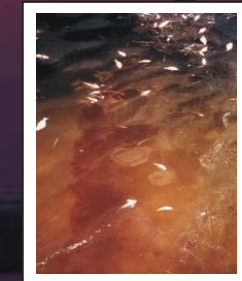
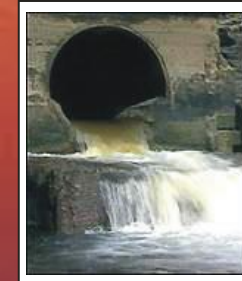



CONTAMINAZIONE IN AMBIENTE MARINO COSTIERO

I SEDIMENTI QUALE
MEZZO DI MONITORAGGIO
AMBIENTALE

Parte I



Perché i sedimenti?

- 
- ☺ **Costituiscono l'habitat essenziale per molti degli organismi acquatici**
 - ☹ Sono **“reservoir”** per i contaminanti introdotti a seguito delle innumerevoli attività antropiche
 - ⌚ **Hanno la capacità di registrare le variazioni temporali degli apporti dei contaminanti in un determinata area (“effetto memoria”)**
 - ☠ Sono potenziali **sorgenti secondarie** di contaminanti in ambiente acquatico che rappresentano un pericolo per la vita acquatica in relazione alla loro potenziale tossicità
 - 💣 Sono un **“problema di gestione ambientale”** quando contaminati

Contaminazione (Contamination*)

La presenza di elevate concentrazioni di sostanze nell'acqua, nei sedimenti e negli organismi.

Inquinamento (Pollution*):

L'introduzione ad opera dell'uomo, diretta o indiretta, di sostanze o energia nell'ambiente marino (inclusi gli ambienti di estuario) con il risultato di provocare effetti deleteri quali danni alle risorse vitali (flora e fauna), pericolo per la salute dell'uomo, ostacolo alle attività marine (pesca, acquacoltura, miticoltura), diminuzione della qualità delle acque e degrado ambientale.

*definizioni da GESAMP (United Nations Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) e ICES (International Commission for Exploration of the Sea)

L'inquinamento implica contaminazione ma l'inverso non è necessariamente vero!

Pollution/Contamination Comes from Point and Non-point Sources

Industries: NO_x, toxic chemicals and heavy metals in effluents flow into bays and estuaries.

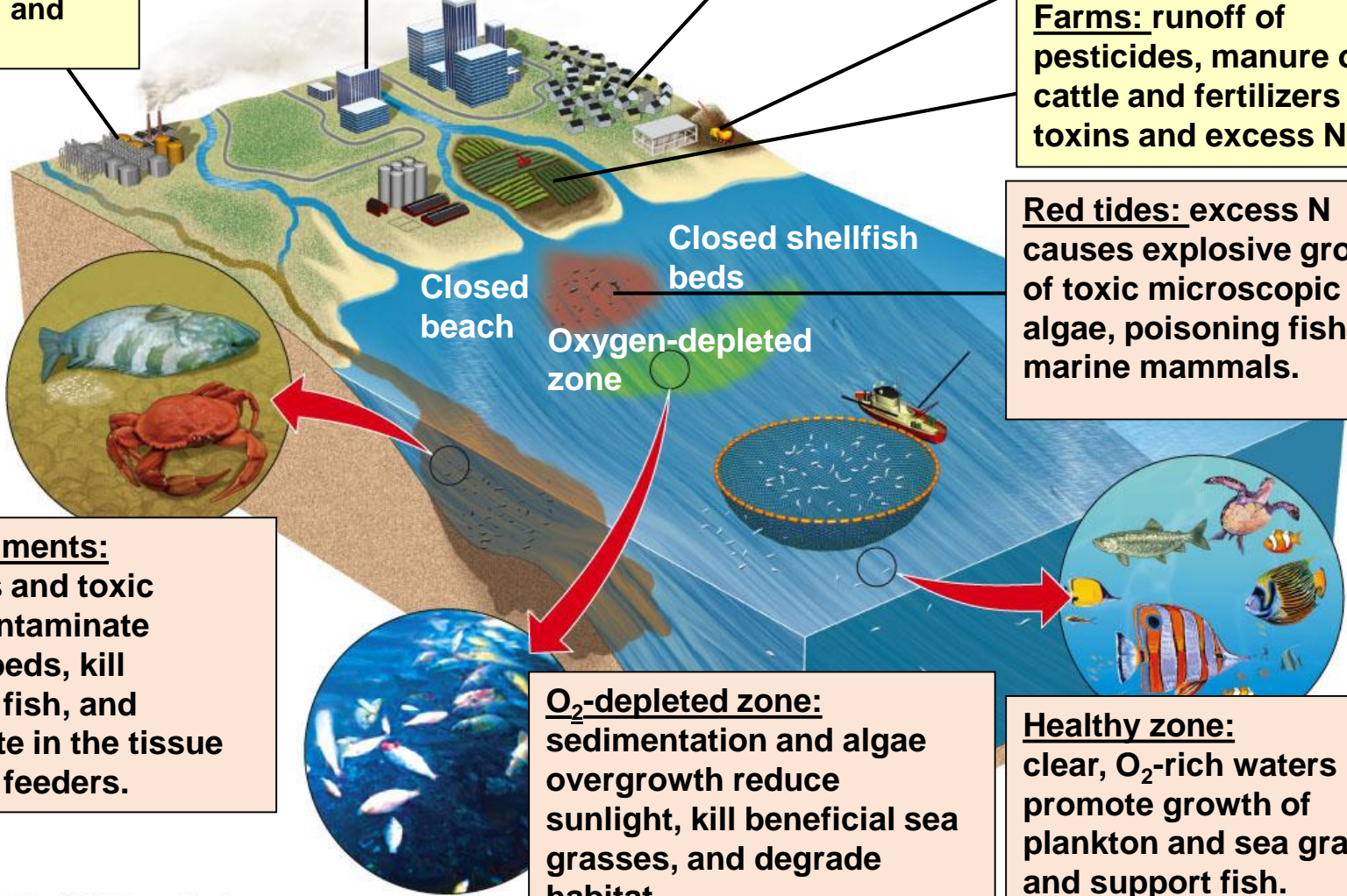
Cities: toxic metals and oil from streets polluted waters; sewage (N and P).

Septic tanks: bacteria and viruses from sewers contaminate shellfish and beaches; runoff of fertilizer from lawns (N and P).

Construction sites: soil/sediments washed into waterways increase turbidity

Farms: runoff of pesticides, manure of cattle and fertilizers add toxins and excess N and P.

Red tides: excess N causes explosive growth of toxic microscopic algae, poisoning fish and marine mammals.

