

Università degli Studi di Trieste  
– A.A. 2019-2020

Corso di Studio in  
SM57 - ECOLOGIA DEI  
CAMBIAMENTI GLOBALI

A scelta dello studente – I Semestre

~~Aula A - Edificio A~~

M-TEAMS



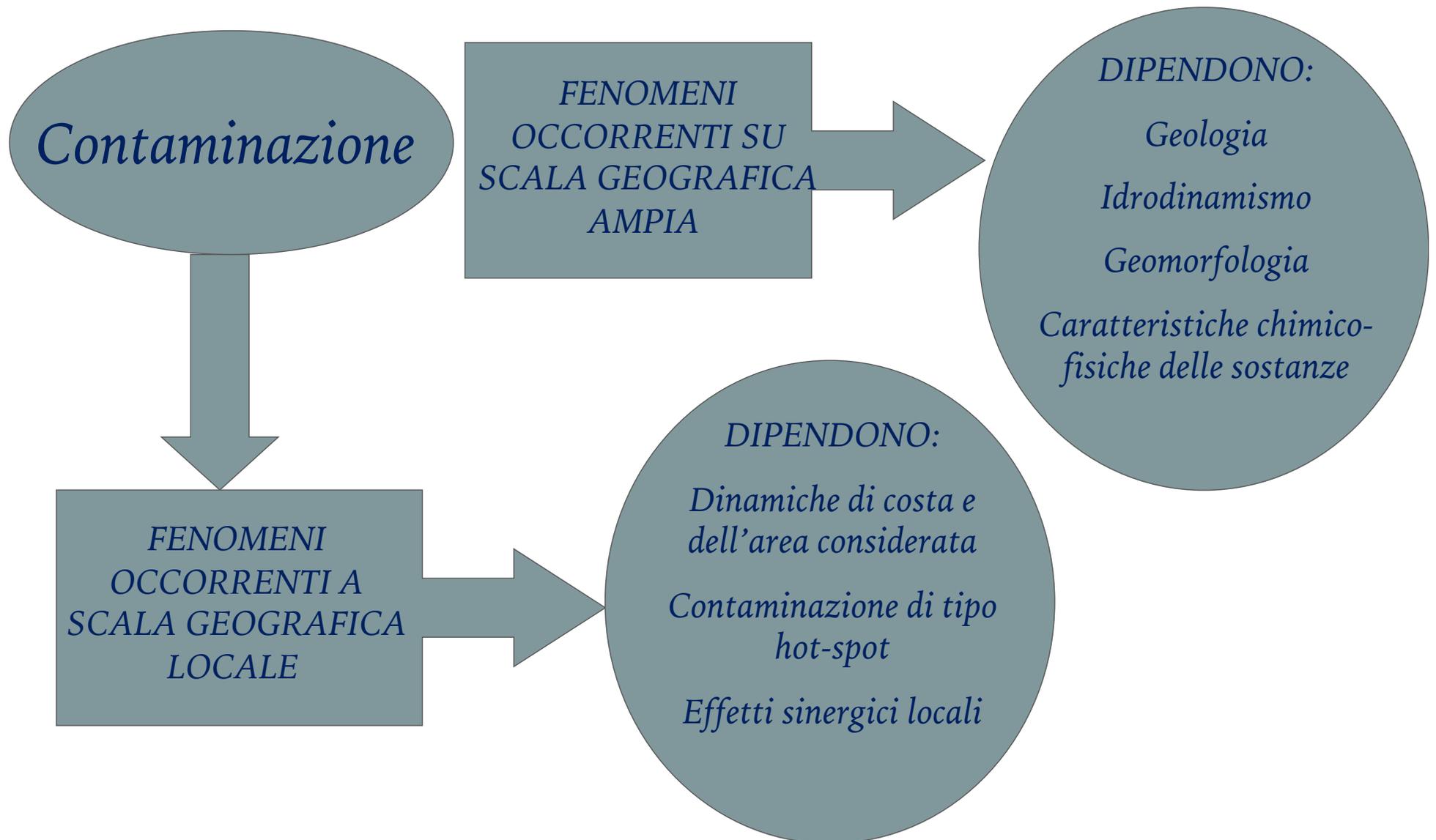
**ECOTOSSICOLOGIA**  
**Prof. Monia Renzi (BIO/07)**  
mrenzi@units.it

## CASI PARTICOLARI E CASI DI STUDIO



Immagine senza autore dichiarato; download da FB.

# *Contaminazione chimico-fisica: necessità di considerare la scala geografica su cui analizzare il fenomeno*



## ***Le zone di protezione totale sono efficaci nella conservazione dell'ambiente?***

Durante l'ultimo decennio si è registrato un tasso di crescita delle Aree Marine Protette (AMP) nel bacino del Mediterraneo pari al 5,2%<sup>[1]</sup> anche in relazione al generale aumento degli sforzi rivolti alla conservazione dei sistemi marini promossi a livello mondiale<sup>[2]</sup>.

È ampiamente riconosciuto che le AMP svolgono un ruolo essenziale per la conservazione delle specie marine garantendo, ad esempio, una protezione indispensabile nelle aree critiche, una zona di fuga spaziale per le specie soggette a sovra sfruttamento da parte della pesca<sup>[3]</sup> e comportandosi come strutture in grado di tamponare errori gestionali<sup>[4]</sup>



[1] L.J. Wood, L. Fish, J. Laughren, and D. Pauly, *Assessing progress towards global marine protection targets: shortfalls in information and action Fisheries centre working paper #2007-03*, The University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada, 2007.

[2] C. Ojeda-Martínez, F. Giménez Casaldueiro, J.T. Bayle-Sempere, C. Barbera Cebrián, C. Valle, J.L. Sanchez-Lizaso, A. Forcada, P. Sanchez-Jerez, P. Martín-Sosa, J. M. Falcón, F. Salas, M. Graziano, R. Chemello, B. Stobart, P. Cartagena, A. Pérez-Ruzafa, F. Vandeperre, E. Rochel, S. Planes, and A. Brito, *A conceptual framework for the integral management of marine protected areas*, *Ocean. Coast. Manage.* 52(2) (2009), pp. 89-101.

[3] IUCN-The World Conservation Union, *Resolution*, IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK, 1987.

[4] G. Kelleher, *Guidelines for marine protected areas*, IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK, 1999.



*In Italia, l'applicazione della legge 979/82, e 394/91, ha portato all'istituzione di 51 riserve marine e 25 AMP.*



- Tuttavia, poiché le misure di protezione adottate sono strettamente riferite a *target* specifici di gestione, la conoscenza attuale relativamente all'efficacia delle restrizioni non è esauriente<sup>[1]</sup>.
- Infatti queste aree non offrono alcuna garanzia di protezione da parte delle maggiori problematiche legate alla qualità dell'ecosistema marino che interessano scale geografiche più ampie come, ad esempio, modifiche della linea di costa, variazioni dei regimi idrodinamici e sedimentari locali, malattie, colonizzazione da parte di specie esotiche, inquinamento chimico diretto o indiretto<sup>[5]</sup>.

[1] L.J. Wood, L. Fish, J. Laughren, and D. Pauly, *Assessing progress towards global marine protection targets: shortfalls in information and action* Fisheries centre working paper #2007-03, The University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada, 2007.

[5] G.W. Allison, J. Lubchenco, and M.H. Carr, *Marine reservoirs are necessary but not sufficient for marine conservation*, *Ecol. Appl.* 8 (1998), pp. 79-92.



[6] Boero, *Diversity* (2010) 2:115-126.

[7] MATTM, *Verso la conferenza nazionale sulla biodiversità, Firenze, 29-04-2010*

[7] Renzi et al., 2010 *Chem. Ecol.* 2010.

[8] A. Terlizzi, A.L. Delos, F., Garaventa, M., Faimali, and S. Geraci, *Limited effectiveness of marine protected areas: imposex in Hexaplex trunculus (Gastropoda, Muricidae) populations from Italian marine reservoirs*, *Mar. Pollut. Bull.* 48 (2004), pp. 188–192.

Nei paesi europei i programmi di controllo e monitoraggio associati alle AMP sono stati finalizzati alla realizzazione di check-list di specie presenti<sup>[6]</sup> o alla individuazione dei principali parametri relativi alla qualità dell'acqua al fine dell'uso umano<sup>[7]</sup>

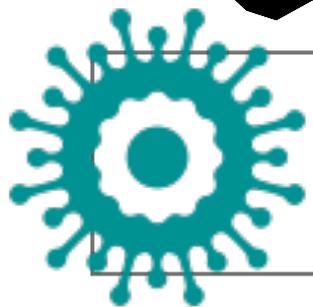
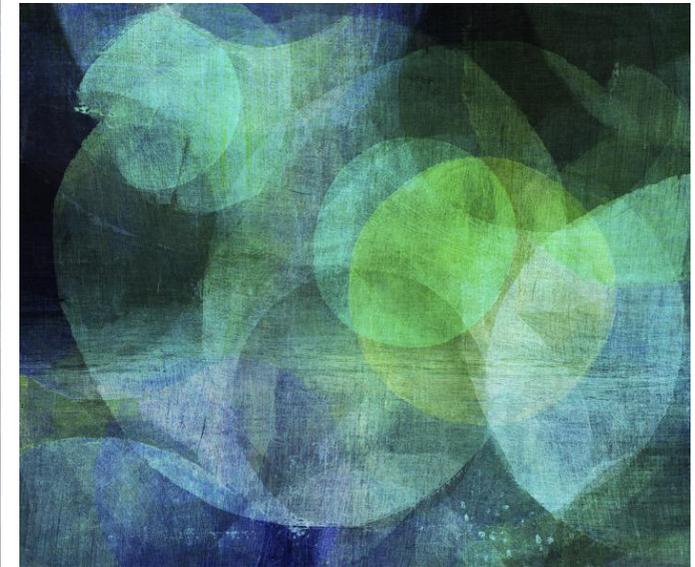
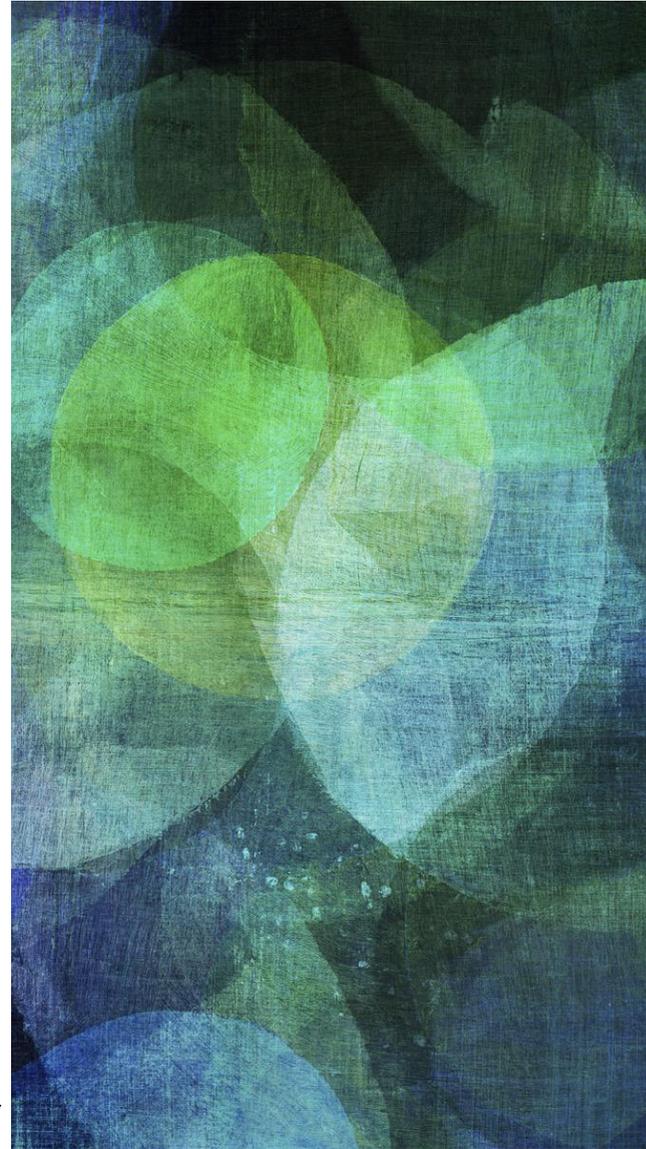
Tuttavia molti studi hanno evidenziato come anche aree sottoposte al livello più alto di protezione (riserve integrali), possa essere evidenziata la presenza di contaminanti ambientali, quali ad esempio, elementi in tracce e contaminanti organici persistenti<sup>[8]</sup>.

Infatti, anche se le AMP sono caratterizzate da assenza di fonti di immissione chimica locali, gli effetti dovuti alle deposizioni atmosferiche su scala globale<sup>[9]</sup>, alle attività umane litoranee<sup>[10]</sup>, al turismo ed alla pesca<sup>[11]</sup> rappresentano elementi non solo da considerare per le loro implicazioni ecotossicologiche ma anche in relazione alle dinamiche locali e di bacino occorrenti tra i sistemi litoranei e le zone di riserva.

[9] R. Lohmann, K. Breivik, J. Dachs, and D. Muir, *Global fate of POPs: Current and future research directions*, *Review, Environ. Pollut.*, 150(1) (2007), pp. 150-165.

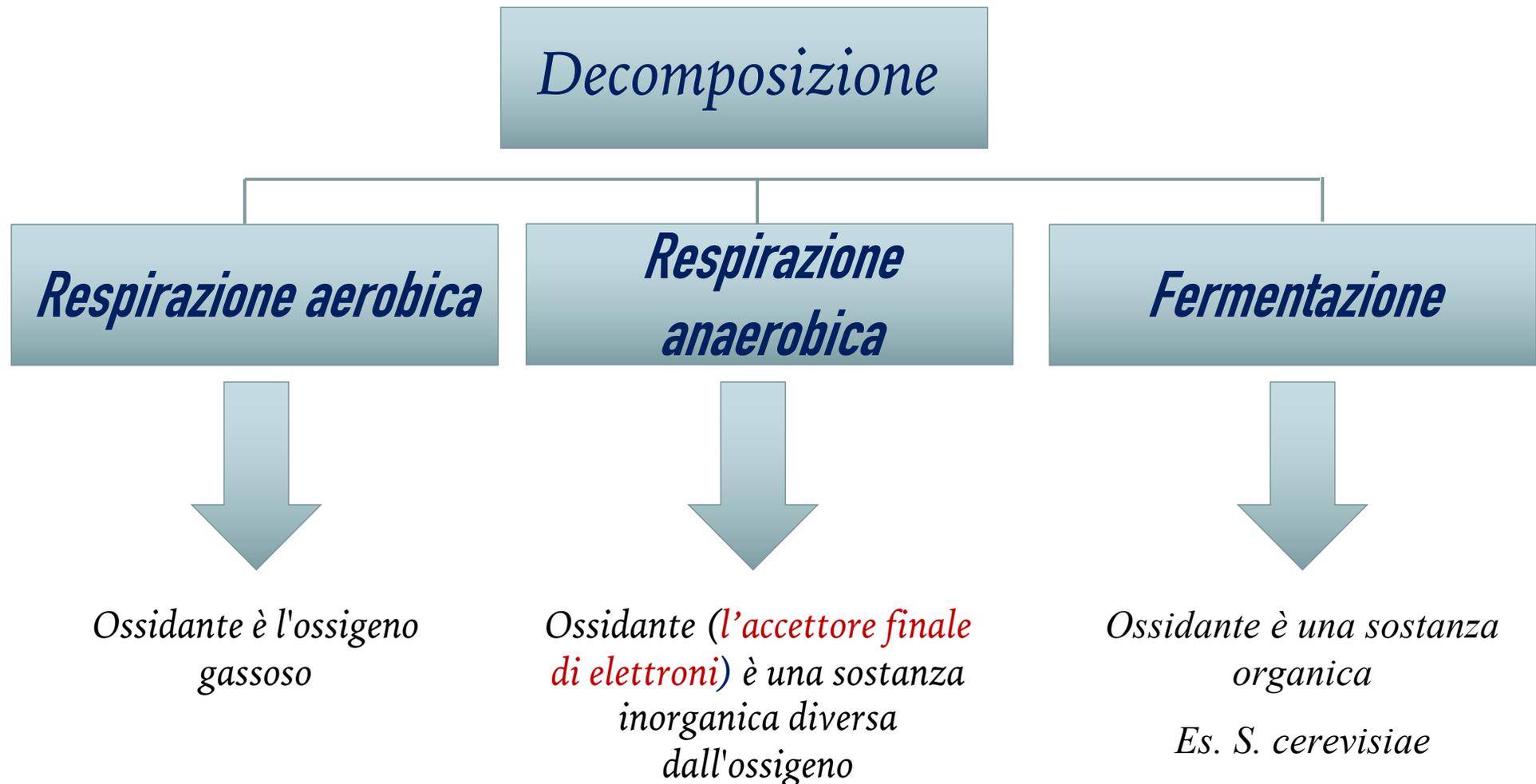
[10] G. Mille, L. Asia, M. Guiliano, L. Malleret, and P. Doumeng, *Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France)*, *Mar. Pollut. Bull.*, 54(5) (2007), pp. 566-75.

