



# **ANALISI DI SOSTANZE TOSSICHE NEI SEDIMENTI**

# **“DILUTION IS THE SOLUTION TO POLLUTION!”**

**...Ma...**

- **Alcuni composti hanno scarsa (o nulla) biodegradabilità (ad es. pesticidi): sono SOSTANZE PERSISTENTI!**
- **Si possono verificare grosse contaminazioni di aree ristrette prima che vi sia l'effetto diluente (disastri petroliferi)!**

# “DILUTION IS THE SOLUTION TO POLLUTION!”

...Ma...

Nei **sedimenti** e in certi organismi (in particolare nei molluschi: mitili, bivalvi, ecc.) avviene la **riconcentrazione**.

- **BIOACCUMULAZIONE**
- **BIOMAGNIFICAZIONE**

- 
- Le **analisi chimiche** sono spesso alla base dello studio dell'accumulo di sostanze tossiche nei sedimenti.

# Cosa sono i sedimenti?

- I sedimenti sono lo strato di materiale che ricopre il fondo di laghi, fiumi, lagune, baie, estuari, mare aperto e oceani;
- Si formano per:
  - Erosione (piogge, trasporto fiumi)
  - Precipitazione (in base al prodotto di solubilità, DO, pH e pE)
- Sono miscele di minerali di grana più grossa (**sabbia**: tra 2000 e 63 micron) o più fine (silt: tra 63 e 2 micron; clay-**argilla** < 2)

# Da cosa sono composti?

---

La loro composizione varia molto...

- Ossidi idrati di Al e Si (più altri metalli in tracce).
- Ossidi di ferro e manganese, solfuri
- Oltre alla componente minerale vi è una componente organica, anche importante.

# Frazioni più fini e specie tossiche

---

- **Le argille avendo una alta superficie specifica tendono ad adsorbire specie chimiche presenti nella fase acquosa:**
  - Mobilizzazione di specie inquinanti
  - Capacità di scambio ionico con ambiente acquatico
- **La frazione che contiene più metalli pesanti è quella più fine**

# Perché si studiano?

- Nei sedimenti si accumulano i detriti:
  - Biologici (organismi e vegetazione)
  - Chimici (dilavamento suoli)
  - **Specie inquinanti**
- Dal sedimento le specie inquinanti possono entrare nella catena alimentare (pesci→uomo)
- Il passaggio avviene attraverso organismi che vivono nel sedimento: molluschi, vermi ecc. detti “**sediment dwelling organisms**”



# Perché si studiano?

- Il passaggio da sedimento ad organismo può avvenire attraverso la fase acquosa, ma anche in modo diretto (ad es. pesticidi o molecole idrofobiche)
- Sono importanti le acque interstiziali (**‘pore waters’**) perché è una frazione molto biodisponibile (usata spesso per test di tossicità con organismi)
- E' importante studiare anche il **particolato sospeso** che può riflettere la situazione dei sedimenti

# Specie tossiche nei sedimenti

- **METALLI PESANTI:** Hg, Cd, Pb, As, Cr, Sn, Zn, Cu; i primi 4 sono i più tossici: per vegetazione, animali e, naturalmente, uomo
  - Si trovano come composti, legati alle argille, legati alla superficie, complessati, ecc.
- **COMPOSTI ORGANICI:** erbicidi (atrazine), pesticidi (parathion, DDT), PCB (policlorobifenili), IPA (idrocarburi policiclici aromatici), oli minerali, ecc.

# **Lo studio analitico dei sedimenti prevede:**

- **Progettazione del campionamento**
- **Campionamento**
- **Conservazione e trattamento dei campioni**
- **Analisi chimica**
- **Elaborazione dei dati**
- **Presentazione dei risultati**
- **Programmazione di ulteriori campagne e studi**

# Progettazione del campionamento

---

- **Dati in letteratura, mappature, ecc.**
- **Periodo del campionamento;**
- **Numero di campioni;**
- **Mezzi e materiali (benna, carotatore, come conservarli, ecc.).**

# PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER L'ANALISI

- Conservazione
- Separazione fase liquida
- Liofilizzazione o essiccamento
- Trattamenti per l'analisi
  - **Metalli:**
    - attacco acido totale in microonde
    - Attacco blando (fraz. "Biodisponibile")
    - Estrazioni sequenziali (a forza crescente)
  - **Composti organici:**
    - Estrazione con solventi
    - Purificazioni in colonna

# ANALISI DEI METALLI

- FAAS
- GFAAS (CV-AAS)
- ICP-AES
- ICP-MS
- DPASV
- UV-vis
- GC-MS (Sn e Hg-organici)

Le analisi possono essere fatte su soluzioni ottenute con diversi attacchi.