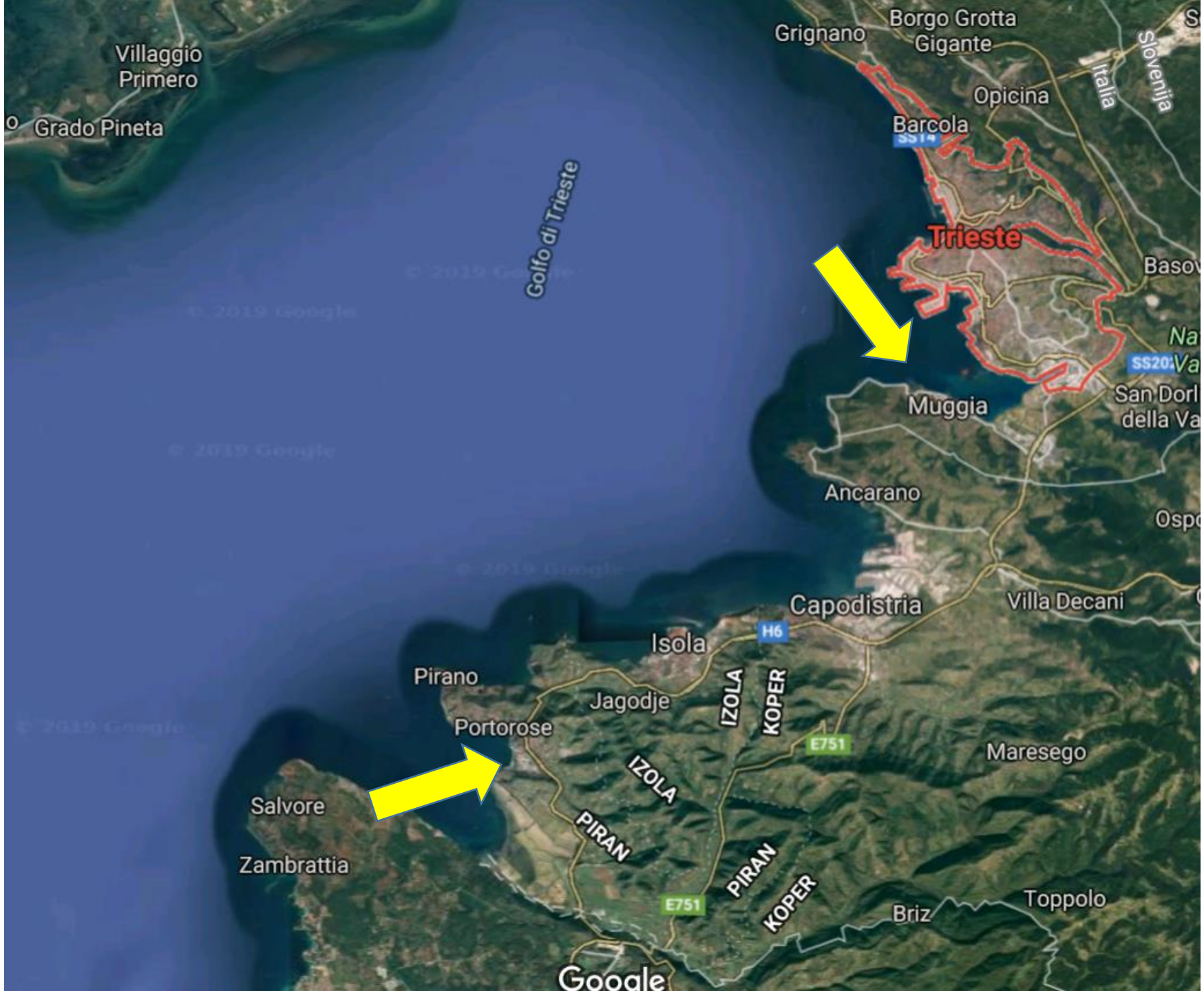


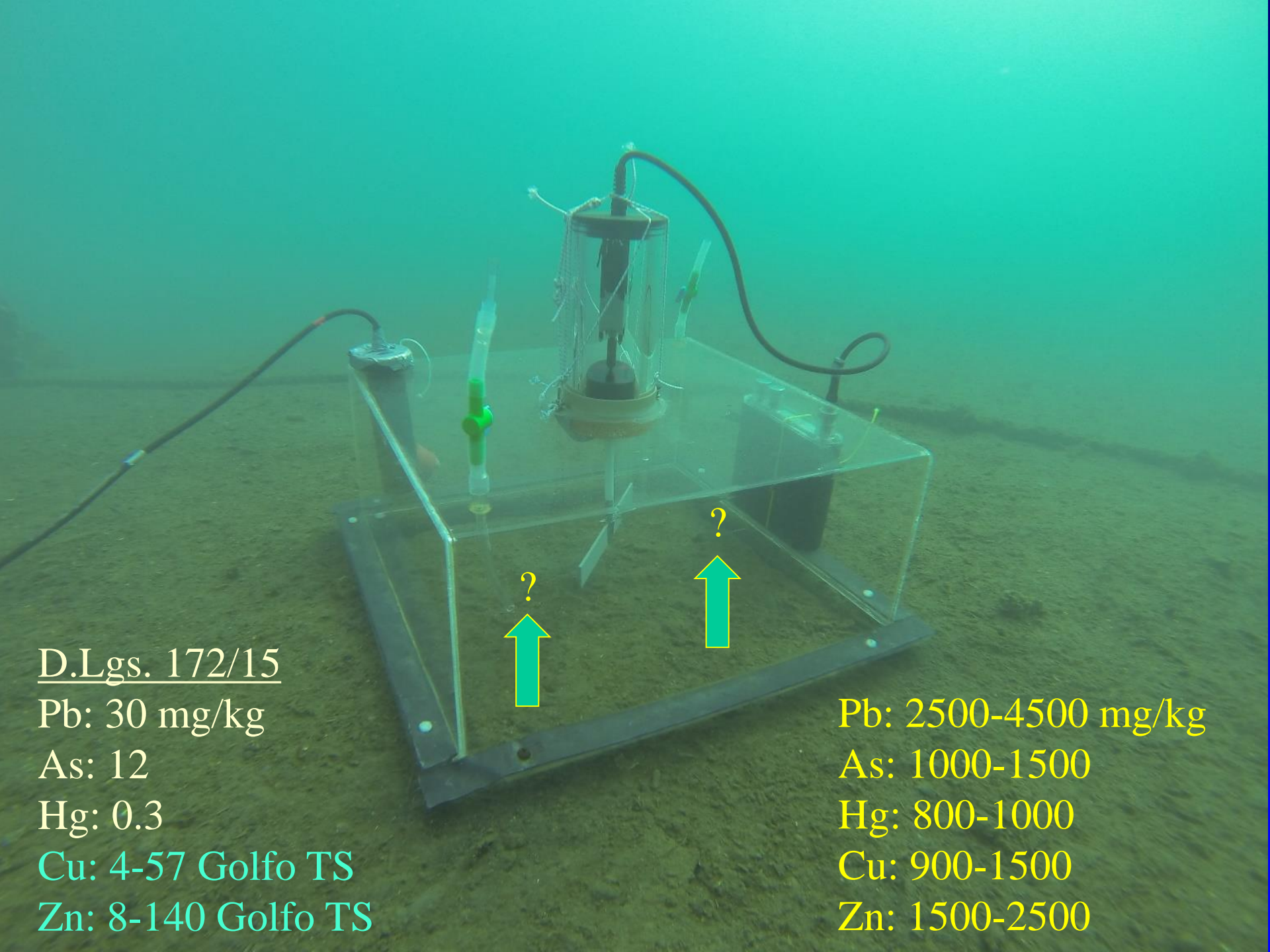
Toxic sediments: chemicals and toxic metals contaminate shellfish beds, kill spawning fish, and accumulate in the tissue of bottom feeders.

