per quello che riguarda la frazione labile dei metalli, la metodica applicata nel presente lavoro di tesi, ha evidenziato una buona efficienza di estrazione per Cu, Mn, Pb e Zn. Efficienza che è stata valutata confrontando i risultati con il contenuto totale misurato per ciascun metallo. Un risultato interessante è stato ottenuto anche per lo Sr, dove questa metodica ha mostrato già dopo 4 ore un'efficienza di estrazione pari a quella ottenuta per determinarne il contenuto totale. L'estrazione con HCl 1 M, invece, non è risultata efficiente per l'estrazione della fase labile di Ba e V, che risultano metalli poco disponibili e saldamente legati alla matrice del sedimento analizzato.

Al fine di effettuare una valutazione preliminare per determinare potenziali situazioni di rischio per gli organismi acquatici esposti ai metalli analizzati, i risultati del contenuto totale e delle frazioni labili sono stati confrontati con gli standard di qualità ambientale (SQA, DLgs 219/2010) e con le linee guida internazionali (NOAA, Long & Morgan, 1990). Il confronto tra le concentrazioni totali di Cr, Ni e Hg e i valori di SQA, hanno evidenziato uno stato di qualità compromesso per i sedimenti della Pialassa Baiona. In particolare, si è rilevato come la frazione labile e quindi potenzialmente biodisponibile di Zn e Cu misurata nell'area prossima al disturbo e lontana dal mare (area 1) risulta superiore al valore di ERL, indicando la possibilità che insorgano probabili effetti negativi sul biota acquatico. Risulta perciò necessario effettuare indagini più dettagliate

per i sedimenti analizzati, sia dal punto di vista chimico, per esempio determinando la frazione labile con altre tecniche analitiche (estrazione sequenziale o determinazione SEM/AVS), che dal punto di vista ecotossicologico, determinando per esempio i potenziali effetti negativi sugli organismi bentonici esposti alla frazione labile dei metalli presenti nei sedimenti della Pialassa Baiona.

Il presente lavoro di tesi ha permesso di confrontare le differenze spaziali del contenuto totale e della frazione più labile e quindi potenzialmente biodisponibile dei metalli analizzati nei campioni di sedimento. In particolare, dallo studio effettuato emerge come l'ambiente analizzato sia caratterizzato da un'estrema eterogeneità spaziale, che rende complesso formulare un giudizio sintetico sulla qualità ambientale di questi sedimenti, senza considerare nell'analisi tutti gli aspetti ambientali più rilevanti nel definire una valutazione completa, come per esempio la valutazione dei livelli di contaminanti nei sedimenti, della tossicità per i diversi organismi esposti e della valutazione dell'effettiva biodisponibilità dei metalli analizzati.

BIBLIOGRAFIA

Acevedo-Figueroa D., Jiménez B.D., Rodríguez C.J., (2006), Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* 141: 336-342.

Algeo, T.J., Maynard, J.B., (2004), Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206: 289–318.

Allen H.E., Fu G., Deng B., (1993), Analysis of acid-volatile (AVS) and simultaneously metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in the aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1441-1453.

Amorosi A., Centine C.M., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F., (2002), Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in late Quaternary deposits of SE PO plain. *Sedimentary geology*, 151: 273-292.

Ballardini D., Setti R., Minghetti A., Amadori A., Pezzi A., (1994), Indagine sui sedimenti. In *Analisi dello stato ambientale e sanitario nelle valli ravennati: La Pialassa Baiona*, a cura di Soprani S. e Ricci C., Azienda U.S.L.-Ravenna, Ravenna, 325-354.

Bettinelli M., Beone G.M, Spezia S., Baffi C., (2000), Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* 424: 289-296.

Boss C.B and Fredeen K.J., (1), (1999), An overview of elemental analysis via Atomic Spectroscopy Techniques, In *Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Perkin Elmer, 1.1-1.12.

Boss C.B and Fredeen K.J., (2), (1999), General characteristics of ICP-OES, In *Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Perkin Elmer, 2.1-2.12.

Botes P.J. (2004), Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. Master Degree Thesis, University of Pretoria, pp. 211.

Calanchi N., Dinelli E., Lucchini F., Mordenti A., (1996), Chemostratigraphy of late Quaternary sediments from Lake Albano and central Adriatic Sea cores

(PALICLAS Project), Palaeoenvironmental Analysis of Italian Crater Lake and Adriatic Sediments Mem. Ist. ital. Idrobiol., 55:247-26.

Casado-Martinez M.C., Forja J.M., DelValls T.A. (2007), Direct comparison of amphipod sensitivities to dredged sediments from Spanish ports. *Chemosphere*, 68: 677-685.

Chester R., Hughes M.J., (1967), A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2: 249-262.

Chester R., Kudoja W.M., Thomas A., Towner J., (1985), Pollution reconnaissance in stream sediments using non residual trace metals. *Environmental Pollution*, 10 (series B): 213-238.

De Andrade Passos E., Alves J.C., Dos Santos I.S., Alves J.P.H, Garcia C.A.B., Spinola Costa A.C., (2010), Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96: 50-57.