[11] F. Gezici, A. Yazgan Gul, and E. Alkay, *Analyzing the Coastal Development Pattern of Tourism in Turkey*, *ERSA*, ersa06p494, 2006.



**DOMANDE??**

## TIPOLOGIE DI DECOMPOSIZIONE



## CHE DIMENSIONI PUÒ AVERE?

*Negli ecosistemi acquatici si presenta come un continuum dimensionale che va dai frammenti grossolani depositati sul fondo a particelle microscopiche sospese in colonna d'acqua*

Negli studi sulla dinamica di decomposizione si utilizza la suddivisione per classi dimensionali discrete (Cummins e Klug, 1979).

*Include tutti gli organismi del plancton che escono dalla via di pascolo come perdita non predatoria*

► CPOM (foglie, tronchi, corpi animali, etc.)

Materia Organica Grossolanamente Particolata [ $>1\text{mm}$ ]

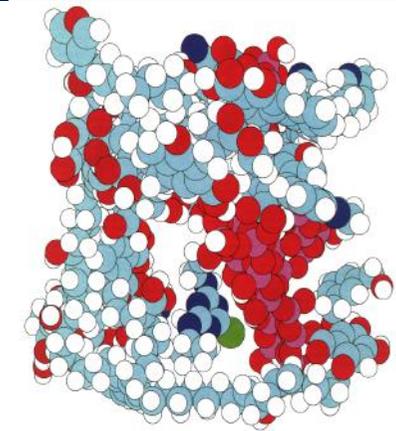
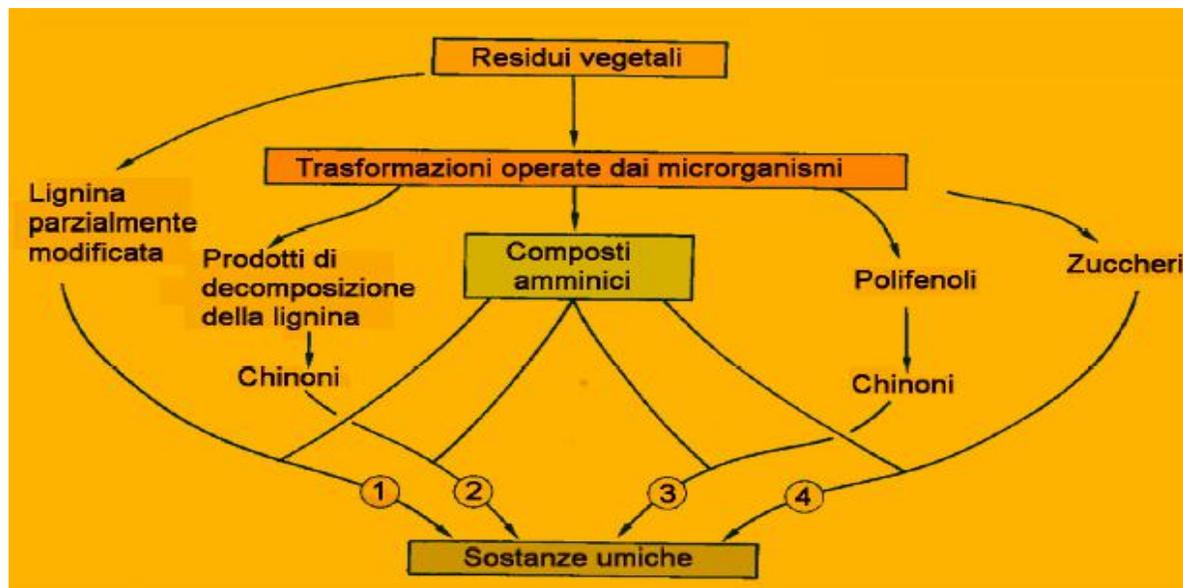
► FPOM (organismi unicellulari, feci)

Materia Organica Finemente Particolata [ $>0.5\text{mm}$ ;  $<1\text{mm}$ ]

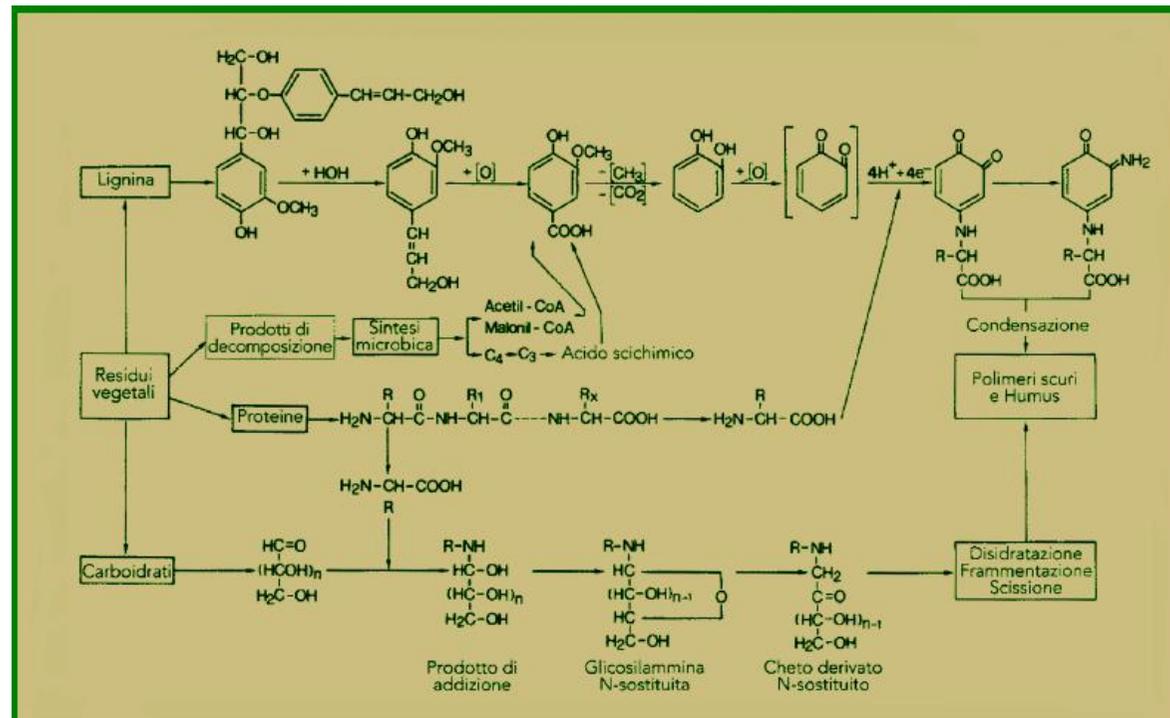
► DOM (essudati, escreti, soluti lisciviati)

Materia Organica Disciolta [ $<0.5\text{mm}$ ]

# L'HUMUS È LA COMPONENTE PIÙ RESISTENTE ALLA DEGRADAZIONE

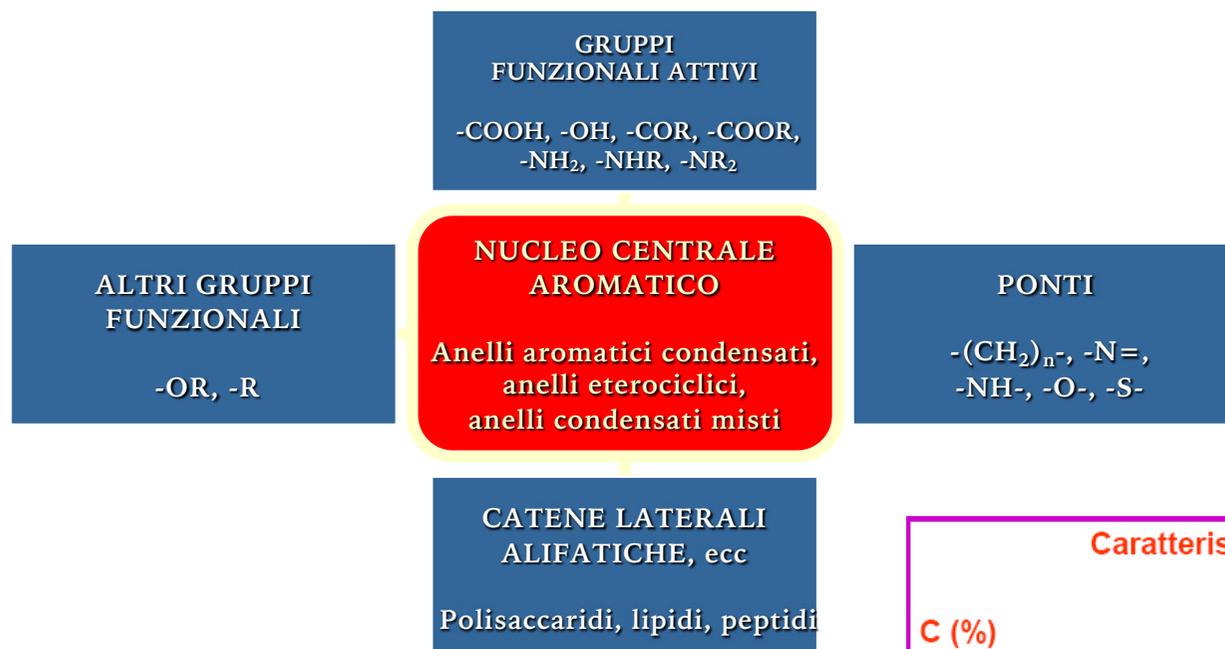


Schematizzazione di alcuni meccanismi di formazione delle sostanze umiche (teoria di Waksman modificata da Stevenson, 1982).



Schematizzazione delle fasi principali della formazione di sostanze umiche da lignina e prodotti della sintesi microbica per condensazione di polifenoli, proteine e zuccheri (modificata da Stout et al., 1981)

Le SU sono degli eteropolimeri con peso e complessità variabile: da alcune centinaia (AF) fino a centinaia di migliaia di Daltons (AU).



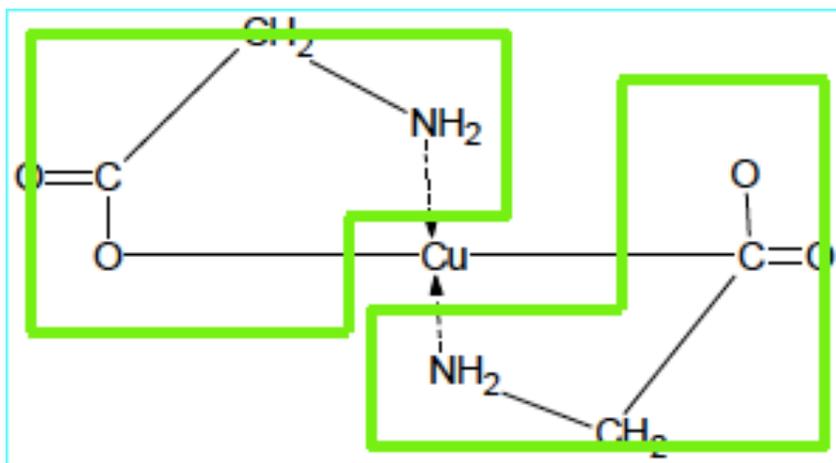
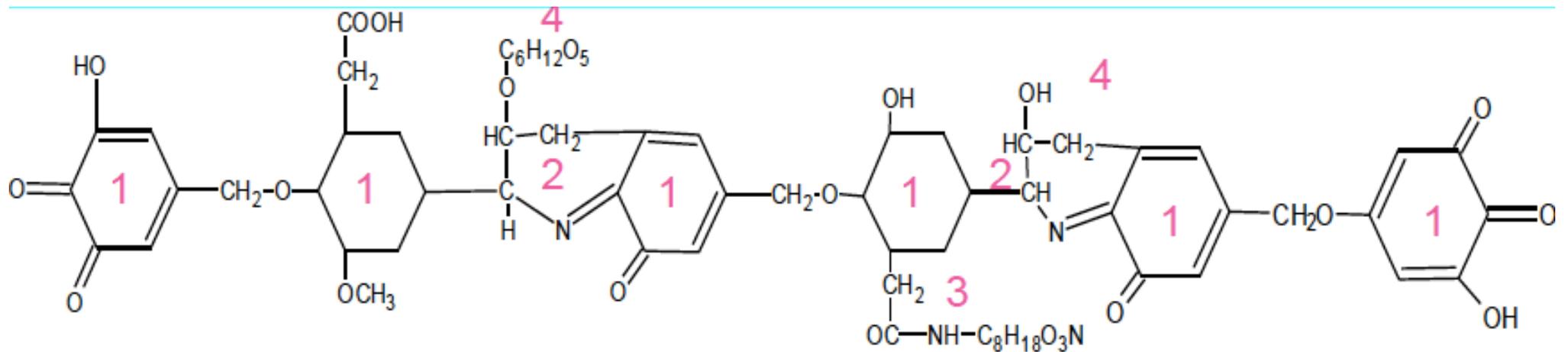
Caratteristiche chimiche (valori medi) degli acidi umici e degli acidi fulvici (modificata da Schnitzer, 1978).

Caratteristiche	Acidi umici	Acidi fulvici
C (%)	56.2	45.7
H (%)	4.7	5.4
N (%)	3.2	2.1
S (%)	0.8	1.9
O (%)	35.5	44.8
Ceneri (%)	7.9	2.0
Acidità totale (cmol · kg <sup>-1</sup> )	670	1130
Carbossili (-COOH) (cmol · kg <sup>-1</sup> )	360	820
OH fenolici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	310	310
OH alcolici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	260	500
C=O chetonici e chinonici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	290	270
OCH <sub>3</sub> (cmol · kg <sup>-1</sup> )	60	80

# GLI ACIDI UMICI: UN RUOLO CHIAVE NEL LEGAME TRA DECOMPOSIZIONE ED INQUINAMENTO

- Macromolecole eterogenee, di "età" compresa tra 30 e 2500 anni
- Rapporto C/N variabile da 10 a 25
- Poco biodegradabili
- Derivano da cellulosa, glucidi, lignina (anelli aromatici!), proteine e lipidi
- Possono legarsi a idrocarburi mediante interazioni idrofobe - es. con DDT (diclorodifeniltricloroetano), IPA (idrocarburi policiclici aromatici) PCB (policlorodifenili).
- Possono complessare e solubilizzare metalli pesanti ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )
- Formano i THM se reagiscono con cloro

# ACIDI UMICI E RAPPORTO CON L'INQUINAMENTO



1 \_ anelli benzenici; 2 \_ azoto ciclico;  
3 \_ catene laterali azotate; 4 \_ residui di  
carboidrati

Ione rameico chelato con una coppia di  
legami covalenti e ionici tra due molecole  
di glicina

## Do Mining Activities Significantly Affect Feeding Behavior of Freshwater Benthic Macroinvertebrates? A Case Study in South Sardinia (Italy)

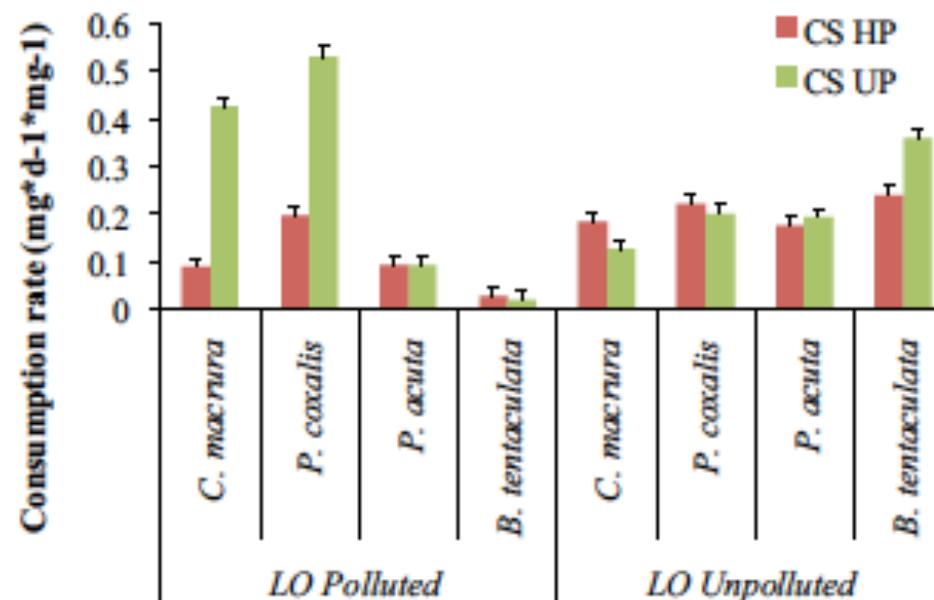
Alberto Basset<sup>1</sup> · Maurizio Pinna<sup>1</sup>  · Monia Renzi<sup>1,2</sup> 