O₂-depleted zone: sedimentation and algae overgrowth reduce sunlight, kill beneficial sea grasses, and degrade habitat.

Healthy zone: clear, O₂-rich waters promote growth of plankton and sea grasses, and support fish.







D.Lgs. 172/15

Pb: 30 mg/kg

As: 12

Hg: 0.3

Cu: 4-57 Golfo TS

Zn: 8-140 Golfo TS

Pb: 2500-4500 mg/kg

As: 1000-1500

Hg: 800-1000

Cu: 900-1500

Zn: 1500-2500



D.Lgs. 172/15

Pb: 30 mg/kg

As: 12

Hg: 0.3

Cu: 4-57 Golfo TS

Zn: 8-140 Golfo TS

Pb: 23-25 mg/kg

As: 18-21

Hg: 0.02-0.06

Cu: 200-240

Zn: 150-160

“Baseline” o “background naturale”

E' necessario definire un valore di riferimento, un valore di concentrazione del contaminante nell'ambiente marino corrispondente al periodo precedente agli *input antropogenici*

Esiste un certo numero di opzioni disponibili riguardo la scelta della baseline per i contaminanti nei **sedimenti**.

E' più difficile la determinazione nelle **acque marine superficiali** e nella **componente biologica** (→ input atmosferici).

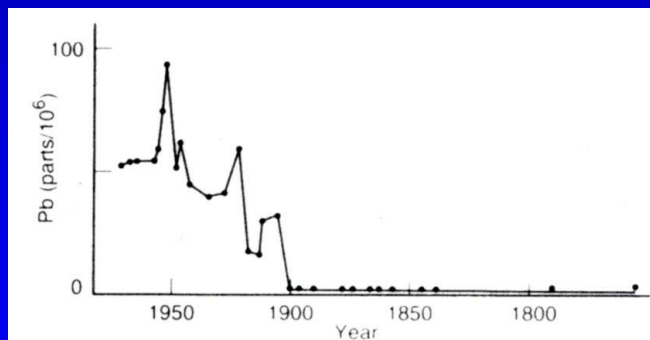


Fig 2 Lead contamination history of sediments in the Bristol Channel. Based on sediment core dated using ^{210}Pb chronology, with natural lead levels subtracted. (Source: Hamilton and Clifton, 1979.)

N.B! per alcuni composti organo sintetici (es.PCB) e radionuclidi artificiali il background naturale (baseline) è zero.

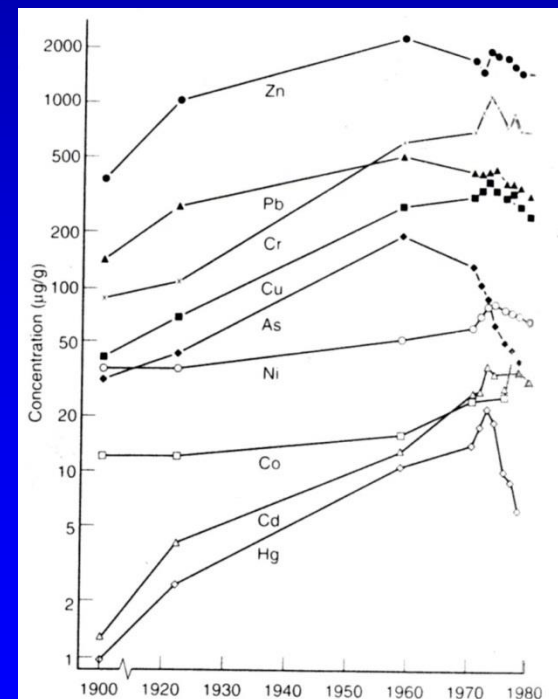


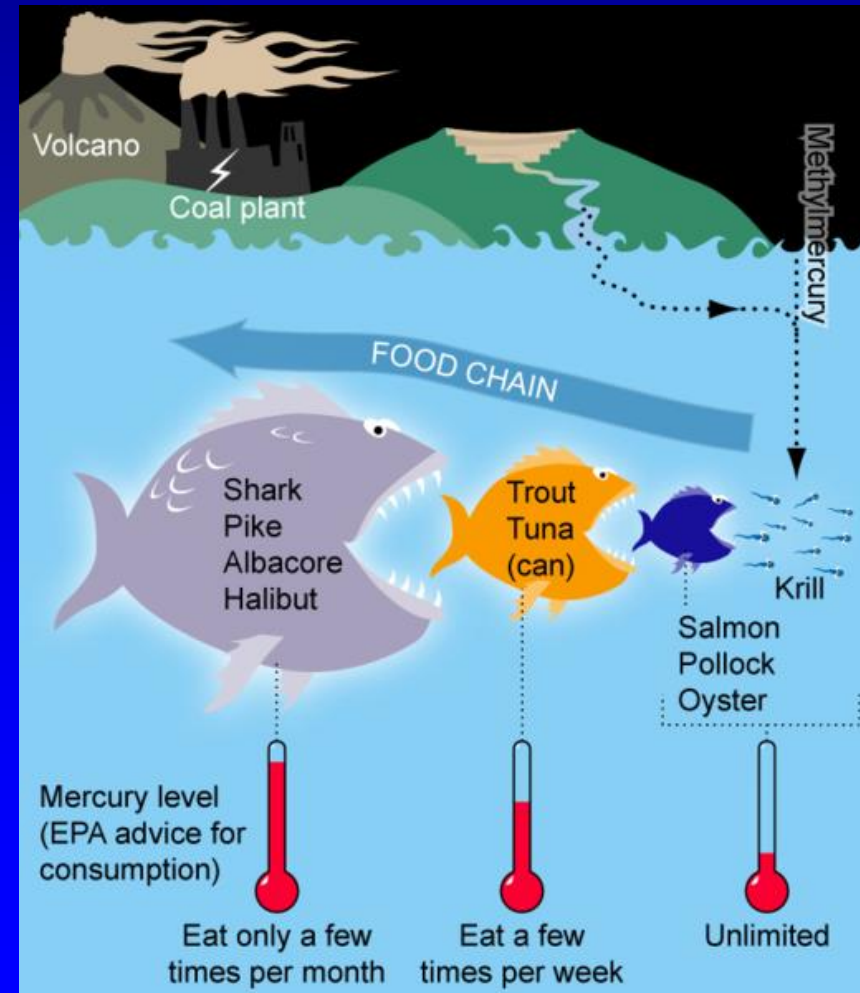
Fig 1 Metal contamination history of the River Rhine, based on analyses of sediments collected by Netherlands Institute for Soil Fertility. (Source: Salomons and de Groot, 1978.)