De Lazzari A., Rampazzo G., Pavoni B. (2004), Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59: 429-440.

Donnini F., Dinelli E., Sangiorgi F., Fabbri E., (2007), A biological and geochemical integrated approach to assess the environmental quality of coastal lagoon (Ravenna, Italy), *Environment International*, 33: 919-928.

Emerson, S.R., Husted, S.S., (1991), Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry* 34: 177-196.

Fabbri D., Felisatti O., Lombardo M., Trombini C., Vassura I., (1998), The lagoon of Ravenna (Italy): Characterisation of mercury-contaminated sediments, *The Science of the Total Environment*, 213: 121-128.

Fabbri D., Tartari D., Trombini C., (2000), Analysis of poly(vinyl chloride) and other polymers in sediments and suspended matter of a coastal lagoon by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 413: 3-11.

Farkas A., Erratico C., Viganò L. (2007), Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, 68: 761-768.

Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Arana G., De Diego A., Madariaga J.M., (2010), Risk assessment of trace elements in sediments: The case of the estuary of the

Nerbioi-Ibaizabal River (Basque Country). *Journal of Hazardous Materials*, 181: 565-573.

Florian D., Barnes R. M., Knapp G. (1998), Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils and sludges. *Fresenius J Anal Chem* 362, p. 558-565.

Francesconi R., (2002), *Appunti di Chimica Fisca Ambientale*. CLUEB, Bologna.

Frignani M., Frascari F., Quarantotto G., Poletti R., (1978), Trace heavy metals in Adriatic sea sediments of the Italian coast from Pesaro to the Po delta. *Geology Journal*, 43: 21-45.

Gabbianelli G., Ascani C., Sangiorgi F., Ponti M., (2003), Il sistema lagunare della Pialasse ravennati (Baiona-Piomboni): lineamenti geomorfologici, sedimentologici ed evolutivi. In: CIRSA Università di Bologna, Comune di Ravenna. *La Pialassa della Baiona. Qualità dell'ambiente e attività di ricerca*. Editrice La Mandragola, Imola (BO): pp. 19-48.

Guerra R., Fetter E., Albertazzi A., Bonvicini G., Righi S. (2008), Comparison of microwave assisted digestion methods for determination of major elements in sediment sample. In: *ECOMONDO 2008 - Europa del recupero: le ricerche, le tecnologie, gli strumenti e i casi di studio per una cultura della responsabilità ambientale*. "Atti del Seminario. Sedimenti contaminati: stato dell'arte e strategie per una loro gestione sostenibile". A cura di L. Morselli. Pubblicato da Maggioli Editore (Rimini), Vol. 318-2, 276 – 280.

Ponti M., Pasteris A., Guerra R., Abbiati M., (2009), Impacts of maintenance channel dredging in a northern Adriatic coastal lagoon. I: Effects on sediment properties, contamination and toxicity. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 85: 134-142.

Guerzoni S., Frignani M., Giordani P., Frascari F., (1984), Heavy metals in sediments from different environments of northern Adriatic Sea area, Italy, *Environmental Geological Water Science*, 6(2): 111-119.

Hatje V., Costa L.M., Korn M.G.A., Cotrim G., (2009), Speeding up HCl extractions by employing ultrasound energy to evaluate trace elements bioavailability in sediments. *Journal Brazil Chemical Society*, Vol. 20 N. 5: 846-852.

- John D.A and Leventhal J.L., (1995)**, Bioavailability of metals. In Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models. Edward A. du Bray, Colorado Edts, pp. 10-18.
- Katz A., Kaplin I.R., (1981)**, Heavy metals behaviour in coastal sediments of southern California: a critical review and synthesis. *Marine Chemistry*, 10 (4): 261-299.
- Kungolos A., Hadjispyrou S., Petala M., Tsiridis V., Samaras P., Sakellaropoulos G.P. (2004)**, Toxic properties of metals and organotin compounds and their interactions on *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*: 4: 101-110.
- Long E.R., Morgan L.G., (1990)**, The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Tec. Memo. NOS OMA 52. US National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington. pp. 175.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith F.D., Calder F.D., (1995)**, Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19-1: 81-97.
- Lorring D.H. and Rantala R.T.T., (1992)**, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-283.
- Luoma S.N., (1986)**, Biological availability of sediment-bound trace metals. *La Baie de Seine (GRECO-MANCHE)*, 4: 347-362.
- Luoma S.N., Bryan G.W., (1981)**, A statistical assesement of the formo f trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment*, 17: 165.196.
- Luoma S.N., Bryan G.W., (1982)**, A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Sacrobicularia plana* and the polychete *Nereis diversicolor*. *Estaurine Coastal Shelf Science*, 15: 95-108.
- MacDonald D.D., (1994)**, Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Volume 1 - Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Florida Department of Environmental Protection Office of Water Policy, FL, USA, 126 pp.