# ANALISI DEI COMPOSTI ORGANICI

- HPLC (fluorescenza+UV): IPA
- GC-ECD: PCB
- GC-MS: pesticidi, erbicidi, oli minerali, ecc.

# VALUTAZIONE DELL'ACCUMULO

- CONFRONTO CON DATI DI LETTERATURA
- DATI DI ALTRE AREE CONTAMINATE (per es.: Pb, Zn, Cd e Cu elevati ⇒ aree inquinate)
- FATTORI DI ARRICCHIMENTO
- ANALISI DEI PROFILI SULLE CAROTE
- TEST TOSSICOLOGICI (con molluschi o alghe)
- DATI BIOLOGICI (presenza di particolari specie e assenza di altre)
- Elaborazione statistica dei dati ottenuti: correlazioni, andamenti **temporali** e **spaziali**



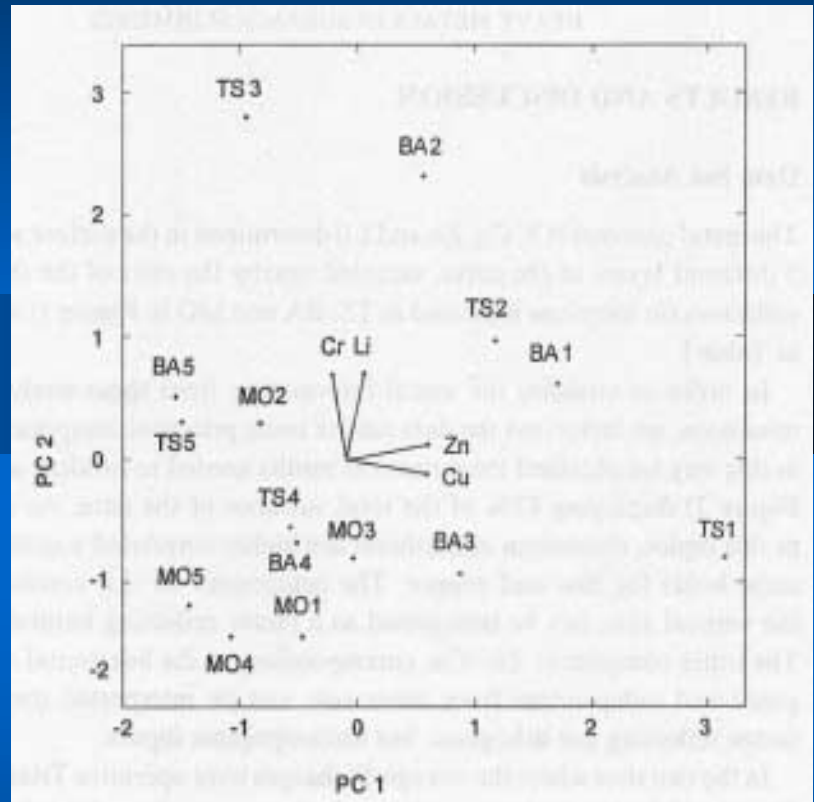
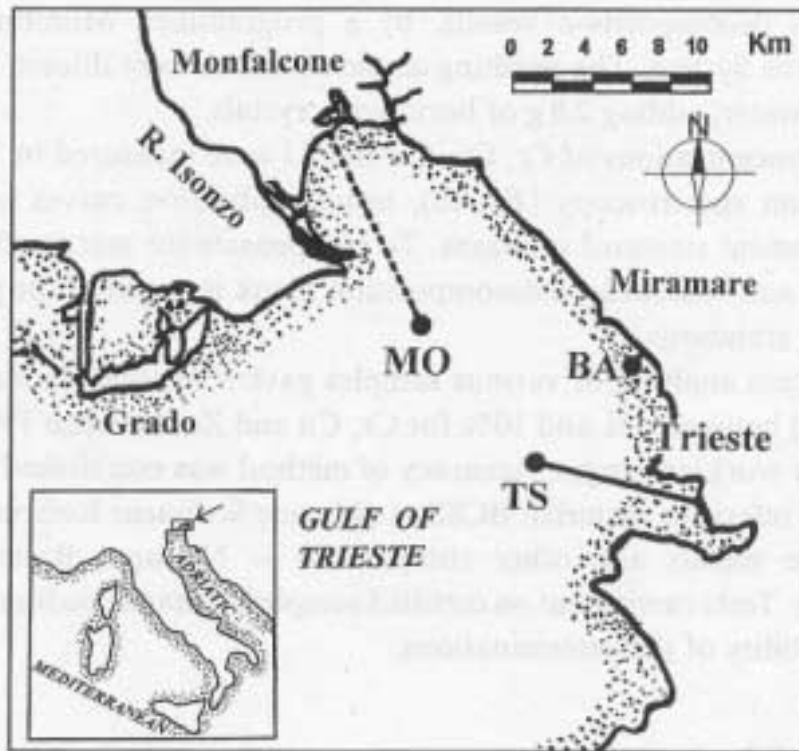
# **INTERVENTI e RECUPERO DEI SEDIMENTI**