Bioaccumulazione e biomagnificazione

Gli organismi marini tendono a concentrare i contaminanti nei loro tessuti attraverso un processo chiamato **bioaccumulazione** che dipende da:

- la natura chimica dei contaminanti
- il tipo di organismo
- lo stato fisiologico dell'organismo
- la temperatura e la salinità dell'acqua

Se la bioaccumulazione procede lungo la catena alimentare, durante il passaggio da anello ad anello, la concentrazione di contaminante aumenta (**biomagnificazione**)



SORGENTI DI CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO

Fiumi

- apporti al mare sia in forma disciolta e particolata
- l'equilibrio tra fase disciolta e solida può variare al momento del mescolamento fra acque dolci e salate, caratteristica degli estuari o di foci fluviali (assorbimento, precipitazione, rilascio).

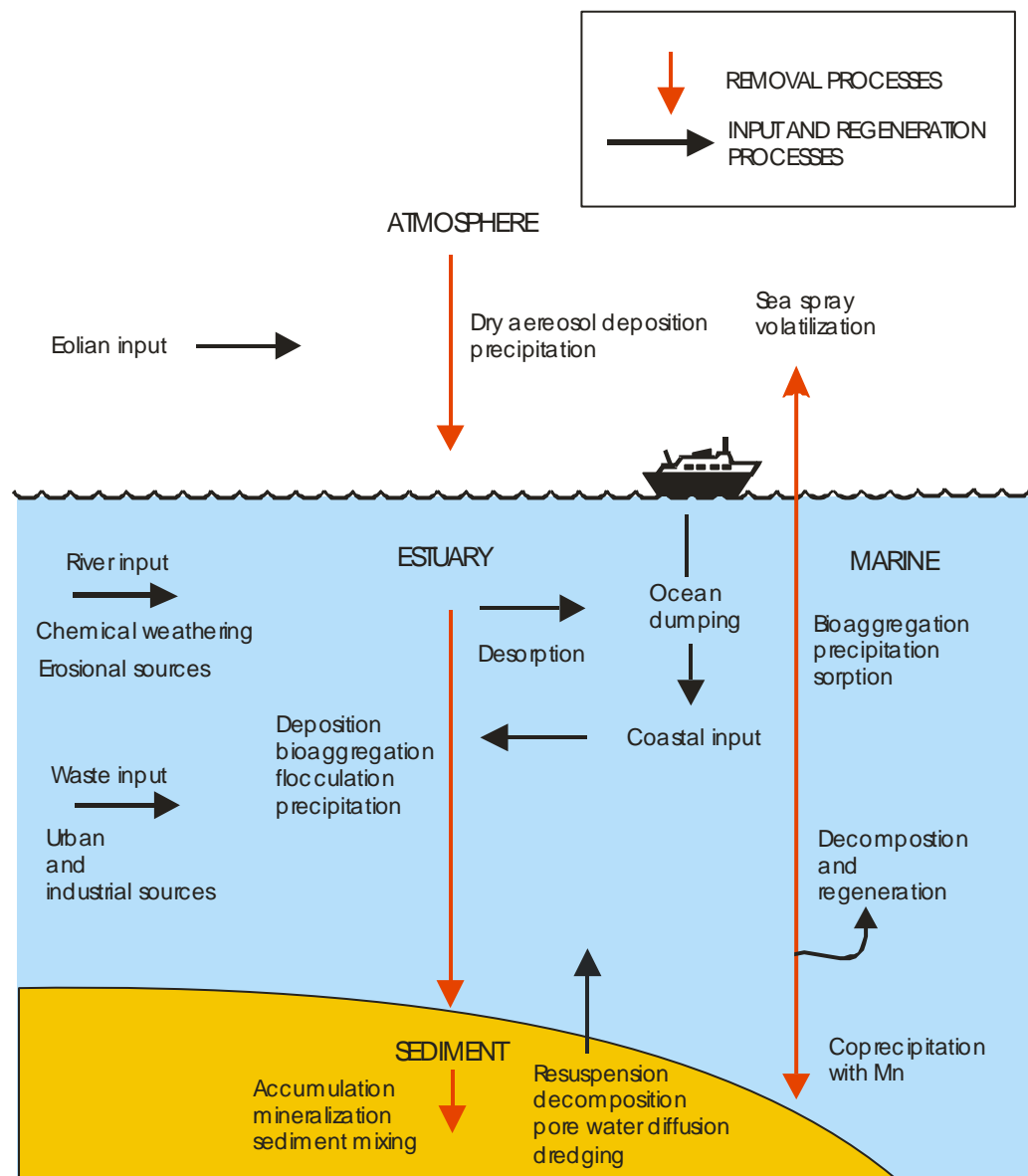
Atmosfera: gli input atmosferici possono "bypassare" i complessi processi di rimozione che avvengono negli estuari o nelle foci fluviali in genere, e raggiungere direttamente il mare aperto e le acque oceaniche (deposizione secca o umida).

Scarichi industriali (industrial wastes)

Reflui urbani (sewage sludge)

Sversamenti di fanghi di risulta (dumping)

Sversamento di materiale dragato dalle aree portuali o da canali (dredging spoil)



Schematic view of biogeochemical processes in marine and estuarine environments (from Olsen et al., 1982)

CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO

- **Particelle inorganiche detritiche**
- **Nutrienti e sostanza organica**
- **Microorganismi**
- **Radionuclidi**
- **Metalli pesanti**
- **Composti organici e altre sostanze artificiali (PCBs, TBT, PAHs...)**

1) Particelle inorganiche detritiche

Deforestazione e/o attività agricole → erosione dei suoli

Attività di dragaggio

Ceneri da impianti smaltimento rifiuti

2) Nutrienti e sostanza organica

Scarichi fognari e fertilizzanti → incremento di azoto (N) e fosforo (P) nelle acque costiere
→ innalzamento produttività algale e/o modificazione composizione della comunità fitoplanctonica.

N → fertilizzanti e combustibili fossili (N organico → NO_2 → deposizione con le piogge).

P → fertilizzante (fosforiti marine) e detersivi

Acquacoltura → proliferazione delle alghe sulla superficie del mare → diminuzione dell'ossigeno disponibile per la vita (ipossie e anossie).

CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO

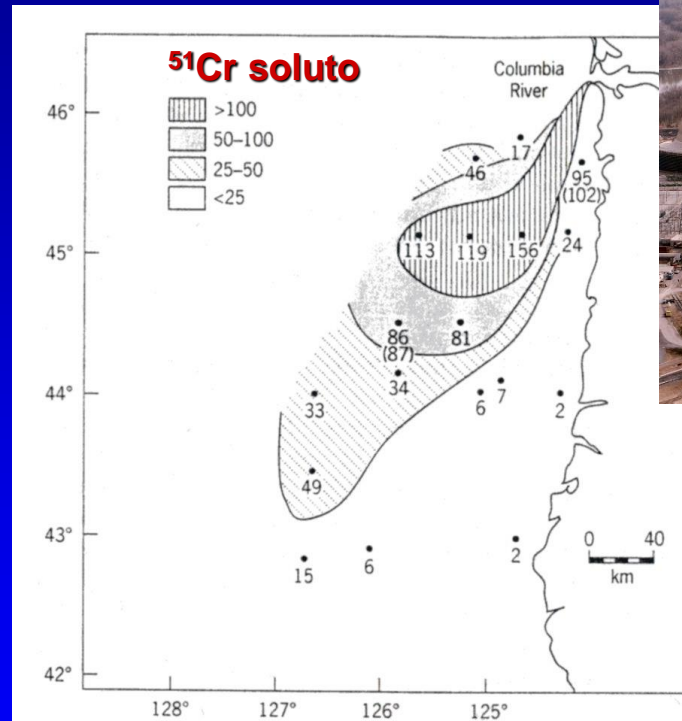
4) Radionuclidi

Plutonio ($^{239-240}\text{Pu}$), Cesio (^{137}Cs), Stronzio (^{90}Sr), Carbonio (^{14}C), Trizio (^3H), Americio (^{241}Am), Rutenio (^{106}Ru).