- Matteucci G., Rossini P., Guerzoni S., Arcangeli A., Fonti P., Langone L., Miserocchi S., (2005)**, Recent evolution of sedimentary heavy metals in a coastal lagoon contaminated by industrial wastewaters (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Hydrobiologia*, 550: 167-173.
- McKinney J., and Rogers R., (1992)**, Metal bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 26: 1298-1299.
- MacManus J., Berelson W.M., Klinkhammer G.P., Johnson K.S., Coale H., Anderson R.F., Kumar N., Burdige D.J., Hammond D.E., Brumsack H.J., (1998)**, Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 3453–3473.
- Melo S.L.R., Nipper M. (2007)**, Sediment toxicity tests using the burrowing amphipod *Tiburinella viscana* (Amphipoda: Platyischnopidae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66: 412-420.
- Miserocchi S., Frasari S., Guerzoni S., Langone L., (1990)**, Inquinamento da mercurio ed altri metalli pesanti (Pb, Cu, Zn) nei sedimenti delle valli ravennati, *Acqua Aria* 4:361-370.
- Moreno-Garrido I., Hampel M., Lubián L.M., Blasco J. (2003)**, Sediment toxicity tests using benthic marine microalgae *Cylindrotheca closterium* (Ehremberg) Lewin and Reimann (Bacillariophyceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54: 290-295.
- Peijnenburg W.J.G.M., Jager T. (2003)**, Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 63-77.
- Ponti M., Bonati A., Abbiati M., (2003b)**, Dinamica dei popolamenti zoo bentonici in relazione alla qualità ambientale.. La Pialassa Baiona. A cura di CIRSA, Università di Ravenna, Comune di Ravenna. Editrice La Mandragola, Imola (Bo): 199-221.
- Ponti M., Casselli C., Abbiati M., (2010)**, Anthropogenic disturbance and spatial heterogeneity of macrobenthic invertebrate assemblages in coastal lagoons: the study case of Pialassa Baiona (northern Adriatic Sea). *Helgology Marine research*, 10:152-197.
- Quevauviller Ph. (1998a)**, Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, 17(5): 289-298.

Quevauviller Ph. (1998b), Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis II. Certified reference materials. Trends in analytical chemistry, 17(5): 632-642.

Rao C.R. M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J. F. (2008), Review of the different Methods Applied in environmental Geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. Water Air Soil Pollut, 189: 291-333.

Sabdon A. (2009), Heavy metal Levels and Their Potential Toxic Effect on Coral *Galaxea fascicularis* from Java Sea, Indonesia. Research Journal of Environmental Science, 3: 96-102.

Snape I., Riddle M.J., Stark J.S., Cole C.M., King C.K., Duquesne S., Gore D.B., (2001), Management and remediation of contaminated sites at Casey Station, Antarctica. Polar Record 37 (202): 199-214.

Snape I., Scouller R.C., Stark S.C., Stark J., Riddle M.J., Gore D.B., (2004), Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. Chemosphere, 57: 491-504.

Tankéré S.P.C., Price N.B., Stantham P.J. (2000), Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea. Journal of Marine systems, 25: 269-286.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979), Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry, 51(7): 844-851.

Tóth H. Á., (2005), The kinetics of Cd, Pb and Cr extraction from artificially polluted soils. Microchemical Journal, 79: 55-60.

Townsend A.T., Palmer A.S., Stark S.C., Samson C., Scouller R.C., Snape I., (2007), Trace metal characterization of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts. Baseline/ Marine Pollution Bulletin, 54: 226-246.

Trombini C., Fabbri D., Lombardo M., Vassura I., Zavoli E., Horvat M., (2003), Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon, Pialassa Baiona, Ravenna, Italy. Continental Shelf Research 23, 17-19: 1821-1831.

UNICHIM (1995), Manuale Unichim 177/3: linee guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri sequenziali ad emissione al plasma (ICP – AES). Milano, 36 pp.

UNI EN ISO (1996) Water for analytical laboratory use. Specification and test methods. Method UNI EN ISO – 3696.

U.S. EPA (2007a), Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Method 3052. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Chapter 3 Inorganic analytes.

U.S. EPA (2007b), Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique), Method 7471b. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Chapter 3 Inorganic analytes.

Wang D., Sañudo Wilhelmy S.A., (2009), Vanadium speciation and cycling in coastal waters. *Marine Chemistry*, 117: 52–58.

Xianghua Wen Linzheng, Wu Yun Zhang Yang Chu. (1997), Optimized microwave preparation procedure for the elemental analysis of aquatic sediment. *Fresenius Journal Analysis Chemistry*, 357: 1111-1115.

ALLEGATI

Tabella 3.1 Risultati relativi al contenuto della sostanza organica (LOI%) e relativi alle frazioni granulometriche analizzate nei sedimenti della Pialassa Baiona.