- **Proporre INTERVENTI DI BONIFICA:**
  - copertura con sedimenti “puliti” che fanno da barriera;
  - Dragaggi (spesso necessari in aree portuali o lagunari);
  - Trattamenti chimici e biologici in situ o dopo dragaggio (calce, carbone attivo, microrganismi)
- **RIUTILIZZO PER ALTRI SCOPI:**  
Riposizionamento nel fondo, utilizzo in suoli agricoli, materiale inerte (edilizia o altro).



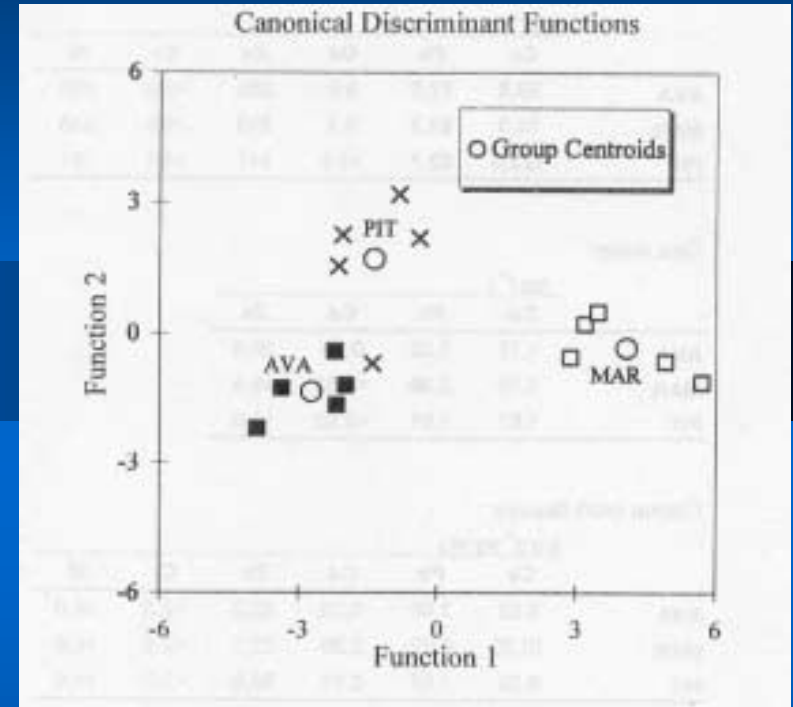
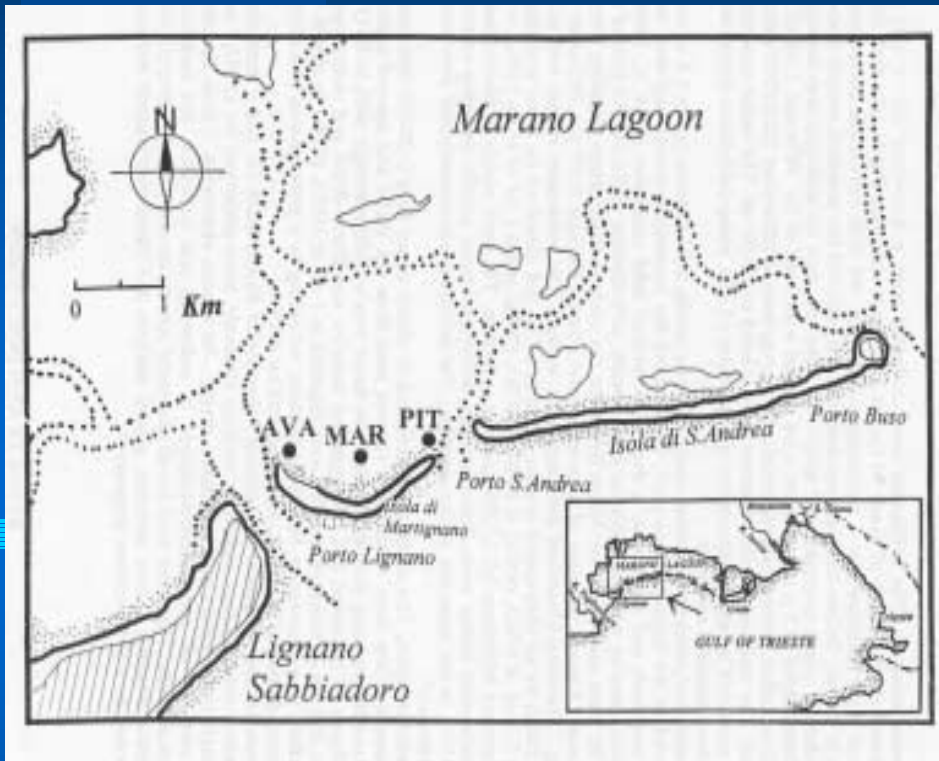
# CASI DI STUDIO NEL GOLFO DI TRIESTE