*Il lavoro ha determinato che:*

*-) la contaminazione delle foglie è in grado di alterarne l'attrattività da parte dei macroinvertebrati bentonici;*

*-) il condizionamento delle foglie effettuato in corsi d'acqua a diverso livello di contaminazione può alterare il comportamento nutrizionale dei macroinvertebrati bentonici.*

## Interferenza tra inquinamento e processi di decomposizione



**Fig. 4** Consumption rates for each species related to the two factors considered. Total average consumption rates are reported as consumption per each species to compare the effect due to the leaf origin (LO) with the effect due to the conditioning site (CS) and to assess the combined effects (LO $\times$ CS) on the consumption of the feeding resource by each species. Data are expressed as  $\text{mg day}^{-1}$  per mg of biomass of individual. HP means highly polluted, UP means unpolluted

# DECOMPOSIZIONE IN MARE



Grazie ai batteri presenti il particolato organico che precipita verso il fondo viene in grande parte degradato nella colonna d'acqua medesima e negli strati superficiali;

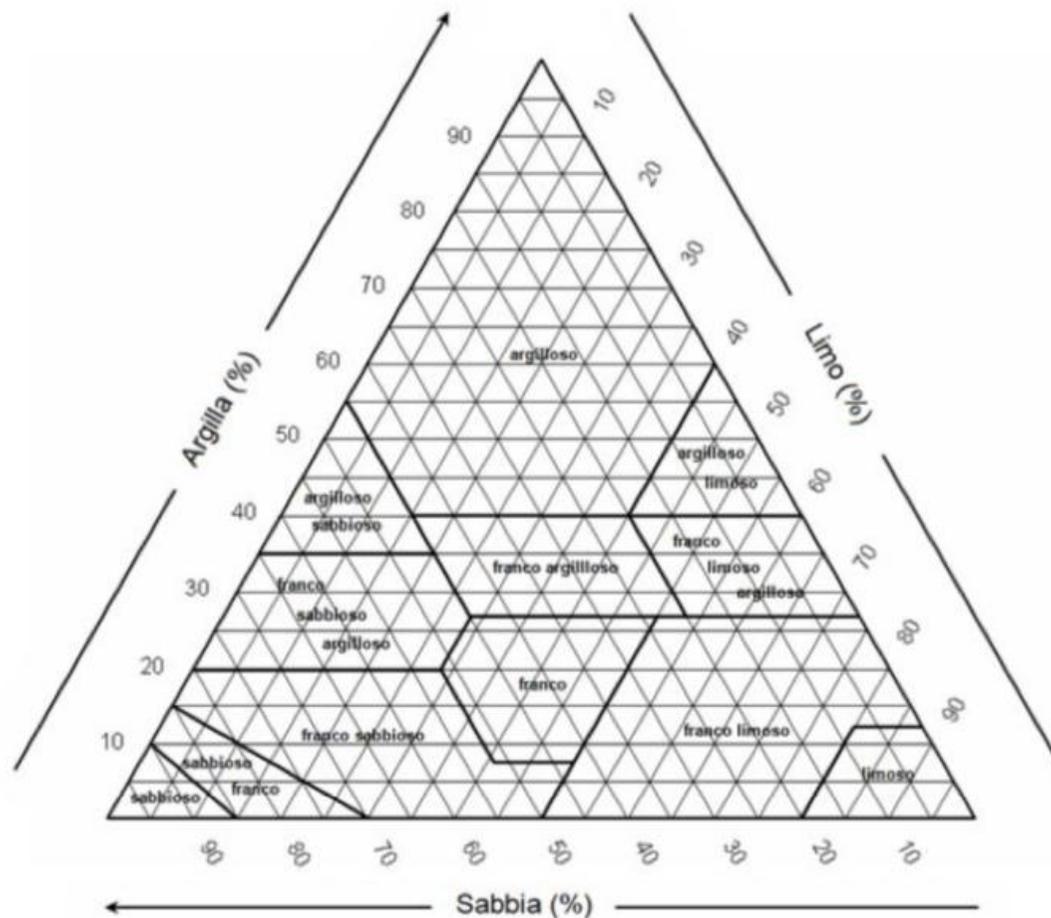
La produzione dei batteri in colonna è circa il doppio della produzione di zooplankton, circa il 40% della produzione primaria netta va a rimpiazzare biomassa consumata dai batteri;

Il 95% del carbonio presente nel particolato organico viene degradato entro i 3000 m di profondità e solo piccole quantità raggiungono il fondo degli oceani;

La decomposizione continua anche nel sedimento.

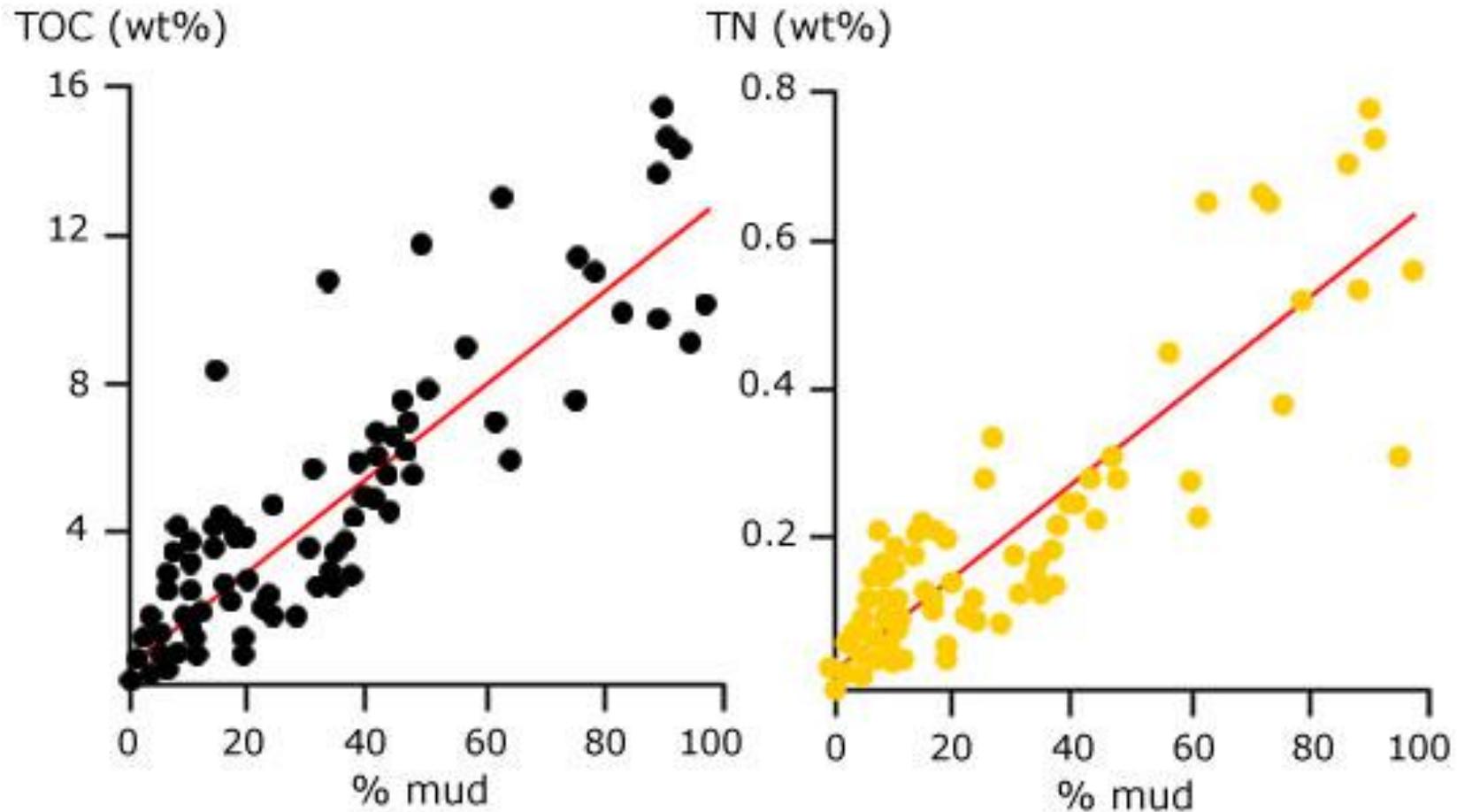
- **Carcasse di animali morti**
  1. Cetacei
  2. Pesci
  3. Grandi invertebrati (e.g., cefalopodi)
- **Detrito da organismi vegetali**
  1. Macroalghe
  2. Fanerogame marine
  3. Piante terrestri
- **Correnti**
  1. POM**POM dalla zona fotica**
  1. Neve marina
  2. Pellet fecali
  3. Mute zooplancton

# COMPOSIZIONE GRANULOMETRICA SUOLO/SEDIMENTO



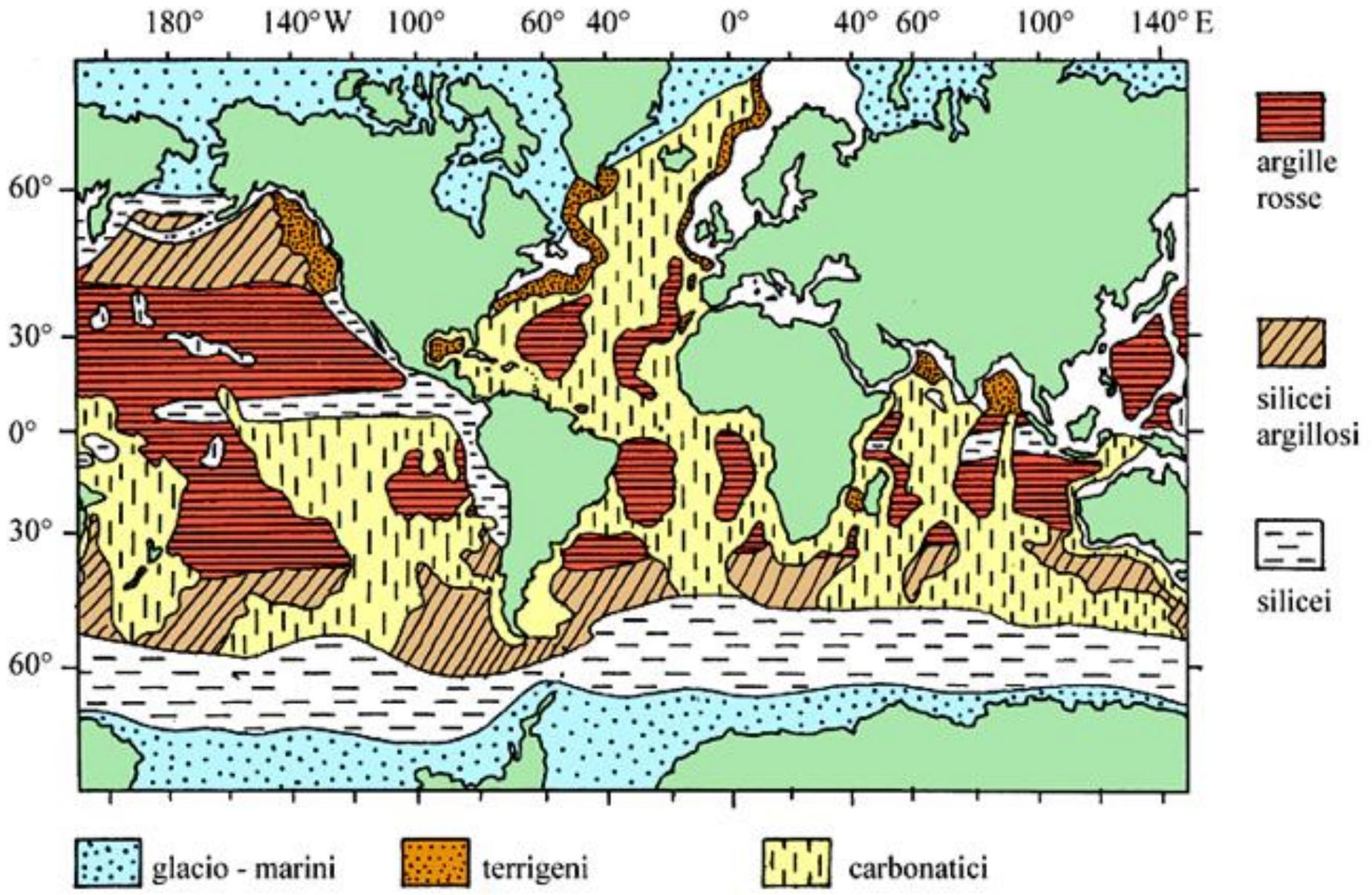
Tessitura del suolo (classificazione USDA), da Mecella e Scandella, 2000

Nel sedimento, il contenuto di sostanza organica è proporzionato alla granulometria.



■ Dati misurati da un moderno estuario dominato dall'azione marina; risultati analoghi sono stati ottenuti in valli fluviali allagate. Modificato da Logan & Longmore, In: [Radke et al., 2003](#).

# DISTRIBUZIONE DELLE TIPOLOGIE SEDIMENTARIE SU BASE GLOBALE



Published online 18 September 2003 | Nature | doi:10.1038/news030915-7

News

## Salmon dump pollutants on lake bed

Decaying fish dump PCBs in Alaska's lakes.

Michael Hopkin



Dead fish are fodder for insects at the bottom of the food chain.

© GettyImages

Salmon travelling to Alaska's lakes to spawn are carrying large doses of industrial pollutants with them, a study has shown<sup>1</sup>.

Environmentalists fear that the accumulation of these compounds, called polychlorinated biphenyls (PCBs), could have harmful consequences for the region's top carnivores: bears, eagles - and humans.

Each summer, millions of sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*) make the 1,000-km trip from the North Pacific back to the lakes where they were born. After spawning there, they die, and their carcasses decompose in the lakes' sediment.

The fish arrive loaded with PCBs from their oceanic feeding grounds, report Jules Blais of the University of Ottawa, Canada, and his colleagues. In the sediment of lakes with the most returning salmon, such as Frazer Lake on Kodiak Island in southern Alaska, PCB concentrations can be seven times those in lakes that receive

no fish.

The results are akin to having a waste incinerator in Alaska's wilderness - pollution levels are as high as those in Lake Superior, close to the heavily populated northeastern United States. "This is a remote, pristine environment, but with PCB deposition comparable to an industrial site," says Blais.

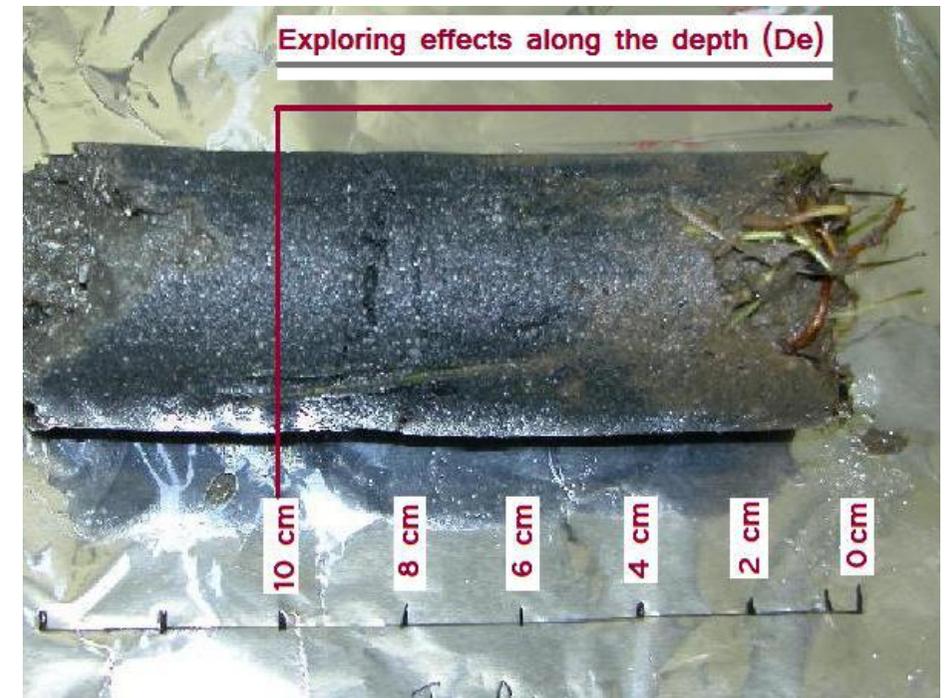
Salmon cart chemicals - good and bad - upstream, agrees ecologist David Schindler of the University of Alberta, Canada. Dying fish, for example, furnish the lakes with vital nutrients. "If they can transport nutrients, they can also transport things that are not quite so beneficial," Schindler says.