Distanza Disturbo	Distanza Mare	Siti	Repliche	LOI%	>250μm (%)	250-63μm (%)	<63μm (%)
vicino	lontano	A	1Ab	13	32	26	43
vicino	lontano	A	1Ac	12	57	26	17
vicino	lontano	A	1Ad	13	44	28	28
vicino	lontano	B	1Ba	8,9	34	38	28
vicino	lontano	B	1Bb	8,6	57	25	18
vicino	lontano	B	1Bc	9,5	52	31	18
vicino	lontano	C	1Ca	8,9	45	40	15
vicino	lontano	C	1Cb	6,1	13	75	13
vicino	lontano	C	1Cc	11	51	30	19
vicino	vicino	A	2Aa	2,9	19	57	24
vicino	vicino	A	2Ab	2,7	17	72	12
vicino	vicino	A	2Ac	2,8	6	67	28
vicino	vicino	B	2Ba	3,4	10	72	18
vicino	vicino	B	2Bb	3,3	1	76	23
vicino	vicino	B	2Bc	3,4	10	56	34
vicino	vicino	C	2Ca	3,3	5	50	45
vicino	vicino	C	2Cb	2,5	5	65	29
vicino	vicino	C	2Cc	3,3	9	55	37
lontano	vicino	A	3Aa	4,7	10	38	52
lontano	vicino	A	3Ab	4,1	15	30	55
lontano	vicino	A	3Ad	3,7	9	43	48
lontano	vicino	B	3Ba	3,6	6	46	48
lontano	vicino	B	3Bb	4,9	10	40	50
lontano	vicino	B	3Bc	3,3	6	51	42
lontano	vicino	C	3Ca	4,6	12	36	52
lontano	vicino	C	3Cb	3,9	8	29	62
lontano	vicino	C	3Cc	3,9	11	40	49
lontano	lontano	A	4Aa	3,1	41	36	22
lontano	lontano	A	4Ab	3,6	27	42	31
lontano	lontano	A	4Ac	2,8	32	36	32
lontano	lontano	B	4Ba	4,5	20	35	45
lontano	lontano	B	4Bb	4,9	24	35	41
lontano	lontano	B	4Bc	4,9	17	31	52
lontano	lontano	C	4Ca	3,1	31	49	20
lontano	lontano	C	4Cb	6,1	25	54	21
lontano	lontano	C	4Cc	3,9	30	46	23

Tabella 3.2 Contenuto totale degli elementi maggiori, minori e in traccia (Al, Fe, S, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Co, Ba, Pb, Sr e Hg) misurati nei sedimenti della Pialassa Baiona.