# CONDOTTE FOGNARIE



P. Barbieri, G. Adami, S. Predonzani and E. Reisenhofer, "Heavy metals in surface sediments near urban and industrial sewage discharges in the Gulf of Trieste", *Toxicological and environmental chemistry*, 71, 105-114 (1999).

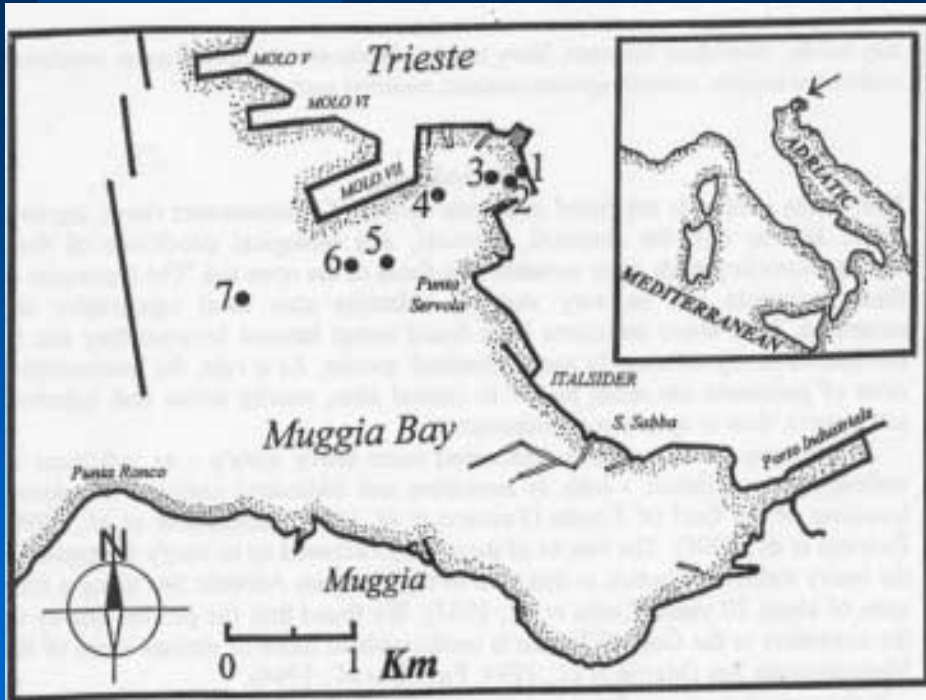
# LAGUNA DI GRADO E MARANO



G. Adami, P. Barbieri, E. Reisenhofer and S. Predonzani, "Heavy metals in sediments of Marano Lagoon and their relevance on clam hatcheries. A chemometric investigation", *Annali di Chimica* 87 (1997) 709-720.