*Relazioni tra decomposizione ed inquinamento*

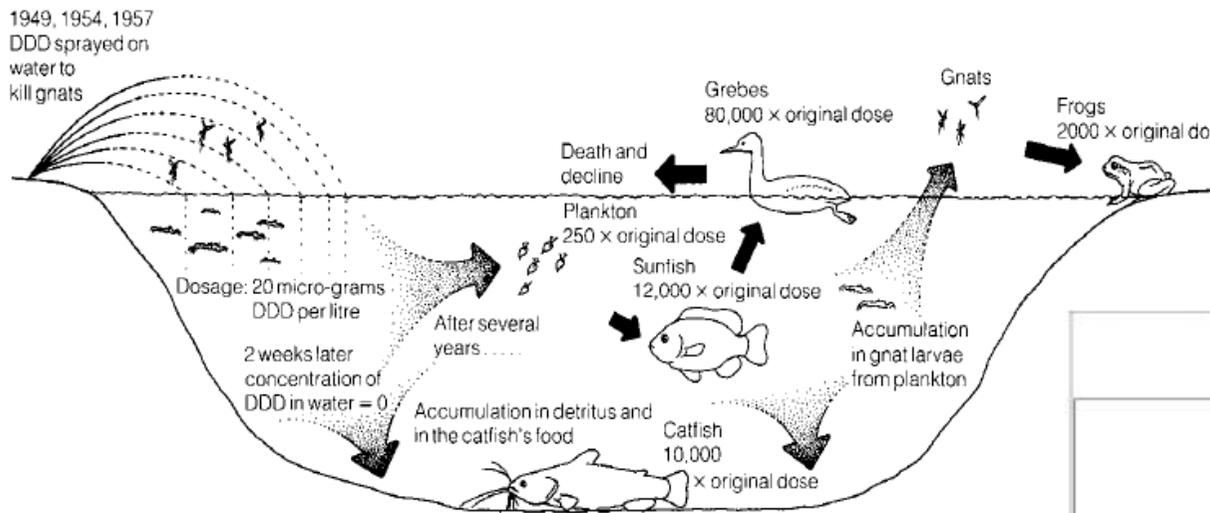
*La decomposizione delle biomasse migratorie determina il trasferimento long-range della contaminazione*

# Movimentazione dei sedimenti ed effetti connessi alla sostanza organica

- ▶ I sedimenti sottoposti a movimentazione in ambito marino sono sedimenti portuali, costieri di ecosistemi di transizione, corsi fluviali e lacuali.
- ▶ **Tali sedimenti sono ricchi di nutrienti depositati e di contaminanti**

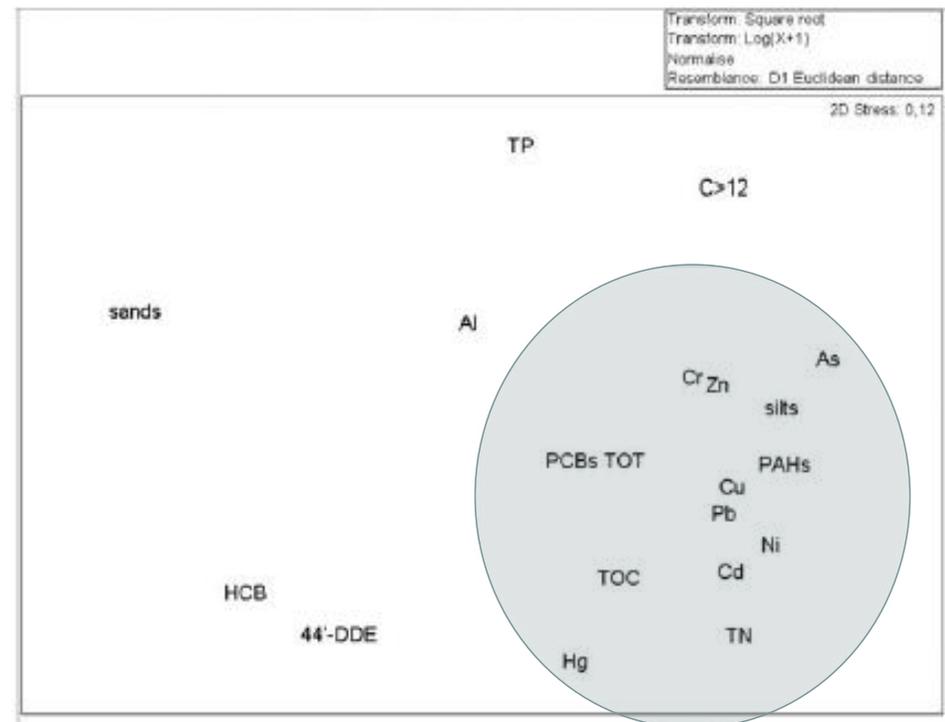


I sedimenti rappresentano il **principale comparto di accumulo di contaminanti in ambiente** acquatico sia per i contaminanti inorganici che per i contaminanti organici polari



*DDD nella rete trofica acquatica e passaggio al detrito*

*Relazione tra livelli di TOC in dieci porti Pugliesi e contaminanti ambientali*



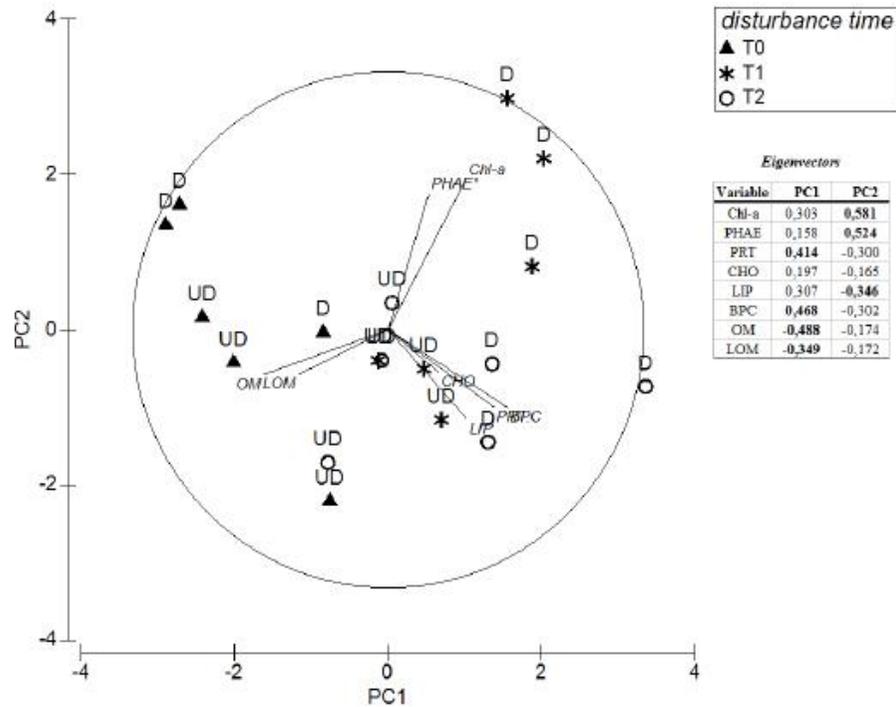
Toxicology and Industrial Health

<http://tih.sagepub.com>

## Effects of artificial disturbance on quantity and biochemical composition of organic matter in sediments of a coastal lagoon

M. Lenzi<sup>(1)</sup>, M. Renzi<sup>(2)</sup>

# Relazione tra disturbo del sedimento ed ossidazione della sostanza organica



- 1) Abbattimento della frazione labile della sostanza organica (LOM)
- 2) Rapporti proteine/carboidrati più bassi e C/N più alti dopo il disturbo
- 3) Effetto crescente all'aumentare del disturbo

### Questo comporta:

- 1) Rischio di crisi anossica inferiore per minore LOM
- 2) Rilascio di contaminanti presenti nella LOM in colonna d'acqua

Frequency	LOM		ROM		OM
	M ± SD	max-min	M ± SD	max-min	M ± SD
2	6.85 ± 1.16	8.93-4.14	3.83 ± 1.85	7.52-1.56	10.66 ± 1.04
3	6.27 ± 1.98	8.73-2.64	3.50 ± 0.70	4.89-2.39	9.74 ± 1.66
4	5.00 ± 1.91	8.58-2.65	3.97 ± 1.38	7.33-1.91	8.97 ± 1.65
5	4.36 ± 2.45	8.38-2.13	4.28 ± 1.16	6.00-2.01	8.61 ± 2.01



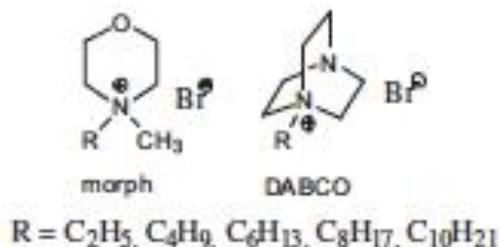
# Interferenza tra complessità molecolare del contaminante e biodegradabilità

Acute toxicity and biodegradability of *N*-alkyl-*N*-methylmorpholinium and *N*-alkyl-DABCO based ionic liquids

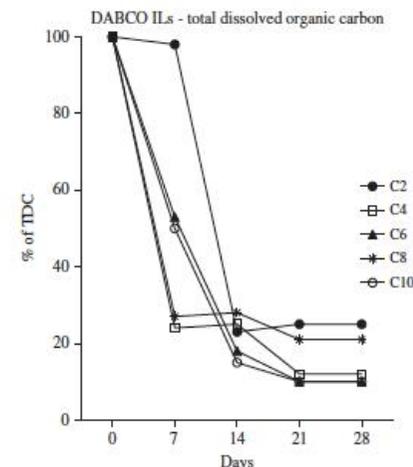
Carlo Pretti<sup>a,\*</sup>, Monia Renzi<sup>b,1</sup>, Silvano Ettore Focardi<sup>c,2</sup>, Andrea Giovani<sup>b</sup>, Gianfranca Monni<sup>a</sup>, Bernardo Melai<sup>d</sup>, Sunita Rajamani<sup>d</sup>, Cinzia Chiappe<sup>d,3</sup>

*Lo studio ha evidenziato che:*

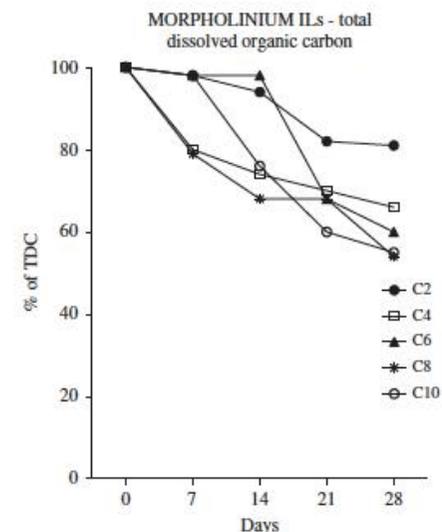
- ) *La complessità (lunghezza della catena laterale) interferisce anche con la biodegradabilità;*
- ) *la maggiore biodegradabilità è associata alla catena più corta C2 per Morph e DABCO;*
- ) *DABCO ha biodegradabilità attorno al 40% e può essere classificata come rapidamente biodegradabile.*



**Fig. 1.** Structure and alkyl chain length of methylalkylmorpholinium and alkyl-DABCO (*N*-alkyl substituted diazabicyclo[2.2.2]octane) based ILs.



**Fig. 6.** Percentage of total dissolved organic carbon (TDC) calculated for DABCO ILs with different lateral chain length (C2-C10). Results are expressed as % of each DABCO point of the curve set at 100% (Fig. 4). Observations were performed at 0, 7, 14, 21, and 28 days from the inoculums. Experiments were carried out in triplicate, levels were reported as average data ( $n=3$ ).



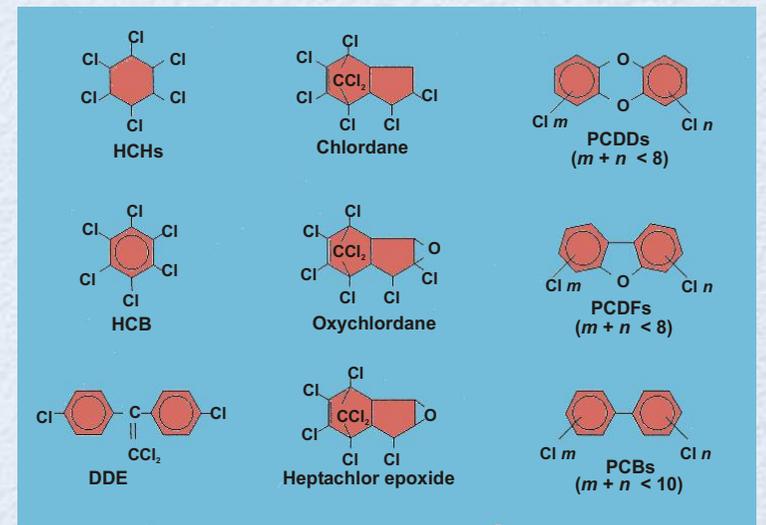
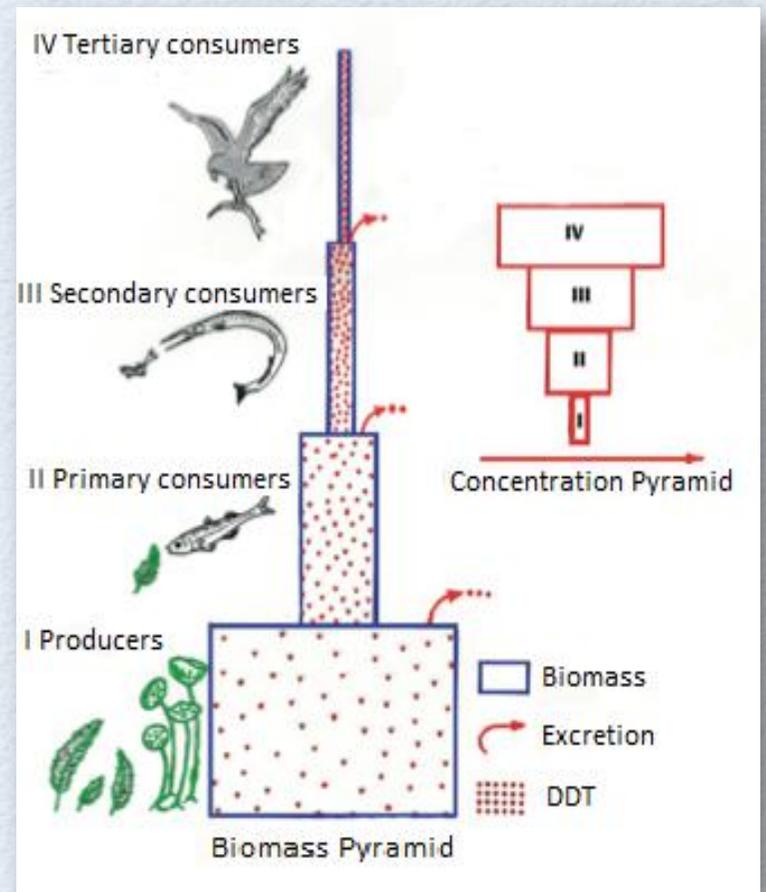
**Fig. 7.** Percentage of total dissolved organic carbon (TDC) calculated for morpholinium ILs with different lateral chain length (C2-C10). Observations were performed at 0, 7, 14, 21, and 28 days from the inoculums. Experiments were carried out in triplicate, levels were reported as average data ( $n=3$ ).