Fattori		AI2O3	Fe2O3	S	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	V	Co	Ba	Pb	Sr	Hg			
distanza dal mare	distanza dal disturbo	Area	Siti	Repliche	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg			
lontano	vicino	1	A	b	1.58	3.57	0.15	121	93	57	428	400	75	8.0	106	31	240	21
lontano	vicino	1	A	c	1.26	3.50	0.15	118	85	55	439	332	75	8.0	120	40	242	15
lontano	vicino	1	A	d	0.85	3.46	0.15	125	90	56	441	350	75	8.8	85	26	254	19
lontano	vicino	1	B	a	0.86	3.14	0.25	99	64	46	497	221	64	7.2	102	21	221	11
lontano	vicino	1	B	b	1.32	2.83	0.24	92	57	45	456	222	55	5.7	139	27	210	22
lontano	vicino	1	B	c	1.70	2.97	0.34	91	48	48	467	215	54	5.2	120	10	216	15
lontano	vicino	1	C	a	1.47	2.92	0.17	102	67	46	440	221	53	7.0	111	18	213	7.9
lontano	vicino	1	C	b	1.53	2.46	0.15	117	48	35	420	170	42	4.0	128	17	203	8.7
lontano	vicino	1	C	c	1.58	3.16	0.18	143	86	49	459	274	66	7.7	119	23	227	9.7
vicino	vicino	2	A	a	1.43	2.88	0.70	67	21	40	453	60	36	6.5	140	18	203	0.95
vicino	vicino	2	A	b	1.93	2.61	0.64	56	19	35	422	56	29	4.2	170	23	207	0.40
vicino	vicino	2	A	c	1.54	2.85	0.76	65	19	45	438	66	34	5.2	137	19	197	0.15
vicino	vicino	2	B	a	1.47	2.79	0.45	71	26	41	444	88	36	5.2	142	19	188	0.75
vicino	vicino	2	B	b	1.35	2.75	0.43	70	26	40	435	90	32	5.2	145	25	188	0.65
vicino	vicino	2	B	c	1.43	3.01	0.39	73	30	44	441	107	35	6.5	137	23	199	0.90
vicino	vicino	2	C	a	1.50	2.87	0.46	64	24	39	441	75	29	5.5	160	17	205	0.30
vicino	vicino	2	C	b	1.84	2.57	0.39	53	15	39	425	64	37	4.0	140	1.7	169	0.30
vicino	vicino	2	C	c	1.30	2.87	0.54	67	29	45	444	89	28	5.3	168	33	205	0.20
vicino	lontano	3	A	a	1.52	3.23	0.23	80	32	44	447	86	66	5.2	165	15	178	0.35
vicino	lontano	3	A	b	2.25	3.52	0.13	68	22	45	522	69	59	7.7	134	7.2	178	0.10
vicino	lontano	3	A	d	1.78	3.55	0.20	71	30	41	429	78	60	4.7	149	21	183	0.15
vicino	lontano	3	B	a	1.78	3.08	0.30	73	29	40	439	83	57	4.0	131	9.2	175	0.40
vicino	lontano	3	B	b	1.88	3.37	0.27	82	36	45	450	96	68	5.2	142	7.0	180	2.5
vicino	lontano	3	B	c	1.51	2.96	0.34	71	32	40	422	85	56	5.0	147	8.6	191	1.4
vicino	lontano	3	C	a	1.61	3.32	0.21	81	32	42	420	84	65	5.5	120	7.4	177	1.1
vicino	lontano	3	C	b	1.79	3.61	0.10	81	34	45	438	80	73	6.7	93	6.5	174	0.45
vicino	lontano	3	C	c	1.72	3.13	0.15	71	30	40	397	72	61	5.7	116	8.3	170	0.60
lontano	lontano	4	A	a	1.98	3.00	0.24	97	20	42	405	65	52	5.7	121	6	150	0.85
lontano	lontano	4	A	b	2.09	3.27	0.41	95	27	44	404	78	62	6.5	152	20	161	0.95
lontano	lontano	4	A	c	2.01	3.18	0.38	96	24	44	388	74	59	6.7	124	7.0	155	1.0
lontano	lontano	4	B	a	1.14	3.44	0.44	83	33	44	388	80	70	8.0	110	12	186	0.65
lontano	lontano	4	B	b	1.18	3.52	0.57	84	35	42	403	90	69	8.0	115	11	178	1.0