# BAIA DI MUGGIA

G. Adami, F. Aleffi, P. Barbieri, A. Favretto, S. Predonzani and E. Reisenhofer, "Bivalves and heavy metals in polluted sediments: a chemometric approach", *Water, Air and Soil Pollution*, 99 (1997) 615-622.



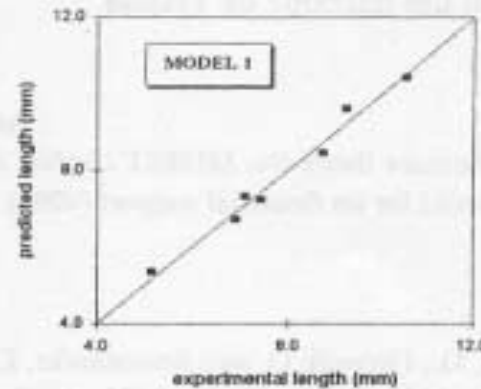
	$R^2$	$R^2_{adj}$	$R^2_{cv}$	F	s
Cd-Zn	0.9791	0.9687	0.9050	93.88	0.3120
Cd-Cu-Pb	0.9910	0.9819	0.9034	109.62	0.2372

### MODEL 1

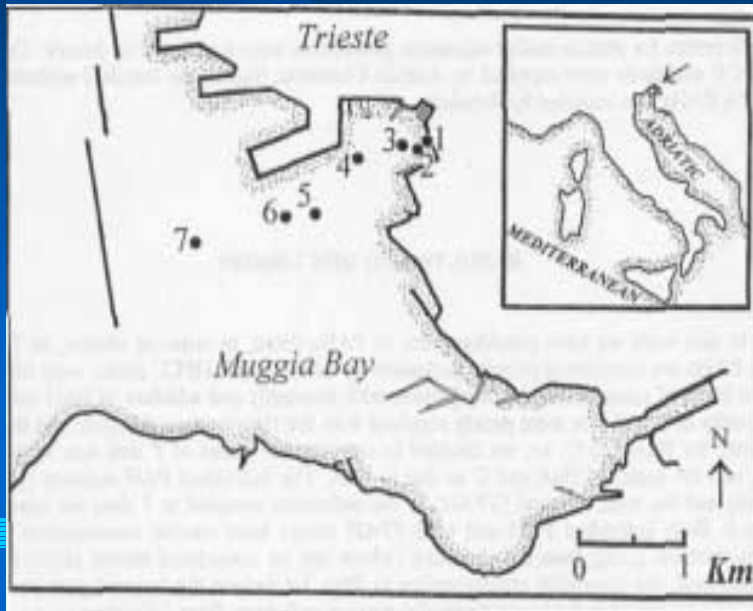
	Cd	Zn	constant
B	-4.3980	-0.0048	12.1080
SE B	0.9252	0.0006	0.3979
Beta	-0.4188	-0.6883	
tolerance	0.6720	0.6720	