Esiste una **radioattività naturale** che è stata incrementata progressivamente da quella “prodotta” dall’uomo cioè legata all’**attività nucleare*** ed ai numerosi incidenti succedutisi attraverso il **fall-out atmosferico** ed il dilavamento delle acque superficiali e quindi di falda oltre allo sversamento in mare di materiale radioattivo.

*

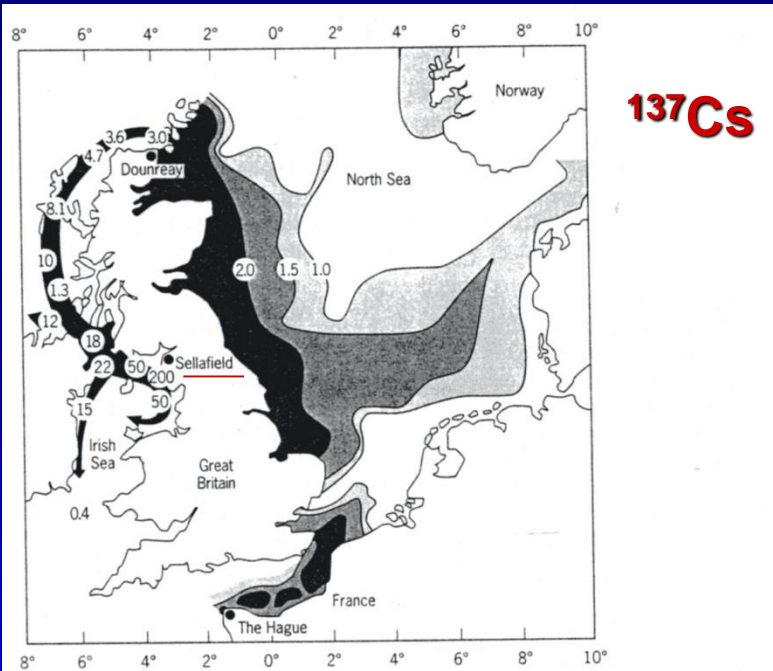
- **sottomarini nucleari affondati**
- **esplosioni di depositi di scorie radioattive**
- **Three Miles Island (USA): reattore (1979)**
- **Savannah river (USA): reattore (anni '80)**
- **Chernobyl (UKR): reattore (1986)**
- **Fukushima (JPN): reattore (2011)**



**^{65}Zn , ^{60}Co
particolato**

FIGURE 30.7. The Columbia River plume as defined by the specific activity of ^{51}Cr (dpm/100 L) of surface seawater. Numbers in parentheses are the results from duplicates. Source: From C. Osterberg, N. Cutshall, and J. Cronin, reprinted with permission from *Science*, vol. 150, p. 1586, copyright © 1965 by the American Association for the Advancement of Science, Washington, DC.

CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO



^{137}Cs

I Radionuclidi come “traccianti artificiali”

Caso studio: Sellafield (Mar d'Irlanda)

centrale nucleare ed impianto di riconversione

Sversamento a mare di radionuclidi in fase disciolta (^{137}Cs , ^{134}Cs e ^{90}Sr) ed associata al particolato in sospensione (Pu, Am e Ru)

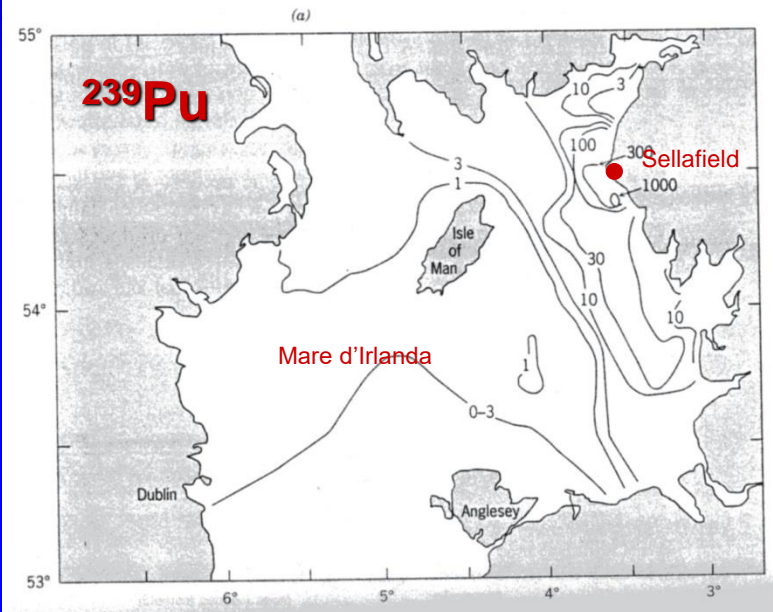
bioaccumulo
nella catena trofica

deposizione costiera

risospensione

accumulo negli estuari

atmosfera



^{239}Pu

CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO

5) Metalli pesanti

Introdotti in ambiente marino non sono soggetti a degradazione sebbene possano essere rimossi per seppellimento.

metalli in tracce ⇒ **metalli pesanti** con **peso atomico superiore a 20**.

Molti di questi metalli sono tossici a concentrazioni molto basse.

I metalli tossici il cui ciclo biogeochimico è stato influenzato dalle attività umane sono:

Ag, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni, Sb, Se, V e Zn.

Alcuni, come Zn, sono anche dei micronutrienti se presenti in piccole concentrazioni.

La **tossicità** è dipendente da un **livello soglia** ma anche da numerosi **fattori ambientali** oltre alla **speciazione** (la forma chimica con cui il metallo è presente nell'ambiente, es, forme metilate CH₃-metallo).

I metalli pesanti nei sedimenti marini

I metalli pesanti sono naturalmente presenti nei sedimenti marini come costituenti della **struttura cristallina dei silicati (componente litogenica)**

Table 1. Abundance and location of metals in primary and secondary minerals.