lontano	lontano	4	B	c	1.32	3.50	0.51	84	36	43	360	87	69	8.2	126	7.1	175	0.70
lontano	lontano	4	C	a	2.32	2.71	0.18	72	13	40	417	61	41	4.2	118	7.1	149	0.30
lontano	lontano	4	C	b	1.67	3.26	0.34	82	32	43	372	87	62	6.5	121	8.8	162	0.80
lontano	lontano	4	C	c	1.53	2.69	0.18	80	23	35	318	61	46	4.5	116	8.9	152	0.55
				media	1.58	3.10	0.33	85	38	43	428	125	54	6.0	130	16	191	4.1
				dev.st	0.33	0.32	0.17	20	22	5.1	36	91	15	1.4	20	9.1	26	6.6
				CV %	21	10	53	24	58	12	8	73	28	23	15	57	14	159
				mediana	1.54	3.10	0.28	81	31	43	436	86	58	5.7	127	16	187	0.82
				min	0.85	2.46	0.10	53	13	35	318	56	28	4.0	85	1.74	149	0.10
				max	2.32	3.61	0.76	143	93	57	522	400	75	8.8	170	40	254	22
				ERL				81	34	20.9	-	150	-	-	-	46.7	-	0.15
				ERM				370	270	51.6	-	410	-	-	-	218	-	0.71
				SQA-MA				50	-	30	-	-	-	-	-	30	-	0.30
				TEL				52	18	16	-	124	-	-	-	30	-	0.13
				PEL				160	108	43	-	271	-	-	-	112	-	0.70

Tabella 3.3 Risultati relativi alla concentrazione media \pm d.s e deviazione standard % delle concentrazioni dei metalli biodisponibili per i campioni replicati (n=4).

Elemento	1B		2c		3A		4C	
	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore
Al₂O₃	0,31 \pm 0,01 3	0,51 \pm 0,01 2	0,12 \pm 0,002 2	0,30 \pm 0,01 4	0,12 \pm 0,00 2	0,33 \pm 0,002 1	0,10 \pm 0,00 3	0,24 \pm 0,003 1
Fe₂O₃	0,57 \pm 0,01 2	0,80 \pm 0,02 2	0,42 \pm 0,01 2	0,69 \pm 0,02 4	0,41 \pm 0,01 2	0,78 \pm 0,01 1	0,39 \pm 0,001 2	0,59 \pm 0,004 1
Cr	21 \pm 0,54 3	28 \pm 0,28 1	2,6 \pm 0,06 2	6,1 \pm 0,33 5	2,1 \pm 0,05 2	6,3 \pm 0,12 2	2,3 \pm 0,12 5	6,1 \pm 0,10 2
Cu	34 \pm 0,82 2	37 \pm 0,39 1	11 \pm 0,28 3	12 \pm 0,44 4	12 \pm 0,19 2	15 \pm 0,21 1	9,1 \pm 0,30 3	11 \pm 0,25 2
Ni	8,4 \pm 0,25 3	14 \pm 0,29 2	6,7 \pm 0,08 1	12 \pm 0,54 5	6,0 \pm 0,05 1	14 \pm 0,49 3	4,60 \pm 0,15 3	13 \pm 0,12 1
Mn	296 \pm 2,6 1	318 \pm 2,9 2	282 \pm 9,4 3	297 \pm 11 4	332 \pm 2,9 1	351 \pm 0,84 0,2	188 \pm 2,7 1	200 \pm 0,42 2
Zn	138 \pm 2,3 2	157 \pm 1,9 1	26 \pm 0,36 1	33 \pm 1,6 5	13 \pm 0,18 1	24 \pm 0,78 3	22 \pm 0,92 4	28 \pm 0,42 2
V	9,5 \pm 0,20 2	15 \pm 0,24 2	3,8 \pm 0,12 3	8,8 \pm 0,64 7	7,1 \pm 0,15 2	8,5 \pm 0,14 2	8,1 \pm 0,74 9	7,0 \pm 0,11 1
Co	2,2 \pm 0,08 2	3,2 \pm 0,06 2	2,1 \pm 0,07 3	3,1 \pm 0,16 5	2,2 \pm 0,12 1	4,0 \pm 0,03 1	0,97 \pm 0,03 3	2,6 \pm 0,09 3
Ba	11 \pm 0,23 2	15 \pm 0,24 2	9,1 \pm 0,22 2	16 \pm 0,76 5	11 \pm 0,12 1	16 \pm 0,33 2	4,7 \pm 0,20 4	8,1 \pm 0,11 1
Pb	16 \pm 0,29 2	17 \pm 0,30 2	5,7 \pm 0,24 4	5,6 \pm 0,29 5	7,3 \pm 0,14 2	8,2 \pm 0,13 2	10 \pm 0,95 10	8,5 \pm 0,72 9
Sr	209 \pm 2,1 1	216 \pm 1,3 1	168 \pm 1,6 1	170 \pm 6,5 4	173 \pm 0,76 0,4	174 \pm 0,86 0,5	126 \pm 1,0 1	124 \pm 1,3 1