### MODEL 2

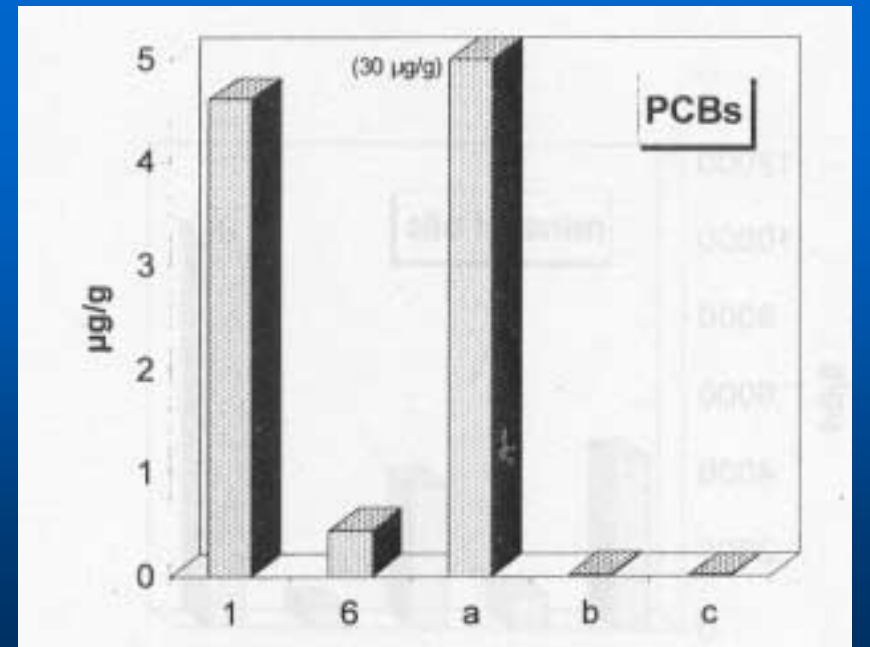
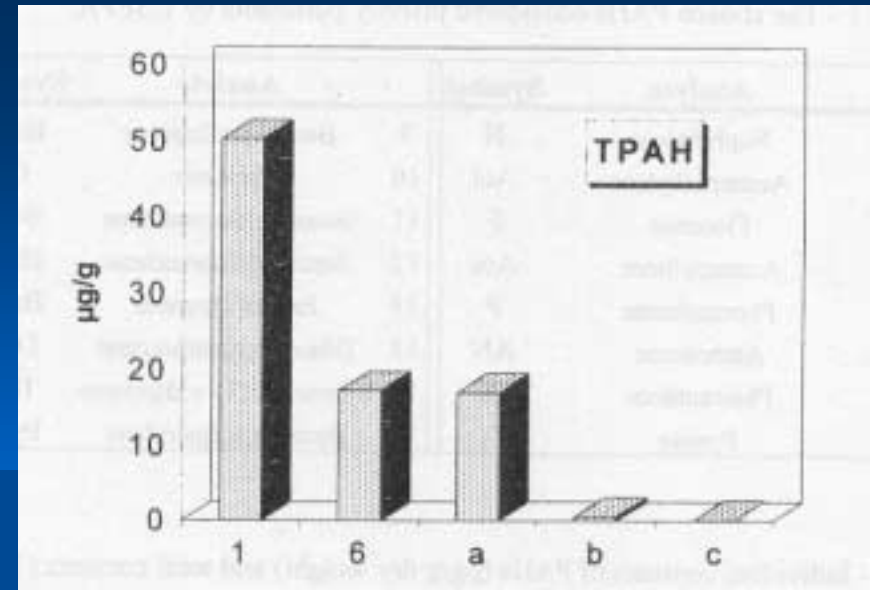
	Cu	Pb	Cd	constant
B	-0.0229	0.0060	-4.9770	11.2443
SE B	0.0029	0.0022	0.6717	0.4090
Beta	-0.4739	0.2804	-0.4739	
tolerance	0.2455	0.2760	0.7368	



# BAIA DI MUGGIA



G. Adami , P. Barbieri, S. Piselli, S. Predonzani, E. Reisenhofer, "New data on organic pollutants in surface sediments in the harbour of Trieste", *Annali di Chimica*, 88, 745-754 (1998).