	Metal		Abundance		Predominant grain size
	X%	0.X%	0.0X%	0.00X% or less	
Mineral quartz	Si	-	-	-	Sand/silt
Plagioclase feldspar	Na, Ca, Al, Si	-	-	V, Zn, Ni, Pb, Cu	Sand/silt/clay*
Potash feldspar	K, Si, Al	-	-	V, Zn, Ni, Pb, Cu	Sand/silt/clay*
Muscovite	K, Si, Al	Li	Cr, Mn, V, Cs	Zn, Cu, Sc	Silt/clay
Biotite	Si, Al, Fe, Mg	Mn	Zn, V, Cr, Li, Ni, Sc	Cu, Pb, Co	Silt/clay
Pyroxenes	Si, Al, Ca, Fe, Mg	K, Mn	Cr, V, Ni	Cu, Co, Zn, Li, Sc	Sand/silt/clay*
Amphiboles	Si, Al, Ca, Fe	K, Mn	Zn, Cr, V	Cu, Co, Pb, Sc	Sand/silt/clay*
Clay minerals:				Co, Ni	Clay
Illite	K, Al, Si	Na, Fe, Mg	Zn, Cu, Pb, Cr, Li, V		
Chlorite	Si, Al, Fe, Mg	Mn	Zn, V, Cr, Li, Ni	Cu, Pb, Co	Silt/clay
Fe Oxides	Fe	Mn	Zn, Cu, Pb	Cr, V	Sand/silt/clay
Sulphide**	Fe, Zn, Cu, Pb	Co, Ni	-	-	Clay
Inclusions in Al-silicates					
Chromite	Cr	-	V	-	Silt/clay
Magnetite	Fe, Cr	Mn, V	Zn, Cu, Ni	Co, Pb	Sand/silt

*Abundantly present in clay-size fraction of sediments derived from glacial erosion of igneous rocks.

**Fine-grained discrete Zn, Cu, Pb sulphide particles or as inclusions can account for all the Zn, Cu, Pb concentrations in some sediments.

I metalli pesanti nei sedimenti marini: componente litogenica e non litogenica

Metalli in tracce associati alle
particelle di sedimento

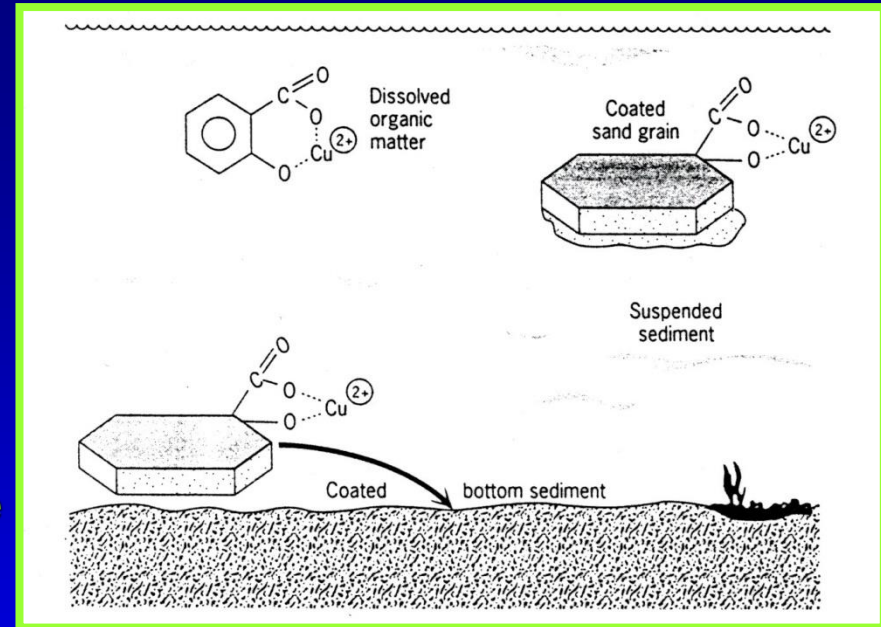


frazione residuale

- reticolo cristallino
dei minerali

frazione labile

- composti instabili
termodinamicamente



In quantità ridotte, i metalli pesanti sono presenti nella frazione labile cioè associati agli **ossidi** ed **idrossidi** di **Fe** e **Mn** ed alla **sostanza organica** che funge da “agente complessante”.

I **minerali argillosi** hanno un elevato potere assorbente nei confronti dei metalli in soluzione (“sistemazione reattiva”).

I metalli non sono fissati permanente al sedimento ma possono essere riciclati sia all'interno della sequenza sedimentaria sia, di nuovo, nell'acqua, spesso in conseguenza delle reazioni che avvengono al lato della mineralizzazione della sostanza organica presente nel sistema acquatico

CONTAMINANTI IN AMBIENTE MARINO

6) Altre sostanze artificiali

PCBs (bifenilpoliclorurati)

- molecole organiche sintetiche (2 anelli di benzene con atomi di Cl)
- utilizzati nella fabbricazione di materiale elettrico, vernici, plastiche ed adesivi.
- introdotti nelle acque marine come componenti di scarichi industriali
- tempo di residenza nell'acqua ridotto: sequestrati dai sedimenti.
- solubili in grassi: prontamente assorbiti dai tessuti organici
- considerati cancerogeni ⇒ utilizzo è stato molto limitato o proibito negli ultimi anni
- i sedimenti di molte aree portuali sono altamente contaminati in PCB

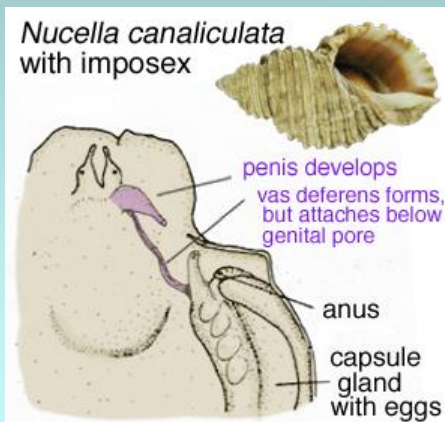
PAHs (IPA, idrocarburi policiclici aromatici)

- componenti naturali del petrolio
- concentrazione "naturale" incrementata (olio, combustibili fossili, catrami)
- altamente cancerogeni, liposolubili, bioaccumulabili.

Organo Tin Compounds - OTC

Toxicity

- The inorganic tin (Sn) form is not toxic!
- **Maximum toxicity for series $R_nSnX_{(4-n)}$ with 3 “substitutions”!**
- 1-2 ng l⁻¹ of TBT (TriButylTin) in water determines chronic poisoning and severe in algae, zooplankton, mussels, larvae of fish
- 0.04-16 µg l⁻¹ TBT lethal concentrations in water (*World Health Organization*)!