Tabella 3.4 Concentrazioni (mg/kg) della frazione biodisponibile di Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, V, Co, Ba, Pb e Sr estratti a 4 e 24 ore con HCl 1 M. Al e Fe sono riportati come % di ossido.

Fattori		Al2O3			Fe2O3		Cr		Cu		Ni		Mn		Zn			
distanza dal mare	distanza dal disturbo	Area	Siti	Repliche	Al2O3 (%)		Fe2O3 (%)		Cr (mg/kg)		Cu (mg/kg)		Ni (mg/kg)		Mn (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
					4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore
lontano	vicino	1	A	b	0.46	0.65	0.75	0.96	25	30	54	55	10	15	268	276	242	249
lontano	vicino	1	A	c	0.43	0.63	0.75	0.96	22	27	49	51	9.8	15	267	282	203	211
lontano	vicino	1	A	d	0.43	0.66	0.66	0.90	27	33	53	56	9.9	16	259	276	212	224
lontano	vicino	1	B	a	0.35	0.53	0.67	0.86	16	19	36	37	7.6	13	312	324	133	137
lontano	vicino	1	B	b	0.32	0.49	0.57	0.77	17	21	34	34	7.5	12	288	297	142	145
lontano	vicino	1	B	c	0.32	0.51	0.57	0.81	21	28	35	38	7.9	13	297	319	139	157
lontano	vicino	1	C	a	0.38	0.53	0.57	0.74	20	23	39	40	8.6	13	268	280	135	136
lontano	vicino	1	C	b	0.26	0.41	0.39	0.58	36	39	27	27	6.6	11	257	261	102	103
lontano	vicino	1	C	c	0.44	0.63	0.61	0.81	46	48	47	47	8.7	15	273	282	157	160
vicino	vicino	2	A	a	0.13	0.30	0.42	0.66	0.60	3.5	9.1	11	7.9	12	283	312	17	23
vicino	vicino	2	A	b	0.13	0.29	0.38	0.61	0.85	3.8	8.3	9	5.9	12	284	293	17	22
vicino	vicino	2	A	c	0.13	0.30	0.41	0.65	1.0	3.6	9.4	10	6.2	12	280	284	17	23
vicino	vicino	2	B	a	0.16	0.33	0.50	0.72	2.6	5.2	14	14	7.1	14	287	299	39	43
vicino	vicino	2	B	b	0.16	0.33	0.51	0.72	2.3	6.4	13	14	7.1	13	287	295	36	55
vicino	vicino	2	B	c	0.18	0.36	0.57	0.79	3.1	5.8	16	17	8.4	15	295	304	49	45
vicino	vicino	2	C	a	0.14	0.30	0.47	0.69	2.0	5.3	11	12	6.5	11	295	301	16	28
vicino	vicino	2	C	b	0.12	0.29	0.42	0.68	2.6	6.0	11	12	6.1	11	284	293	25	31
vicino	vicino	2	C	c	0.14	0.32	0.48	0.73	2.0	5.6	11	12	6.4	13	290	306	16	30
vicino	lontano	3	A	a	0.18	0.37	0.64	0.88	3.8	7.0	17	17	7.3	14	296	301	29	33
vicino	lontano	3	A	b	0.12	0.33	0.41	0.78	2.1	6.3	12	14	6.0	14	334	351	12	22
vicino	lontano	3	A	d	0.16	0.35	0.56	0.81	1.5	5.2	14	17	7.0	14	288	301	20	29
vicino	lontano	3	B	a	0.17	0.35	0.56	0.79	2.3	6.5	15	17	7.5	14	299	309	29	38
vicino	lontano	3	B	b	0.18	0.41	0.61	0.89	2.5	6.9	18	21	7.8	15	312	323	33	40
vicino	lontano	3	B	c	0.18	0.31	0.56	0.68	2.2	6.5	16	15	8.3	12	307	311	30	38
vicino	lontano	3	C	a	0.18	0.37	0.61	0.85	1.6	5.7	16	17	7.4	14	310	320	22	33
vicino	lontano	3	C	b	0.18	0.38	0.55	0.85	0.85	4.5	15	17	8.3	14	345	345	12	22
vicino	lontano	3	C	c	0.16	0.34	0.51	0.75	1.1	4.8	14	15	7.2	12	291	290	18	26
lontano	lontano	4	A	a	0.10	0.28	0.40	0.67	1.5	5.4	9.0	12	5.5	13	207	243	22	30
lontano	lontano	4	A	b	0.12	0.35	0.46	0.76	3.5	7.6	13	15	6.4	13	220	249	28	35
lontano	lontano	4	A	c	0.12	0.33	0.36	0.64	3.6	7.5	11	13	6.8	16	204	230	25	31
lontano	lontano	4	B	a	0.15	0.43	0.50	0.86	3.0	7.2	16	18	9.7	14	279	318	23	31
lontano	lontano	4	B	b	0.17	0.44	0.51	0.83	4.0	8.1	18	19	7.8	12	316	335	34	39
lontano	lontano	4	B	c	0.17	0.42	0.53	0.84	3.8	7.6	18	19	8.9	12	272	286	31	38
lontano	lontano	4	C	a	0.10	0.24	0.38	0.59	2.3	6.1	9.0	10	4.6	13	186	201	21	25
lontano	lontano	4	C	b	0.15	0.41	0.60	0.94	3.7	9.8	17	22	7.4	17	273	308	33	43
lontano	lontano	4	C	c	0.11	0.26	0.43	0.65	2.8	6.0	11	12	6.0	9.1	223	236	21	25
				media	0.21	0.40	0.52	0.77	8.2	12	20	22	7.5	13	279	293	59	67
				dev.st	0.11	0.11	0.10	0.10	11	11	13	13	1.3	1.7	35	32	65	65
				CV %	53	29	19	13	138	95	65	61	17	13	12	11	109	97
				mediana	0.17	0.36	0.52	0.78	2.7	6.5	16	17	7.4	13	285	298	29	36
				min	0.10	0.24	0.36	0.58	0.60	3.5	8.3	8.9	4.6	9.1	186	201	12	22
				max	0.46	0.66	0.75	0.96	46	48	54	56	10	17	345	351	242	249