*Quando i tempi di decomposizione si allungano ....*

*i contaminanti organici persistenti (POPs)*

- Persistenza
- **Resistenza alla degradazione**
- Semi-volatilità
- Solubilità nei lipidi
- Bassa solubilità in acqua
- Bioaccumulabile

Queste sostanze prodotte dall'industria chimica hanno la caratteristica di non essere facilmente biodegradabili



# Importanza ecologica del litter: il processo di decomposizione può superare i 1000 anni

<b>Ortaggi</b>  3 - 6 MESI	<b>Fiammiferi</b>  6 MESI	<b>Giornali</b>  3 - 12 MESI
<b>Filtro di Sigaretta</b>  1 - 2 ANNI	<b>chewing-gum</b>  5 ANNI	<b>Lattina di Alluminio</b>  100 ANNI
<b>Bottiglia di Plastica</b>  100 - 1000 ANNI	<b>Scheda telefonica</b>  1000 ANNI	<b>Bottiglia di Vetro</b>  4000 ANNI

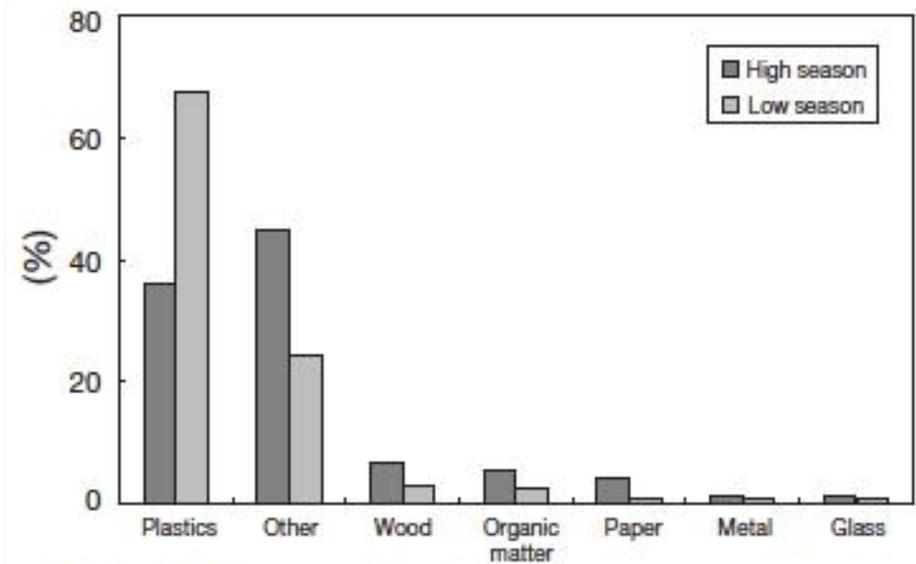
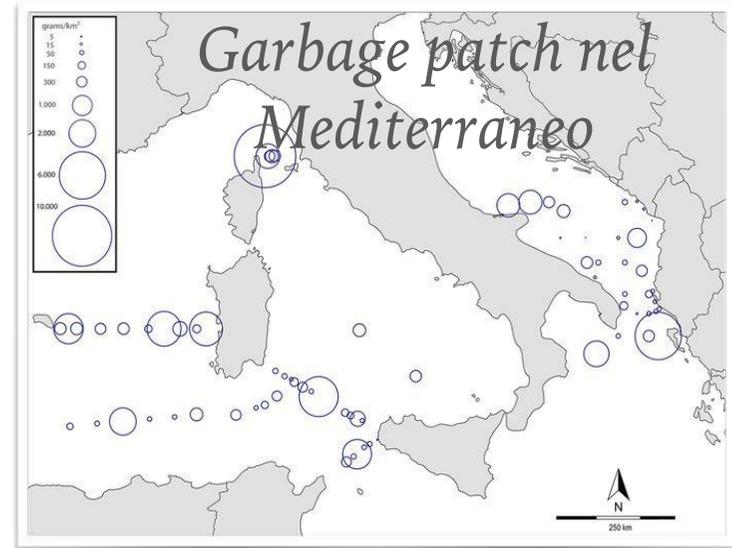
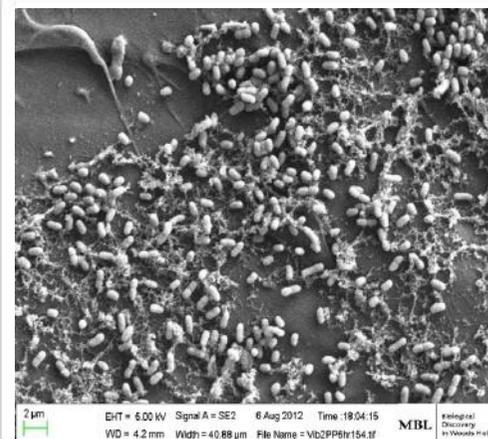
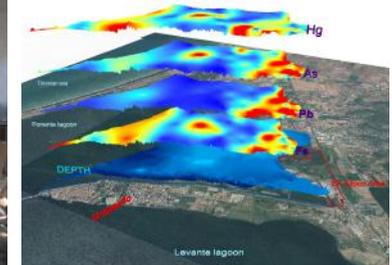
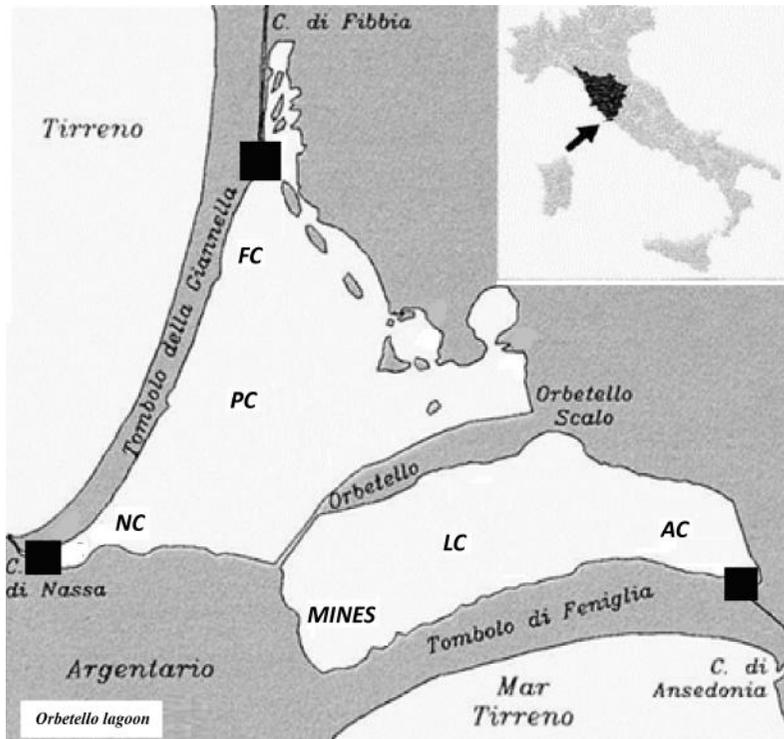


FIG. 5. - Litter composition in low and high tourist season.

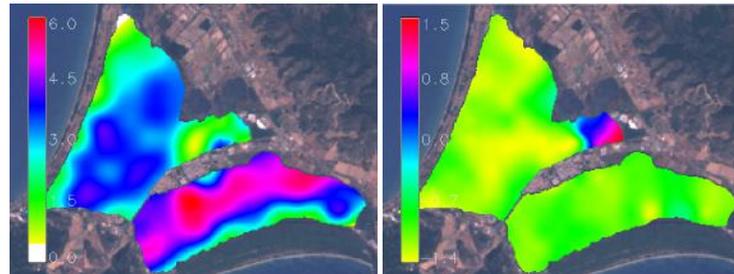
SCI. MAR., 71(2), June 2007, 305-314. ISSN: 0214-8358



# Dinamiche di trasferimento in sistemi complessi



Accumuli di elementi in tracce dovuti ad attività industriali pregresse As, Zn, Pb ed anomalia geologica Hg (area di alterazione Amiatina)



Alterazioni nel contenuto di macronutrienti nel sedimento (TOC%)

Il bilancio complessivo del sistema dipende sia dall'equilibrio raggiunto dalle singole dinamiche in essere che dall'interferenza di fattori esterni

Negli ecosistemi di transizione, interessati da un elevato dinamismo, processi multifattoriali a ciclicità stagionale possono indurre oscillazioni significative dei livelli di queste sostanze nel corso dell'anno solare in seguito a fenomeni di cessione dal sedimento e trasferimento alla rete trofica.

ARPAT - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana 2007. Relazione finale. Report in Italian language.

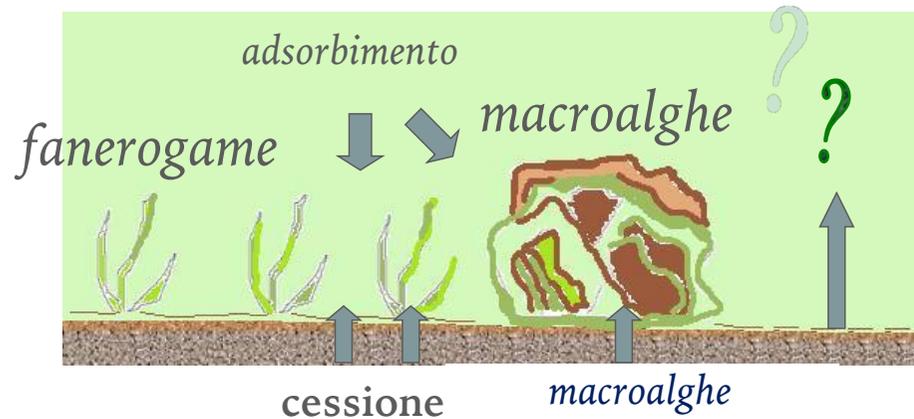
M. Renzi, G. Perra, C. Guerranti, E. Franchi, S. Focardi. 2009. International Journal of Environment and Health 3(1): 58-70.

A. Specchiulli, S. Focardi, M. Renzi, T. Scirocco, L. Cilenti, P. Breber, and S. Bastianoni, Sci. Total Environ. 402, 285 (2008).

M. Renzi, M. Lenzi, E. Franchi, A. Tozzi, S. Porrello, S. Focardi, S.E. Focardi. 2007. International Journal of Environment and Health 1(3): 360-377.

A. Giovani, E. Mari, A. Specchiulli, L. Cilenti, T. Scirocco, P. Breber, M. Renzi, S.E. Focardi, M. Lenzi, in press, Transitiona waters bulletin.

Infatti il bilancio complessivo degli equilibri in gioco è dato, oltre che dalle caratteristiche fisico-chimiche delle specifiche sostanze inquinanti considerate anche dalle loro relazioni con le diverse componenti biologiche



Un contributo sostanziale in questo senso può essere rappresentato da up-take dei contaminanti presenti da parte delle biomasse vegetali.



- All'interno del sito i livelli di contaminanti nel sedimento restano stabili nel tempo?
- Esistono interazioni con la componente biologica che possono determinare variazioni dei livelli spazio-temporali significative?
- Quali possono essere le implicazioni gestionali?

# DESCRITTORI SELEZIONATI

## *Descrittori della colonna d'acqua*

- *Temperatura*
- *pH*
- *Conducibilità*
- *Salinità*
- *Potenziale redox (ORP)*
- *Ossigeno disciolto*
- *Torbidità (TDS)*

## *Descrittori del sedimento*

- *pH*
- *Potenziale redox (Eh)*
- *Granulometria (% ghiaie, sabbie, silt)*
- *Indicatori di carico organico (TC, TOC, TN, TP)*
- *Elementi in tracce Hg, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cu, Zn, As*
- *Fe, Al*

## *Descrittori delle biomasse vegetali*

- *Densità totale*
- *Densità specifica C. linum, G. verrucosa, Ruppia spp.*
- *Presenza/assenza (P/A)*

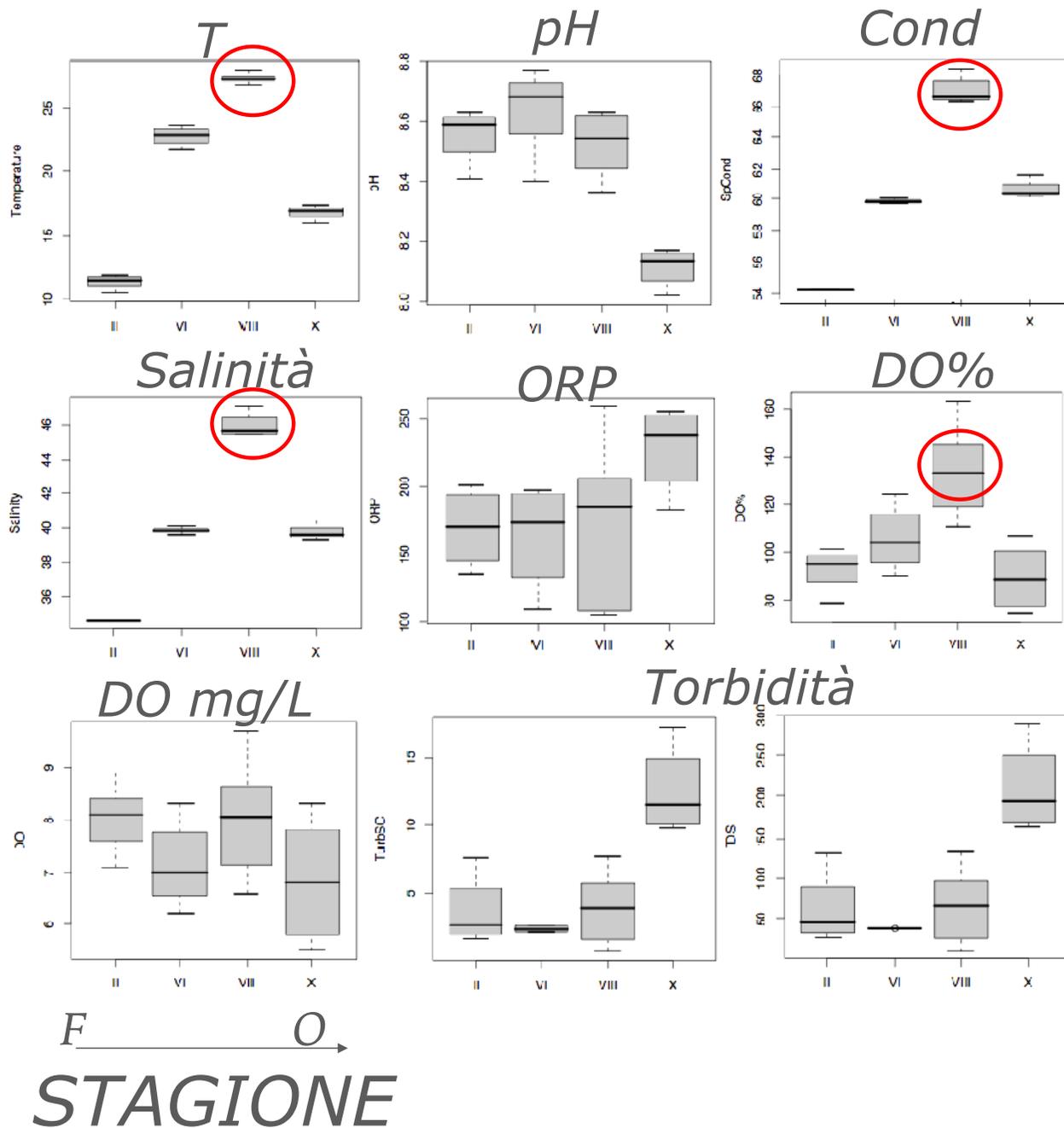


*Esclusione delle criticità,  
normalizzazione per  
standardizzazione di metodo  
rispetto al silt*

**Valutazione delle dinamiche di up-  
take differenziali**

**Misura dei livelli di macrocostituenti  
(TOC, TN, TP, TS) ed elementi in  
tracce (Hg, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cu,  
Zn, As, Fe, Al) nei tessuti biologici**