Effects of TBT

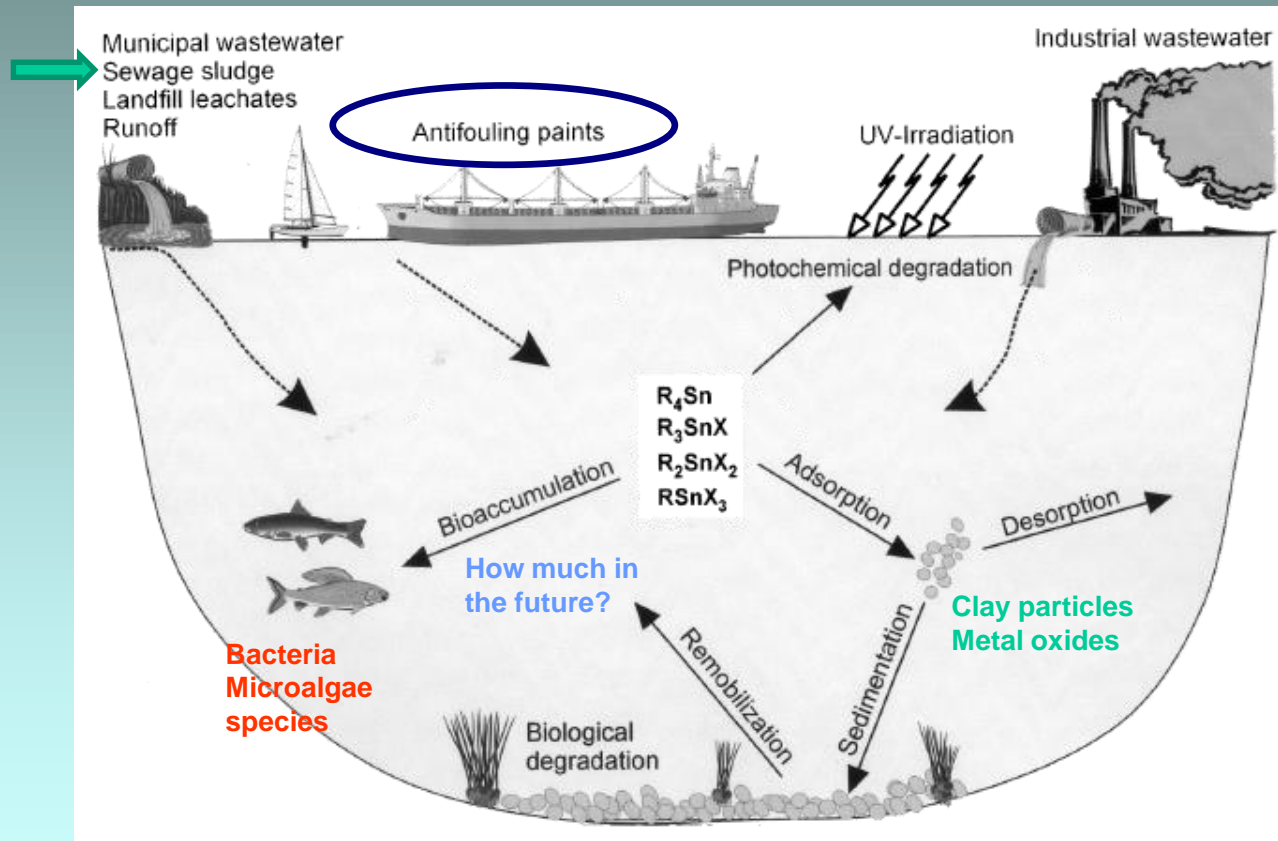
It causes severe anomalies in marine fauna:

- sexual modifications in gastropods (imposex),
- in shells of oysters,
- immunologic disfunction in fish.



OTC in the marine environment

TBT ARE MOSTLY USED AS BIOCIDES IN MARINE ANTIFOULING PAINTS FOR ALMOST 30 YEARS ON SMALL CRAFTS, SUCH AS YACHTS AND FISHING BOAT PRIOR TO REGULATION

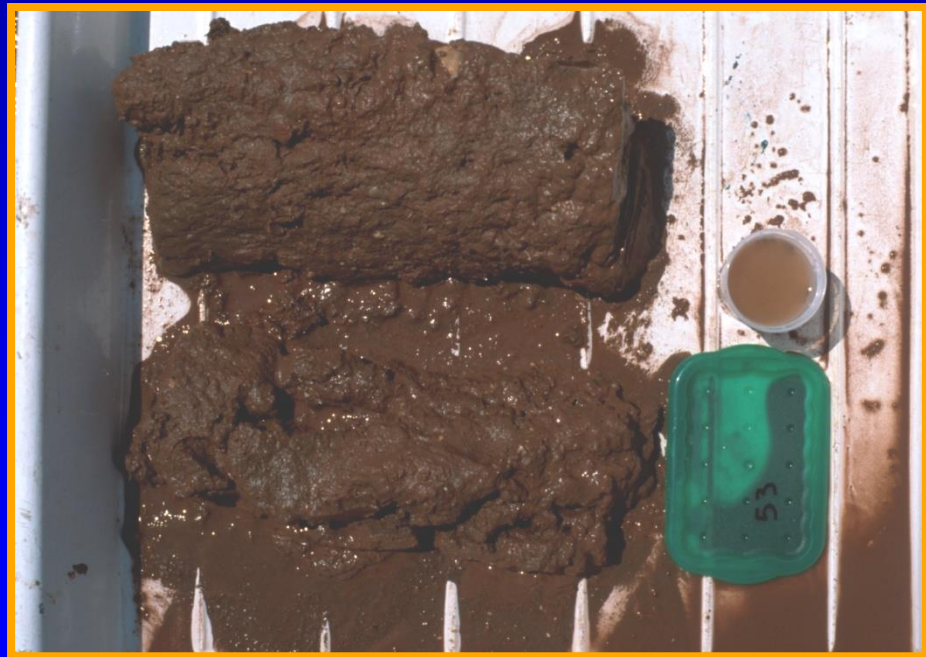


Contaminazione da metalli pesanti nei sedimenti marino costieri

- Agiscono da trappole per i microinquinanti
- Registrano le modificazioni antropiche

Problematiche

- 1) Scelta della metodologia analitica
- 2) Discriminazione fra tenori naturali e prodotti da episodi di contaminazione