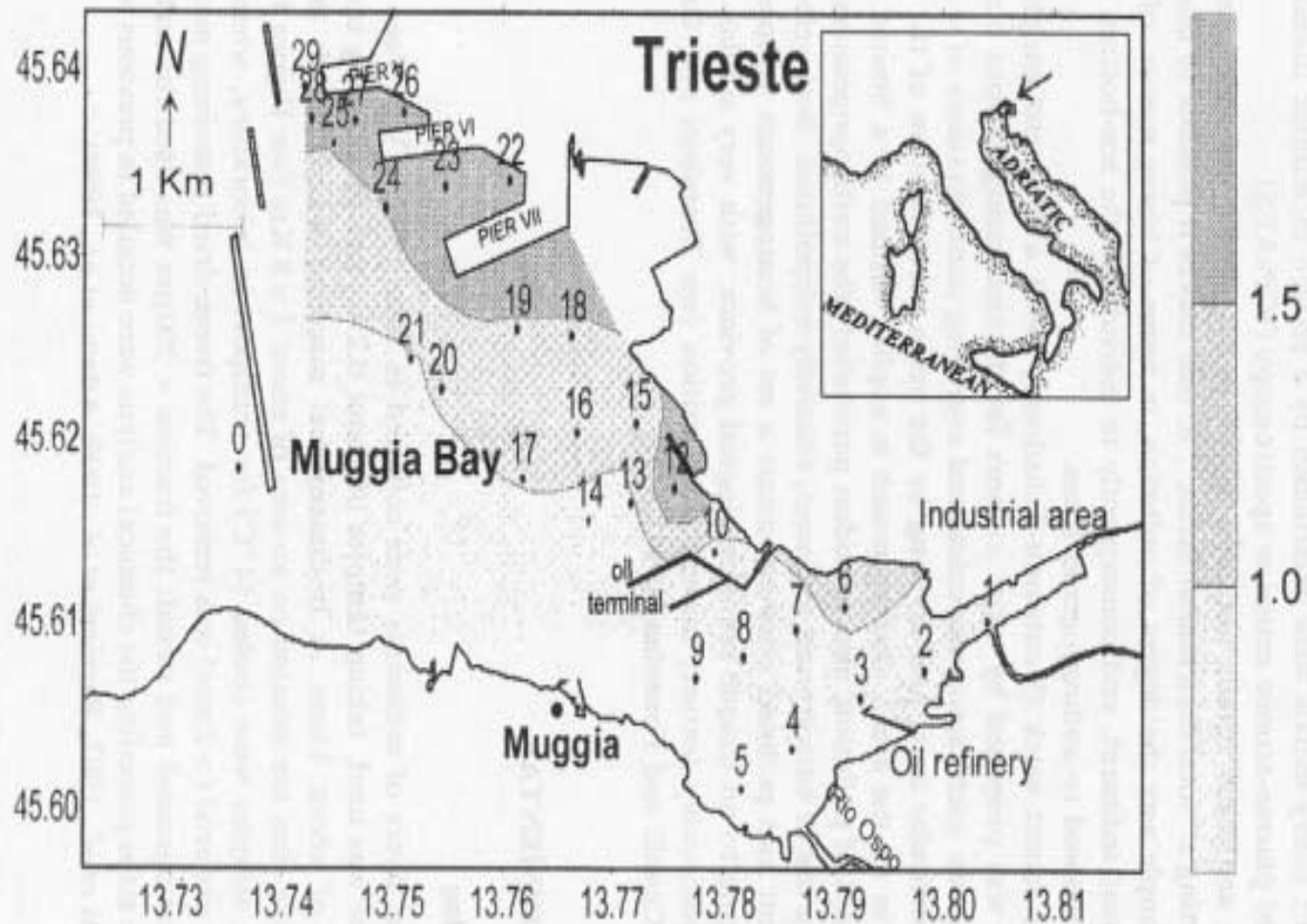


# BAIA DI MUGGIA: ESTRAZIONI SEQUENZIALI

- a) 'exchangeable-metal' extraction:  
sodium acetate 1 M (pH 8.2);
- b) weak extraction: M solution of hydroxylamine  
hydrochloride in acetic acid (25%);
- c) moderate extraction: HCl 0.5 M;
- d) oxidising strong acid digestion: HNO<sub>3</sub> (65%),  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) and HClO<sub>4</sub> (70%);
- e) total decomposition: HF (48%) and HNO<sub>3</sub> (65%).