continua pagina successiva

Fattori				V		Co		Ba		Pb		Sr		
distanza dal mare	distanza dal disturbo	Area	Siti	Repliche	(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)	
					4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore	4 ore	24 ore
lontano	vicino	1	A	b	14	17	2.5	3.6	16	17	21	21	256	254
lontano	vicino	1	A	c	12	16	2.4	3.7	14	16	19	19	245	242
lontano	vicino	1	A	d	13	17	2.4	3.8	16	18	20	21	253	257
lontano	vicino	1	B	a	10	13	2.2	3.4	12	15	15	15	219	213
lontano	vicino	1	B	b	9.4	12	2.0	3.2	12	15	15	15	205	201
lontano	vicino	1	B	c	9.7	13	2.2	3.3	12	15	16	16	210	217
lontano	vicino	1	C	a	8.0	10	2.3	3.4	12	14	13	12	205	199
lontano	vicino	1	C	b	5.5	7.9	1.7	2.8	12	15	9.7	9.4	183	177
lontano	vicino	1	C	c	9.0	13	2.2	3.5	14	16	14	15	218	209
vicino	vicino	2	A	a	3.0	5.3	3.0	4.0	12	20	5.4	5.6	196	176
vicino	vicino	2	A	b	2.7	6.3	2.0	3.3	11	17	4.9	5.3	174	171
vicino	vicino	2	A	c	3.7	7.6	2.1	3.3	11	17	5.5	6.4	173	169
vicino	vicino	2	B	a	5.4	8.9	2.2	3.4	9.4	15	7.5	7.3	166	165
vicino	vicino	2	B	b	5.0	8.8	2.2	3.4	9.6	15	7.4	7.3	166	164
vicino	vicino	2	B	c	7.0	9.7	2.6	3.7	11	15	8.9	8.5	187	182
vicino	vicino	2	C	a	3.6	5.1	2.2	3.2	12	16	6.0	5.3	175	171
vicino	vicino	2	C	b	3.9	6.8	2.2	3.0	9.3	15	5.8	5.4	168	168
vicino	vicino	2	C	c	3.5	6.8	2.0	3.3	11	17	5.8	6.5	175	174
vicino	lontano	3	A	a	6.2	9.1	2.3	3.5	9.8	14	9.1	8.8	167	161
vicino	lontano	3	A	b	5.3	7.7	2.2	4.0	12	16	7.4	7.8	173	174
vicino	lontano	3	A	d	4.8	8.2	2.2	3.5	9.7	14	7.6	7.5	167	166
vicino	lontano	3	B	a	5.7	8.8	2.4	3.5	9.2	13	8.3	8.2	161	158
vicino	lontano	3	B	b	6.4	9.8	2.4	3.6	9.8	15	9.8	9.5	165	161
vicino	lontano	3	B	c	5.6	7.1	2.5	3.0	10.4	13	8.5	6.9	170	164
vicino	lontano	3	C	a	5.8	8.8	2.3	3.5	11	13	8.3	8.2	170	167
vicino	lontano	3	C	b	4.2	7.5	2.6	3.9	14	17	7.9	7.9	186	181
vicino	lontano	3	C	c	4.3	7.3	2.2	3.3	9.9	13	7.5	7.1	170	163
lontano	lontano	4	A	a	5.0	6.9	1.7	3.1	4.6	8.1	6.2	6.7	114	125
lontano	lontano	4	A	b	6.5	9.0	1.9	3.5	5.7	10	7.8	8.3	129	133
lontano	lontano	4	A	c	6.1	7.9	2.0	3.5	5.3	9.9	7.1	7.5	117	120
lontano	lontano	4	B	a	6.6	9.8	2.7	4.2	10	16	7.8	8.4	187	195
lontano	lontano	4	B	b	8.3	11	2.2	3.6	8.1	12	11	11	186	180
lontano	lontano	4	B	c	8.4	11	2.6	3.8	8.9	13	9.4	9.0	176	170
lontano	lontano	4	C	a	5.7	5.7	1.0	2.6	4.7	8.4	9.8	8.4	125	125
lontano	lontano	4	C	b	8.1	11	2.0	4.1	6.6	13	11	13	148	158
lontano	lontano	4	C	c	4.8	5.8	1.5	2.7	6.1	9.4	8.4	7.8	134	134
				media	6.6	9.4	2.2	3.5	10	14	10	10	178	176
				dev.st	2.8	3.0	0.36	0.37	2.8	2.6	4.2	4.2	34	32
				CV %	42	32	16	11	28	18	42	43	19	18
				mediana	5.7	8.8	2.2	3.5	10	15	8.4	8.3	174	171
				min	2.7	5.1	1.0	2.6	4.6	8.1	4.9	5.3	114	120
				max	14	17	3.0	4.2	16	20	21	21	256	257

Tabella 3.5 Risultati relativi all'analisi spaziale della frazione labile a 24 ore e del contenuto totale dei metalli analizzati nel presente lavoro. Gli asterischi indicano il livello di significatività (*: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$).

Elemento	Trasf.	C	Di	Dm	DixDm	Si(DixDm)	Aree
Al ₂ O ₃ 24ore	-	0,4539	*	*	*	*	2 = 3 4 <1** 2<1** 4 = 3
Al ₂ O ₃ totale	-	0,2134	ns	ns	ns	*	
Fe ₂ O ₃ 24ore	-	0,4590	ns	ns	ns	*	
Fe ₂ O ₃ totale	-	0,2611	ns	ns	ns	*	
Cr 24 ore	Ln(x)	0,3907	*	*	*	*	2 = 3 4 <1** 2<1** 3 = 4
Cr totale	Ln(x)	0,3584	ns	*	*	*	2 = 3 4 < 1* 2<1** 3 = 4
Cu 24 ore	Radq(X)	0,4169	**	**	**	**	2 = 3 4 <1** 2<1** 4 = 3
Cu totale	Radq(X)	0,3525	*	*	*	*	
Ni 4 ore	-	0,2610	ns	ns	ns	*	
Ni totale	Ln(x)	0,3952	ns	ns	ns	ns	
Mn totale	-	0,3355	*	ns	*	ns	2 = 3 4 <1** 2 = 1 4<3**
Zn 24 ore	Ln(x)	0,3409	*	*	*	*	2 = 3 4 <1** 2<1** 3 = 4
Zn totale	Ln(x)	0,5747	*	*	*	*	3 = 3 4 < 1** 2<1** 4 = 4
V 24 ore	-	0,3898	ns	*	*	*	2 = 3 4 < 1* 2<1** 3 = 4
V totale	-	0,3141	*	*	*	*	2<3** 4 = 1 2<1** 4 = 3
Co totale	-	0,2976	ns	ns	ns	*	
Ba 24 ore	-	0,2311	*	ns	ns	*	
Ba totale	-	0,1579	ns	*	ns	*	
Pb 24 ore	-	0,3396	ns	*	*	*	2 = 3 4<1** 2<1** 3 = 4
Sr 24 ore	-	0,2512	*	ns	*	*	2 = 3 4<1** 2<1* 4 = 3
Sr totale	-	0,4659	**	ns	ns	**	
Hg totale	Ln(x)	0,3031	*	*	*	*	2 = 3 4<1** 2<1** 4 = 3