# Andamento dei descrittori delle acque

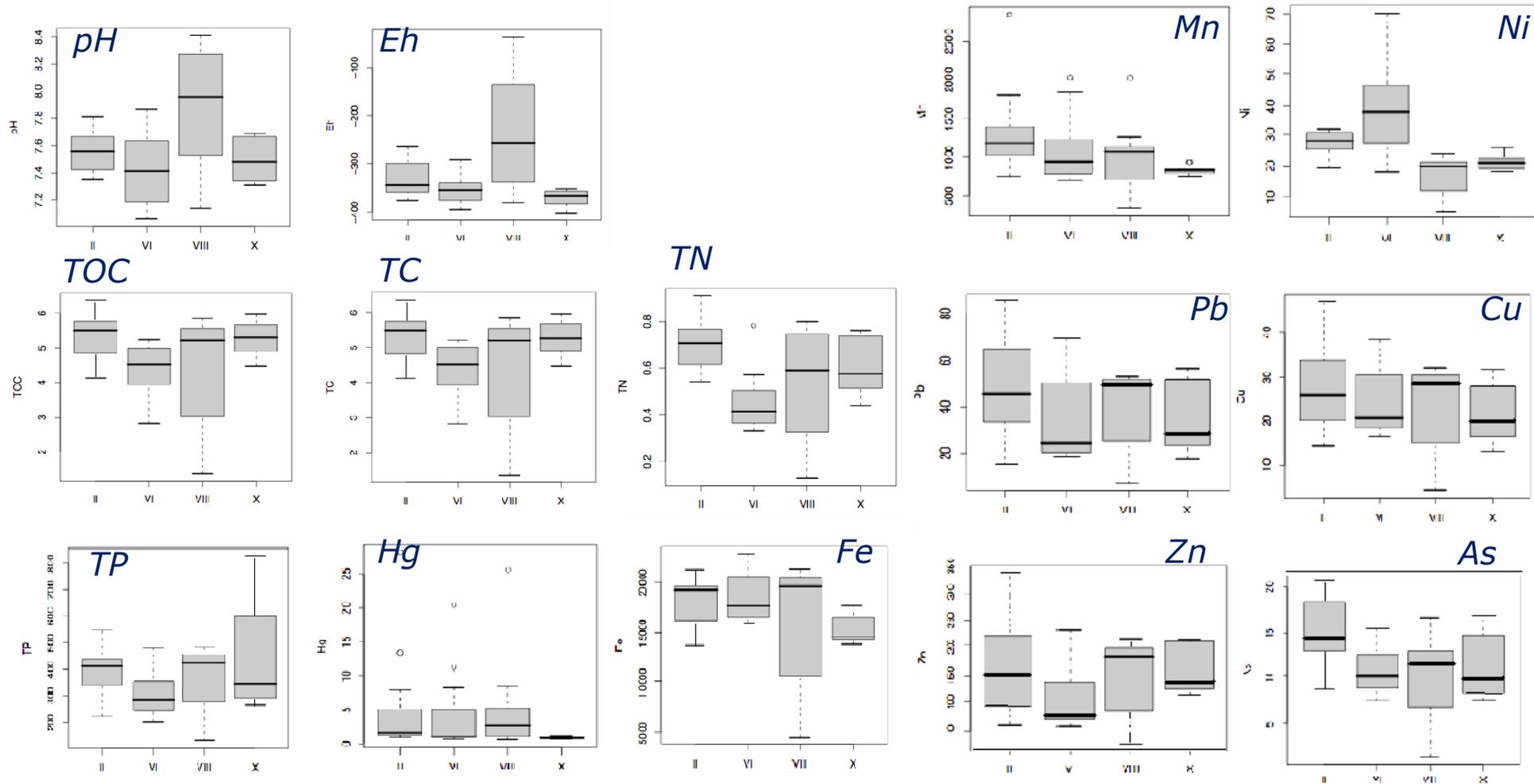


*Si nota elevata stagionalità*

*Profili simili per T, Cond, Salinità, DO% con massimi in agosto*

*Torbidità e ORP massimi ad ottobre*

# Risultati ottenuti – livelli nei sedimenti

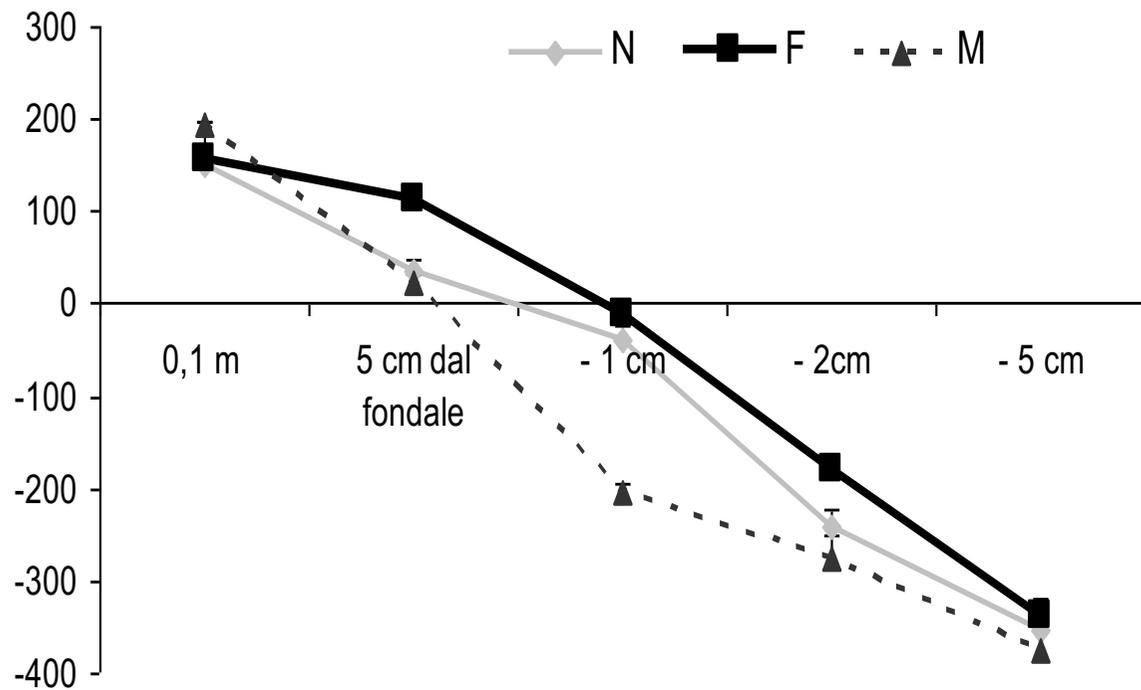


Profili simili per:  
 TC, TOC, TN  
 pH ed Eh  
 Pb, Cu, Zn, As

Dati mg/kg p.s.

Dati TOC, TC, TN, TP in %p.s.

# Potenziale redox andamento lungo il profilo verticale



Concentrazione limite accettabile	DM. 56/09 Tab. 2/A, 3/B	DLgs. 152/06 Tab. 1. Col. A	DLgs. 152/06 Tab. 1. Col. B	Documento ISPRA - Valori di intervento dei siti Campani	DLgs. 152/06 - Concentrazioni limite dei rifiuti pericolosi
<b>Elementi in tracce</b>					
Arsenico	12	20	50	50	>1000
Cadmio	0,30	2	15	1	>1000
Cromo totale	50	150	800	160	>1000
Mercurio	0,30	1	5	0,7	/
Nichel	30	120	500	60	>10000
Piombo	30	100	1000	160	>5000
Rame	/	120	600	65	>250000
Zinco	/	150	1500	300	/

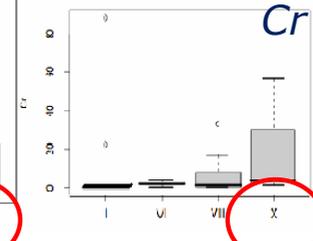
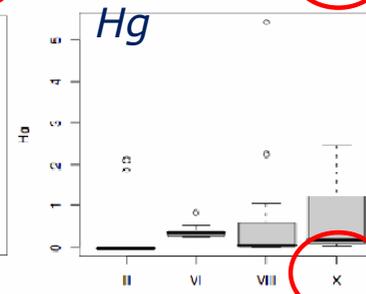
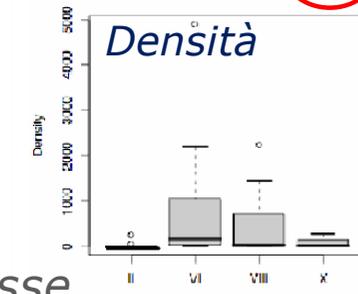
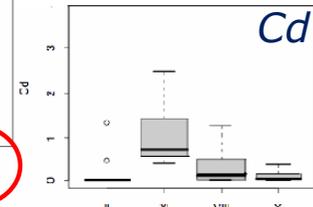
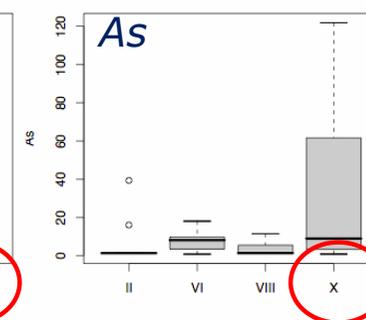
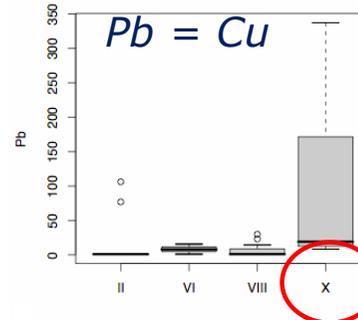
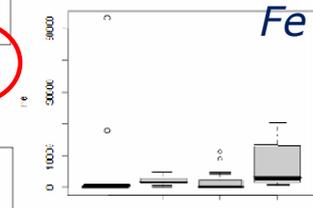
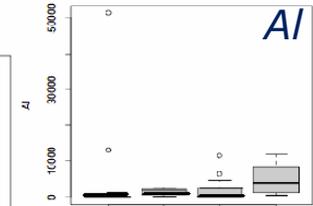
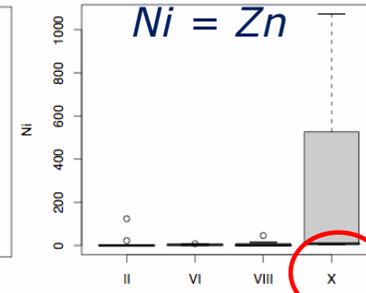
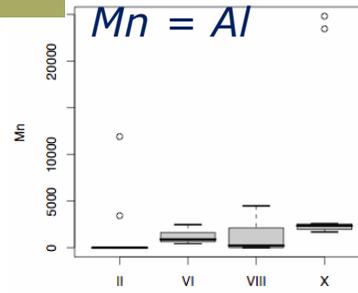
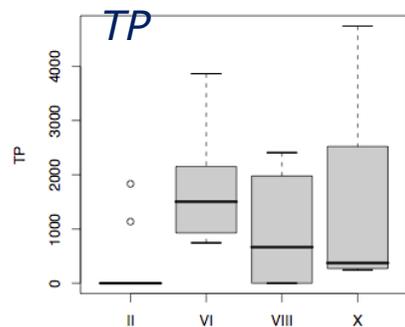
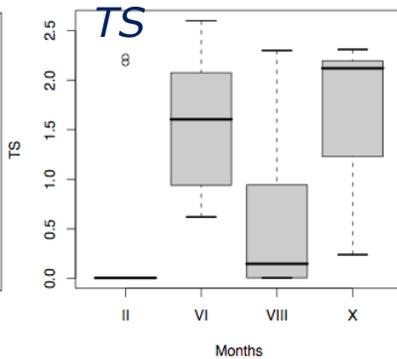
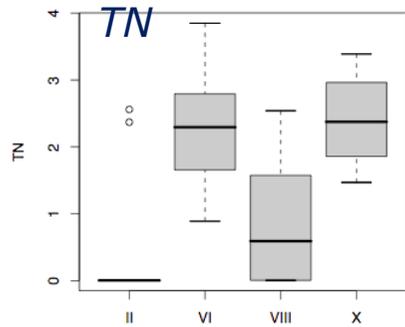
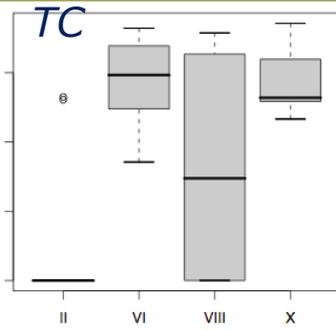
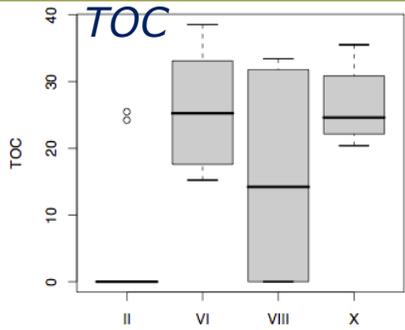
I sedimenti presentano livelli elevati di elementi in tracce in tutte le aree



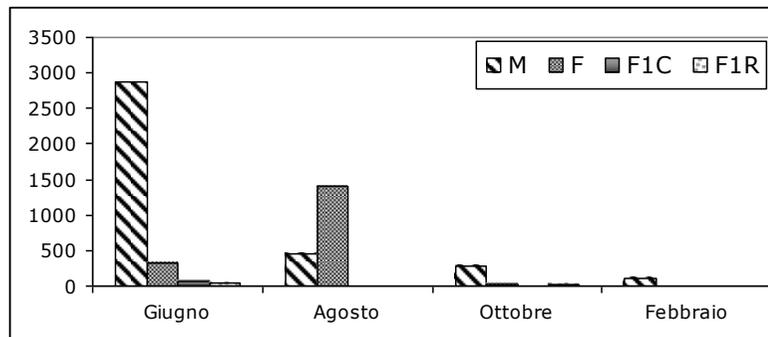
# Risultati ottenuti – fenomeni di up-take



Specie considerata: *C. linum*



Densità biomasse



Dati % p.s.

Dati mg/kg p.s.

Massimo accumulo in ottobre

# *Destino dei contaminanti presenti nelle biomasse*

*Quale è il destino delle biomasse vegetali in laguna?*

*Tre possibili alternative:*

- *Trasferimento con la corrente da un'area all'altra*
- *Decomposizione in situ*

*Implicazioni ecotossicologiche:*

1. *Rideposizione in situ dei contaminanti accumulati in forma biodisponibile*
2. *Trasferimento della contaminazione da un'area lagunare all'altra con formazione di accumuli di tipo hot-spot non di origine antropica*
3. *Esportazione della contaminazione dal sistema*

# *Effetto su larga scala – elementi in tracce esportati con la raccolta*

- *9219 (t) w.w. di biomasse totali raccolte (dati 2005)*
- *Significano 2.764.000 kg p.s. (circa 70% umidità)*

## *Livelli nelle biomasse mg/kg p.s.*

	Hg	Cd	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	As
Giugno	0,34	0,64	765,32	1,67	1676,32	698,33	2,84	6,23	7,45	63,21	11,22
Agosto	1,52	1,18	3739,25	12,17	4256,28	2263,32	13,89	17,64	14,25	121,82	10,53
Ottobre	0,70	0,12	4729,19	16,39	7194,85	5843,23	269,73	94,35	39,10	3727,44	34,02
Febbraio	1,99	0,91	32161,65	55,15	35767,72	7666,21	73,31	91,56	61,10	304,67	27,74
Media annua	1,14	0,71	10348,85	21,34	12223,79	4117,77	89,94	52,44	30,47	1054,29	20,88

## *Stime dei totali/anno esportati con le biomasse (kg)*

Hg	Cd	Al	Cr	Mn
3142	1968	28612505	59013	11384813
Ni	Pb	Cu	Zn	As
248671	145000	84253	2914891	57722



# CONSIDERAZIONI GENERALI

- ▶ Si nota una marcata stagionalità di alcuni descrittori per tutte le matrici di indagine
- ▶ Tra quelli testati la salinità sembra avere un effetto dominante modulando la tempistica di cessione dalla matrice solida alla colonna d'acqua
- ▶ L'analisi statistica ha evidenziato una relazione significativa tra le coppie di parametri (acque-sedimenti, acque-biomasse e sedimenti-biomasse)
- ▶ L'associazione fitosociologica sembra essere un notevole discriminante nella composizione chimico-fisica dei sedimenti delle aree indagate
- ▶ Le stazioni M risultano prevalentemente caratterizzate dai parametri Cd, Hg, Mn, Pb, Zn e Cu
- ▶ Le biomasse mostrano *up-take* dei descrittori considerati relazionabile alla specie
- ▶ Sono da valutare gli effetti sul lungo periodo dovuti ai carichi totali esportati dal sistema attraverso l'esportazione delle biomasse (raccolta selettiva)

## Relazioni tra contaminazione e potenziale di ossidoriduzione

Nei sistemi terrestri il potenziale di ossidoriduzione (Eh) è sempre positivo.

Questo è dovuto alla presenza di aria, allo stato gassoso, nelle porosità del suolo, anche negli strati profondi nella zona «insatura» fino cioè al livello dell'acquifero.

Sopra all'acquifero sebbene sia presente anche acqua, in proporzioni variabili in funzione del clima, tessitura granulometrica del suolo, della colonizzazione animale e vegetale, questa divide il volume disponibile con l'aria.

La presenza di aria (e in particolare di ossigeno) fa sì che il ferro si trovi in forma ossidata ( $\text{Fe}^{3+}$ ), il Hg inorganico resti tale, la materia organica si decomponga velocemente.

Nei sistemi acquatici i sedimenti, seppure strutturalmente simili ai suoli, hanno una sostanziale differenza: le porosità sono sempre sature di acqua!

La velocità di diffusione dei gas in acqua è minore che in aria per la maggiore densità dell'acqua



Nei sedimenti di superficie, se l'ambiente non è ipertrofico, l'ossigenazione è sufficiente a mantenere il potenziale redox positivo.

In profondità (con la pelite bastano pochi cm), il redox raggiunge lo zero (redox potential discontinuità, RPD; Brewer, 1988) e poi diviene negativo.