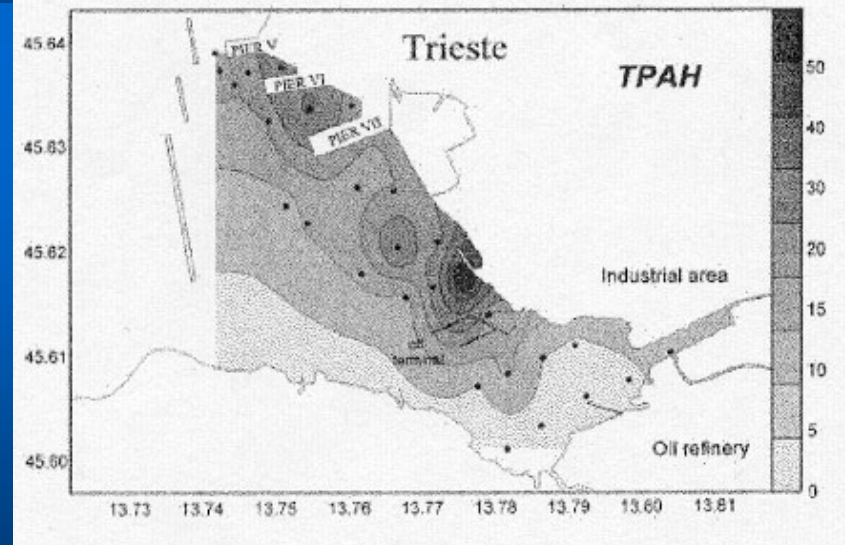
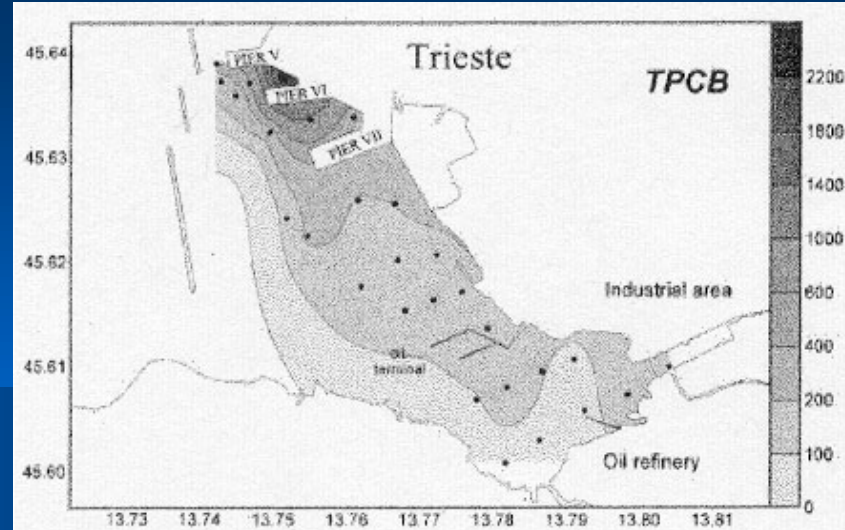
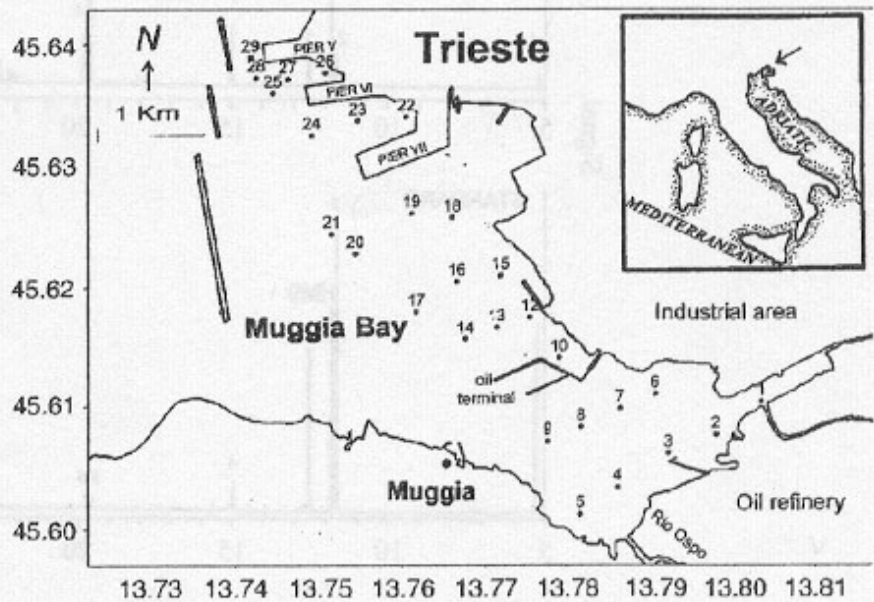
Sequential extraction procedures (SEP), Quevauviller, Muntau, Griepink,  
EUR Report 14763

G. Adami, P. Barbieri and E. Reisenhofer, "A comparison on five sediment decomposition procedures for determining anthropogenic trace metal pollution", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 75, 251-260 (1999).



G. Adami, P. Barbieri, and E. Reisenhofer, "An improved index for defining metal pollution in surface sediments", *Toxicological and Environmental Chemistry*, 77, 189-197 (2000).





G. Adami, P. Barbieri, S. Piselli, S. Predonzani, E. Reisenhofer, "Detecting and characterizing sources of persistent organic pollutants (PAHs AND PCBs) in surface sediments of an industrialized area (harbour of Trieste, Northern Adriatic)", *J. of Environ. Monitoring*, 2, 261-265, 2000.