La metilazione del mercurio (**zona in rosso**) non è un processo spontaneo, ma richiede l'intervento diretto od indiretto (vitamina B12) di microrganismi e particolari condizioni redox che non sono presenti nel sottosuolo e che sono una caratteristica esclusiva dei sistemi acquatici

Ossigeno e sedimenti: potenziale redox e profondità

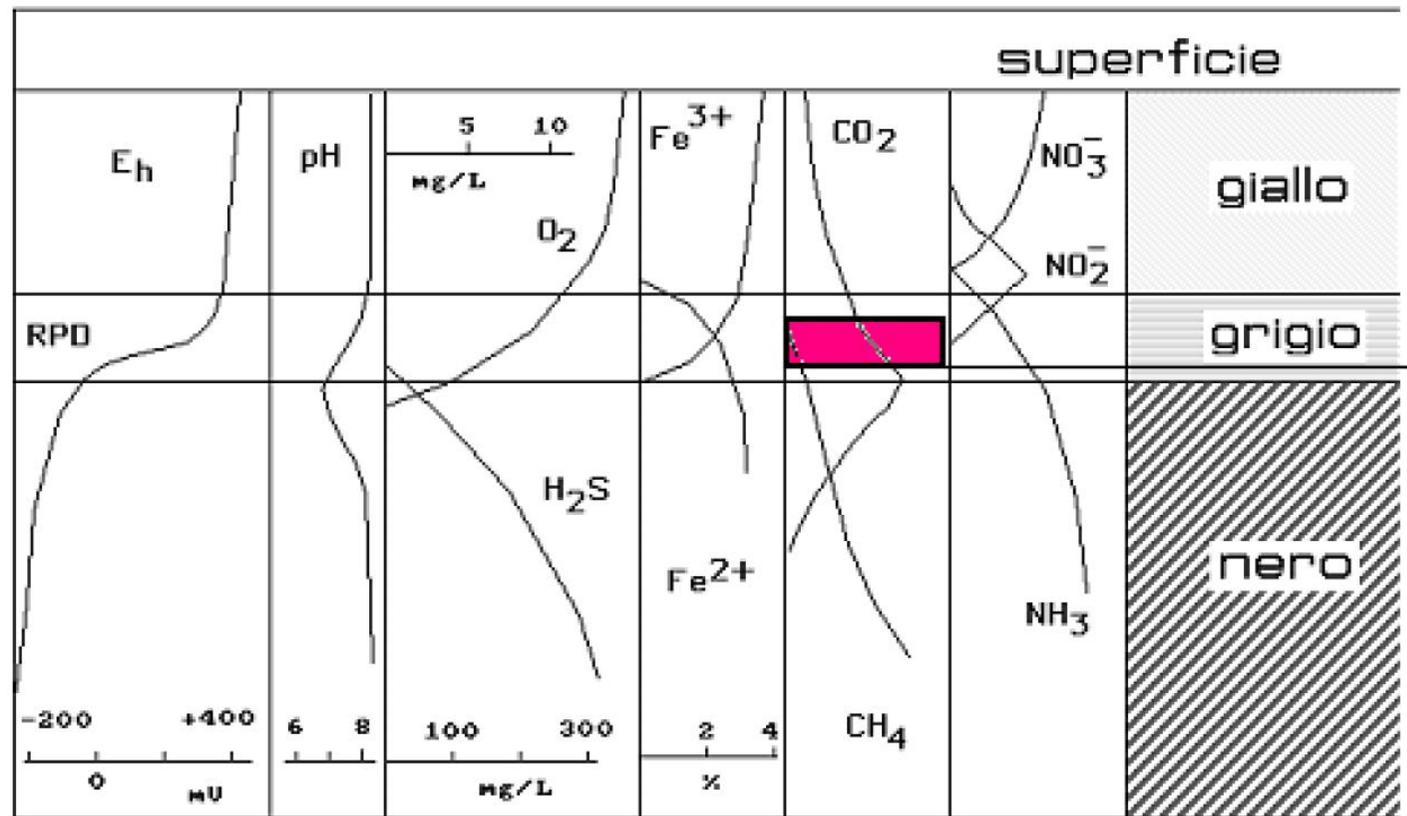


Immagine tratta da Bacci 2011.

### Attenzione:

In realtà, il potenziale redox (Eh), non esprime in maniera quantitativa lo stato delle cariche libere in un sistema acquatico: i sistemi acquatici non contengono elettroni liberi, ma è possibile comunque definire una grandezza come “attività elettronica”, ovvero qualcosa di simile ad una “concentrazione” di elettroni liberi come segue:

$$p = -\log\{e-\}$$

dove p indica l'inverso del logaritmo decimale dell'attività elettronica {e-}, in analogia a quanto si fa con l'attività degli idrogenioni ed il pH; p misura la tendenza di un sistema ad accettare o trasferire elettroni: alti valori di p indicano bassa attività elettronica, quindi un mezzo ossidante, viceversa bassi p rivelano condizioni riducenti.

I composti inorganici solubili in acqua  $Hg^{2+}$  sono metilati e restano intrappolati nel sedimento come solfuri e polisolfuri poco solubili (Gagnon et al., 1997).

Il bicloruro di mercurio versato su un suolo non potrà divenire mai cinabro nero o formare un complesso polisolfuro.

Il maggiore rischio è associato al trasferimento in falda.

Il  $Hg^0$  tenderà invece a trasferirsi in aria in fase di vapore e spostarsi mediante dinamiche di lungo raggio entrando in animali e piante per via respiratoria.



Piante: fissazione mediante complessazione



Animali: Escrezione per via epatica o renale.

# Effetto delle turbolenze: movimentazione del sedimento

*Eliche*



*Bioturbazione*



*Diffusione di O<sub>2</sub> dalle radici fanerogame*



*Bonifiche*



*Dragaggi*



Dragaggio dei sedimenti in zone portuali: problematiche e prospettive

<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:M.Buschmann>

<https://guiotto-padova.blogautore.repubblica.it/2012/01/16/grandi-navi-venezia-e-in-pericolo/>

<https://www.ecologiaoggi.it/project/bonifiche-ambientali-calabria/>

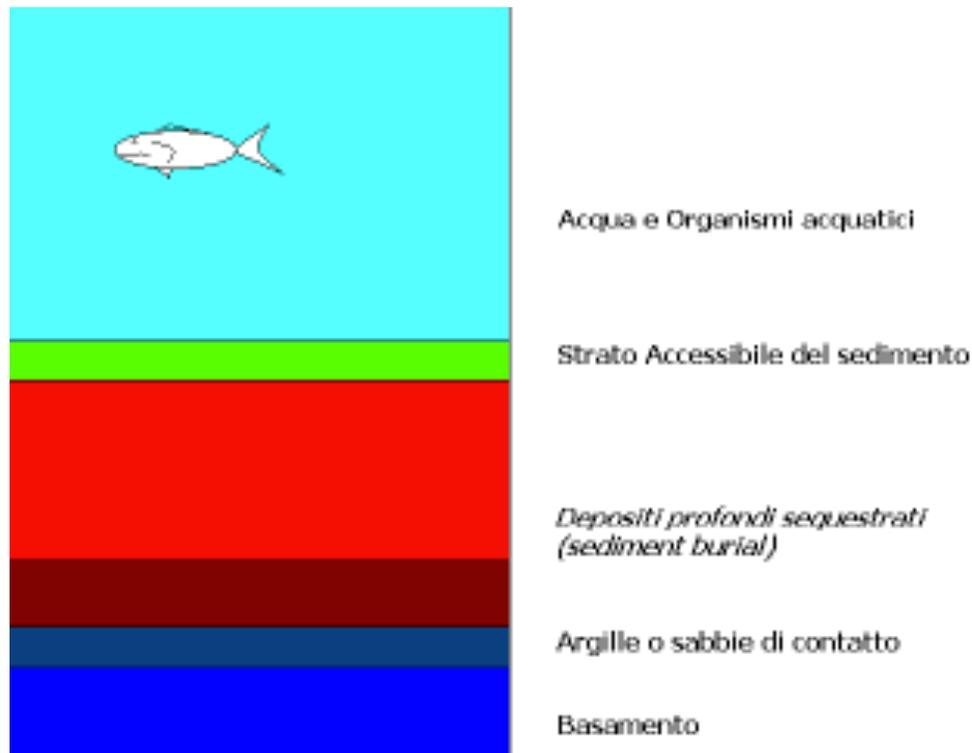
<https://www.pescaranews.net/notizie/attualita/4966/gli-operatori-portuali-protestano-contro-le-condizioni-dei-fondali>

## Bioturbazione e diffusione biologica

Nei sedimenti i processi di erosione e lisciviazione sono poco significativi; l'acqua non determina trasporto verso il basso ma verso l'alto!

Al contrario, la sedimentazione determina un continuo deposito di materia che porta quella originariamente presente fuori dalla zona di interfaccia acqua/sedimento eliminandola dal sistema di scambio.

Questo finché non si ha risospensione.



La maggior parte delle attività biologiche interessa i primi 5 ÷ 10 centimetri del sedimento (Mackay, 2001), attività minori possono interessare livelli sottostanti.

## Sediment burial: quando il sedimento contaminato esce dal sistema

Quando lo strato superficiale contaminato è sepolto da uno spessore di 10 ÷ 30 cm dal top, i contaminanti sono fuori dal sistema perché non entrano più nel processo di scambio dinamico all'interfaccia acqua/sedimento.

*A differenza del suolo (densità di 1,8 kg/L) rispetto all'aria (0,001 kg/L) per il quale la rimozione degli strati inquinati è possibile, il sedimento ha densità (1,5 kg/L) che è molto simile a quella dell'acqua (1 kg/L).*

*Questo comporta grandi difficoltà nella rimozione di materiali sottili con la formazione di torbide difficili da controllare e abbattere.*

# Acque sotterranee in costa: effetti dell'intrusione del cuneo salino

In condizioni naturali, negli acquiferi costieri si ha una interfaccia stazionaria tra acqua dolce ed acqua salata al di sopra della quale l'acqua dolce scorre verso il mare.

Quando l'emungimento è superiore alla ricarica, la superficie freatica (se l'acquifero non è confinato) o la superficie piezometrica (acquifero confinato) si può abbassare fino a consentire l'intrusione del cuneo salino.

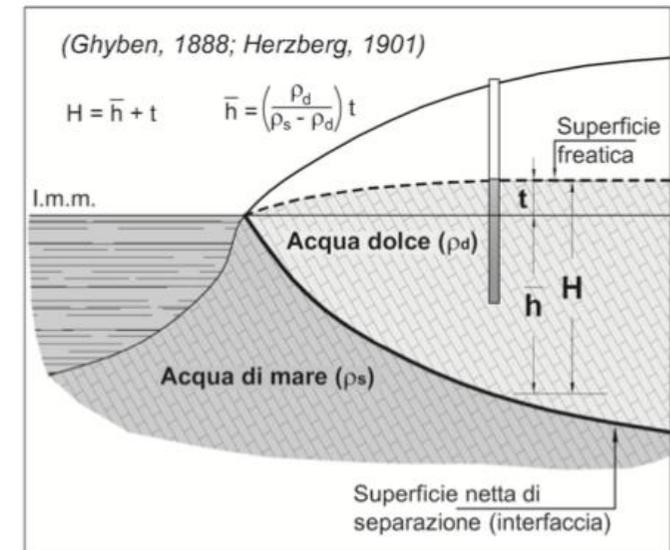


Fig. 5.2 - Condizioni di equilibrio idrostatico tra una falda di acqua dolce freatica e l'acqua di mare intrusa nel continente: relazione di Ghyben-Herzberg. *Conditions of hydrostatic equilibrium between a phreatic fresh groundwater and the intruded salt-water: Ghyben-Herzberg relationship.*

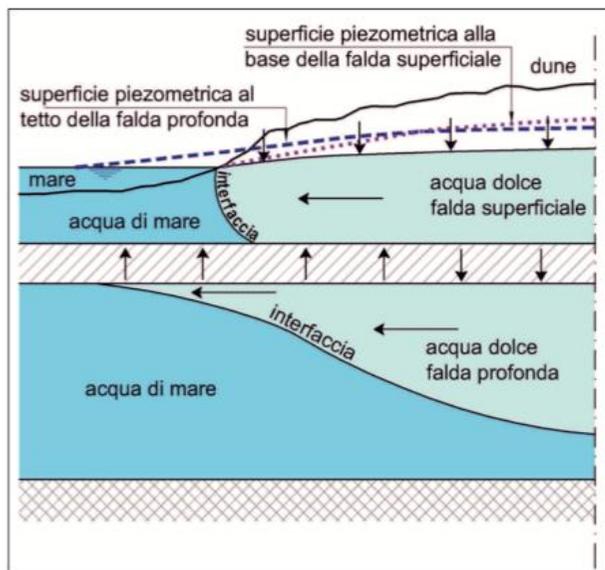


Fig. 5.6 - Intrusione marina in due acquiferi separati da un livello di bassa permeabilità (modificato da TEN HORN, 1981).  
 - Seawater intrusion in two aquifers separated by a low permeability layer (modified from TEN HORN, 1981).

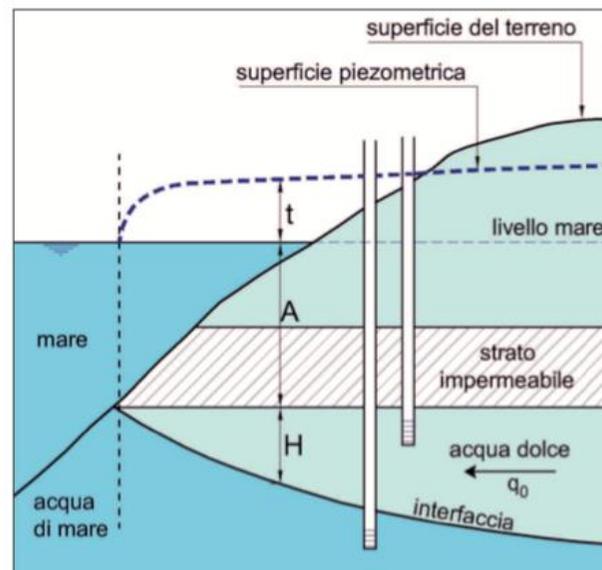


Fig. 5.11 - Intrusione marina in acquifero confinato costiero (mod., da VAN DAM, 1974).  
 - Seawater intrusion in a confined coastal aquifer (modified from VAN DAM, 1974).

## Dragaggio dei sedimenti in zone contaminate: il caso di Minamata

“Morbo di Minamata” - Il mercurio, rilasciato nella baia, già sotto forma metilata, causò la morte di 1.200 persone e 13.000 casi di intossicazione (Irukayama, 1966; Irukayama et al., 1972).

1974/1990 – Bonifica della baia di Minamata mediante la rimozione di 1 milione m<sup>3</sup> mediamente contaminati (300 mg/kg) da 151 ha con il dragaggio a umido.

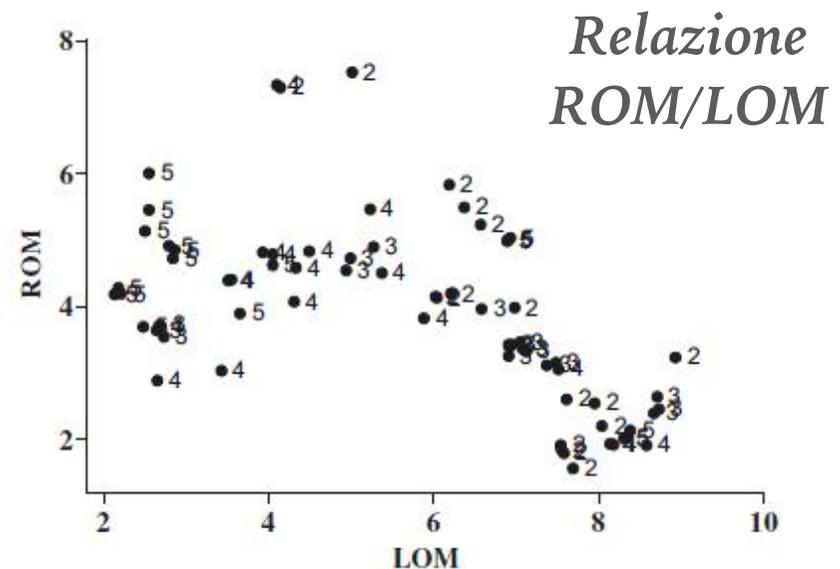
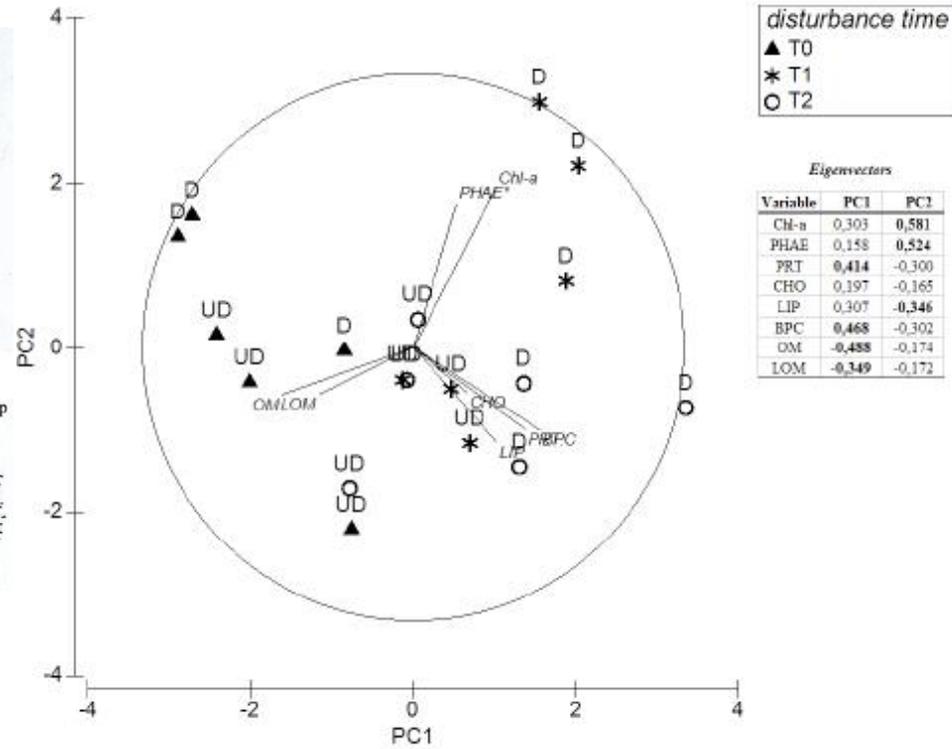
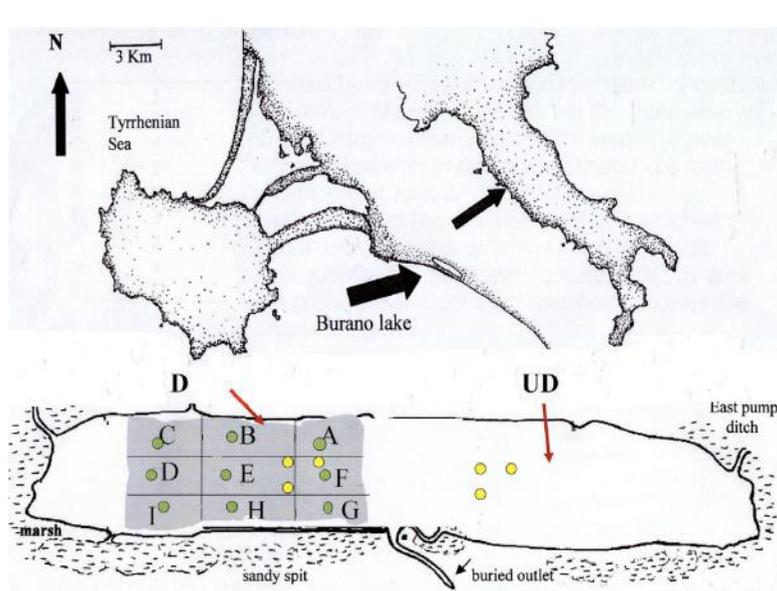
Altri 58 ha altamente contaminati furono interrati in situ (sediment burial).

All'inizio delle operazioni, nel 1975 i livelli di MeHg nei sedimenti del mare Yatsushiro, fuori della baia di Minamata erano <1 mg/kg p.s. (Kudo et al., 1980).

Tra il 1975 - 1978, all'inizio della bonifica, 17 t di mercurio raggiunsero il mare Yatsushiro, contro le 9 t degli anni successivi 1950÷1975.

Secondo una ricerca di Rajar et al. (2004), nel mare Yatsushiro vi sono 31 t di mercurio (nei sedimenti), contro le 1,8 t rimaste nei sedimenti della baia di Minamata (prima della bonifica: 150 t), il 13% del mercurio rimosso con *sediment dredging* è stato trasferito in mare dall'operazione di bonifica.

# Risospensione volontaria dei sedimenti in aree lagunari



Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems (2011) 402, 08  
 © ONEMA, 2011  
 DOI: 10.1051/kmae/2011058

<http://www.kmae-journal.org>

Effects of artificial disturbance on quantity and biochemical composition of organic matter in sediments of a coastal lagoon

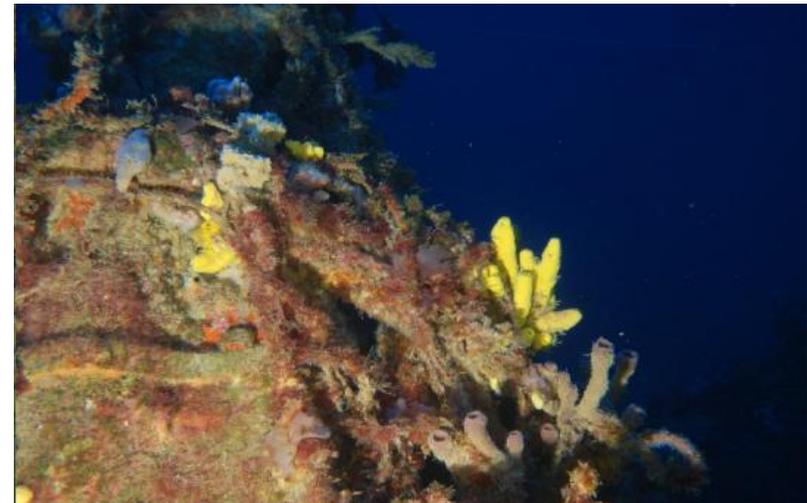
M. Lenzi<sup>(1)</sup>, M. Renzi<sup>(2)</sup>

# RELITTI E MATERIALE SOMMERSO

- Contaminazione dovuta a relitti e detriti (rifiuti) abbandonati



*Ma anche hot-spot di biodiversità*



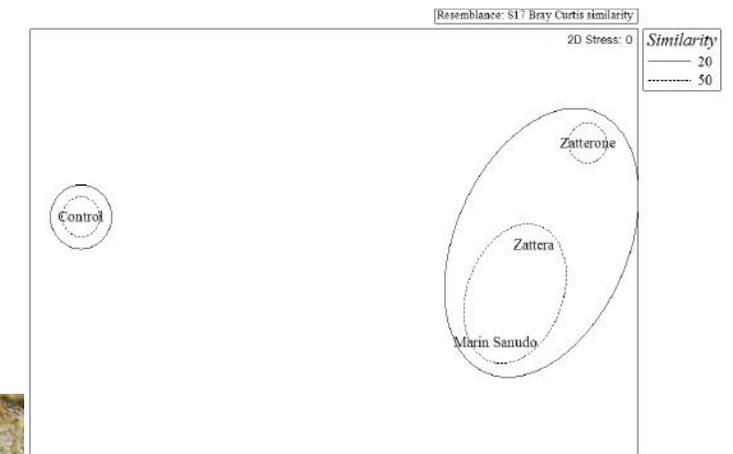
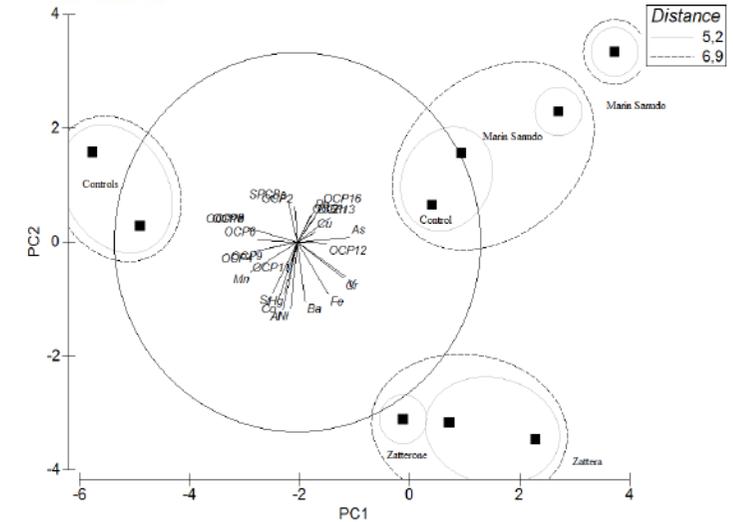
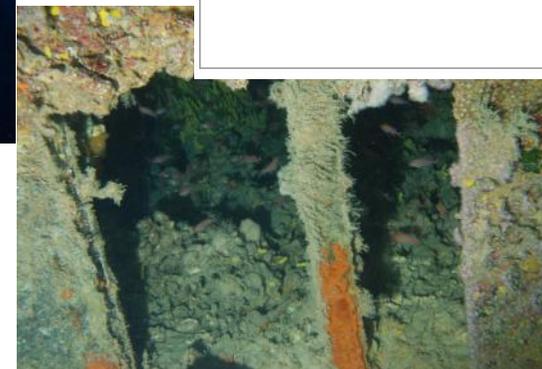
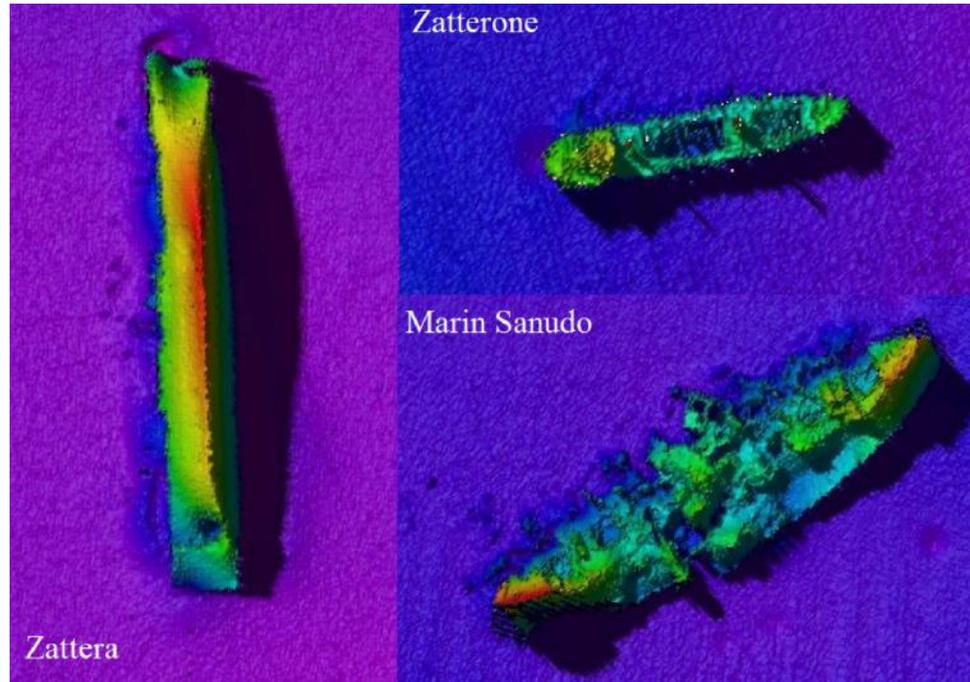
Are shipwrecks a real hazard for the ecosystem in the Mediterranean Sea?

Monia Renzi<sup>a</sup>, Teresa Romeo<sup>b</sup>, Cristiana Guerranti<sup>2,a</sup>, Guido Perra<sup>c</sup>, Simonepietro Canese<sup>d</sup>, Pierpaolo Consoli<sup>b</sup>, Silvano E. Focardi<sup>c</sup>, Claudio Berti<sup>c</sup>, Mario Sprovieri<sup>f</sup>, Serena Gherardi<sup>f</sup>, Daniela Salvagio<sup>f</sup>, Luigi Giaramita<sup>f</sup>, Valentina Esposito<sup>b,h</sup>, Pietro Battaglia<sup>b</sup>, Salvatore Giacobbe<sup>g</sup>, Franco Andaloro<sup>d</sup>

# IMPATTI MULTIPLI E MISCELE: IL CASO DEI RELITTI

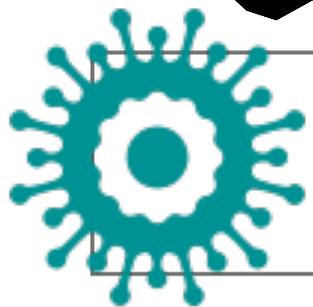
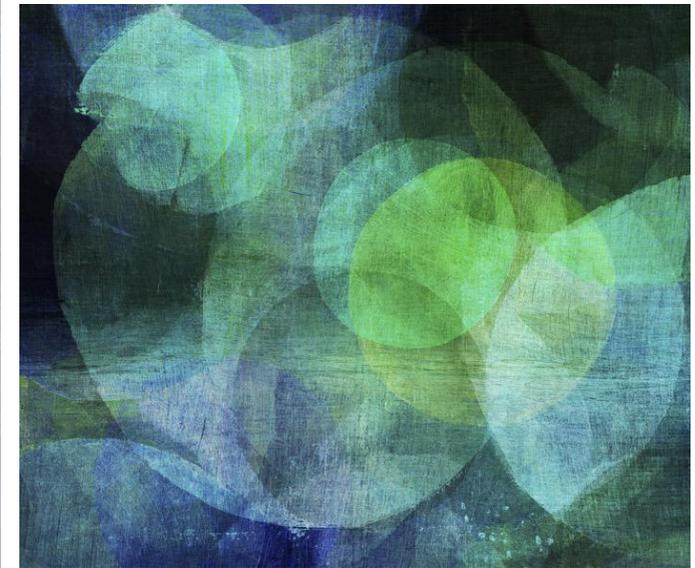
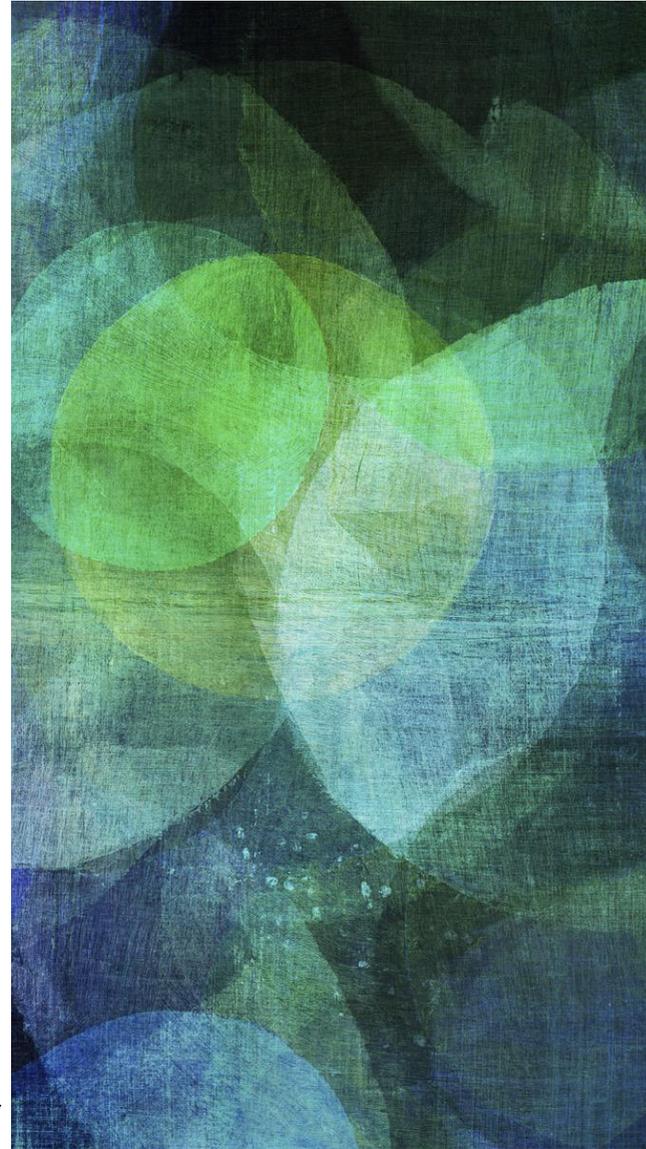
Are shipwrecks a real hazard for the ecosystem in the Mediterranean Sea?

Monia Renzi<sup>a</sup>, Teresa Romeo<sup>b</sup>, Cristiana Gueranti<sup>a,b</sup>, Guido Perna<sup>c</sup>, Simonepietro Canese<sup>d</sup>, Pierpaolo Consoli<sup>b</sup>, Silvano E. Focardi<sup>e</sup>, Claudio Berti<sup>e</sup>, Mario Sprovieri<sup>f</sup>, Serena Gherardi<sup>f</sup>, Daniela Salvagio<sup>g</sup>, Luigi Giaramita<sup>h</sup>, Valentina Esposito<sup>h,i</sup>, Pietro Battaglia<sup>h</sup>, Salvatore Giacobbe<sup>g</sup>, Franco Andaloro<sup>g</sup>



# IL DISASTRO DELLA COSTA CONCORDIA





**DOMANDE??**