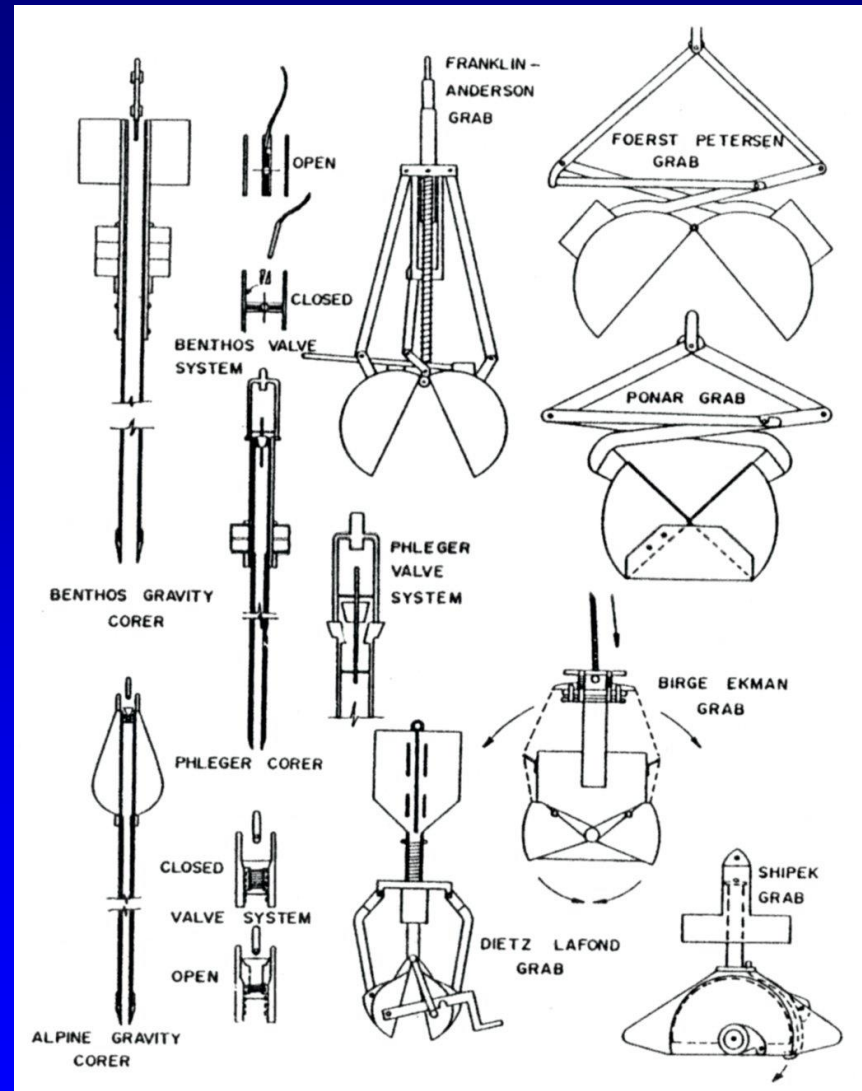
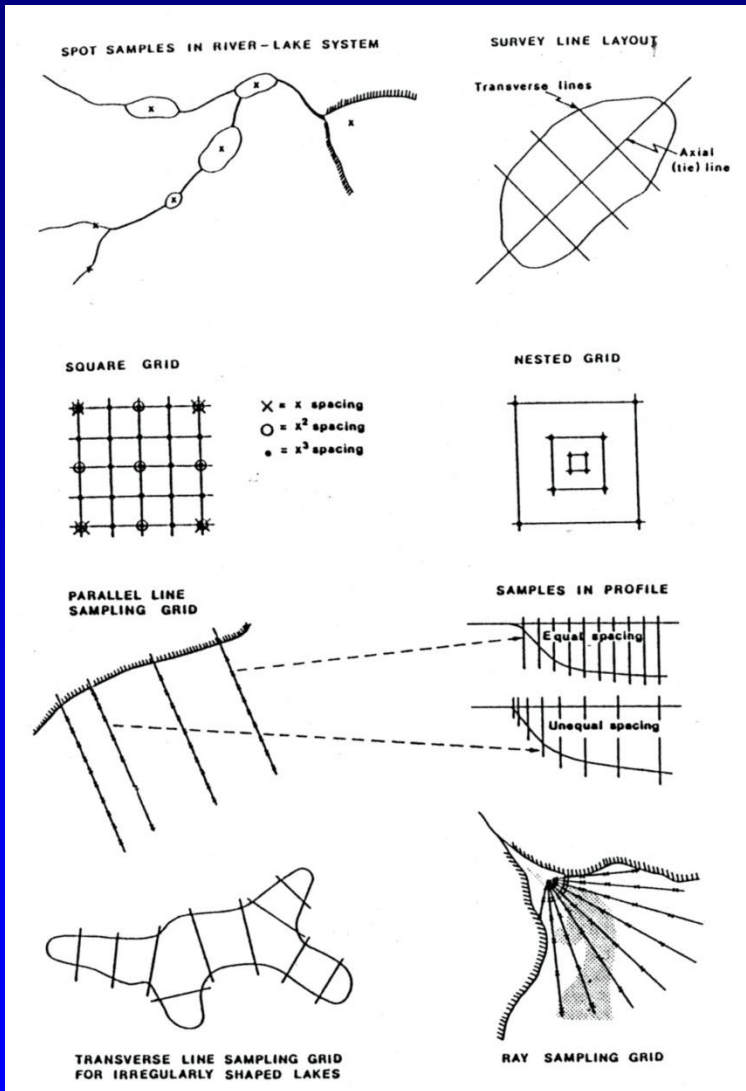
"Fanghi rossi" al largo del Lido di Venezia

Monitoraggio qualità dei sedimenti: esempio di protocollo operativo

- ✓ **Caratterizzazione preliminare dell'area**
- ✓ **Campionamento**
- ✓ **Scelta della metodologia analitica**

- ✓ **Discriminazione tra concentrazioni naturali dei metalli pesanti (*background*) e tenori prodotti da input antropogenici.**
- ✓ **Normalizzazione dei dati per correggere *l'effetto granulometria*.**
- ✓ **Quantificazione del livello di contaminazione.**

Tecniche di campionamento



Esempi di griglie di campionamento

Alcune tipologie di benna e carotiere

Tecniche di campionamento – la benna



Tecniche di campionamento – il carotaggio



CORE LOG		Research Group: University of Ferrara	Laboratory: Sedimentology	Sheet 1 of 1 sheets
1. Project: F-ECTS, field work 1998		6. Core diam. (mm): 100		7. Total core length (cm): 32
2. Core No. or label: VEN 70		8. Total No. of subsamples collected: 7 S, C, M, W+LOI		
3. Location (Coordinates and /or Station): - S.Leonardo -		9. Date of core description: 12/10/1998		
4. Sampling date: 19/08/1998		10. Notes: 2 slides		
5. Sampler type: gravity corer		11. Operator: Stefano Covelli		

DEPTH (cm)	LEGEND	SAMPLE No.	DESCRIPTION	REMARKS
0-10		0-1 V70 1-2 V70 3-4 V70 5-6 V70	0-10 cm: highly bioturbated muddy sand (fine sand) with abundant complete shells or fragments of gastropods (<i>Bitium sp.</i> , <i>Gibbula sp.</i>) and bivalves (<i>Cerastoderma sp.</i>) that are more concentrated between 2 and 6 cm depth.	Sediment at the core top is dark olive grey (5Y 3/2) which fades into a colour intermediate from dark greyish brown (5Y 4/2) to very dark greyish brown (2.5Y 3/2).
10-20		10-11 V70 20-21 V70	Very abundant plant debris (sometimes large wood fragments) between 2 and 8 cm depth mostly concentrated in lenses (2-5.5 cm depth).	
20-30		30-31 V70	Burrowing from the muddy sand layer into the underlying sandy layer (medium sand).	
30-32			10-24 cm: irregular wavy sharp contact with sandy layer. Strong brown mottles.	sandy layer is very dark grey (5Y 3/1) whereas mottles are 7.5YR 4/6.
			24-30 cm: linear sharp contact with silty mud highly characterised by burrowing.	silty mud is dark grey (5Y 4/1)
			30-bottom: medium sand	very dark greyish brown (2.5Y 3/2)



Composizione dei sedimenti costieri

- componente inorganica preponderante, organica minoritaria (< 10% in peso).
- classificazione sulla base della proporzione tra componente fine (silt ed argilla) e grossolana (sabbia), delle caratteristiche chimiche (sedimenti silicei e carbonatici) e/o mineralogiche.

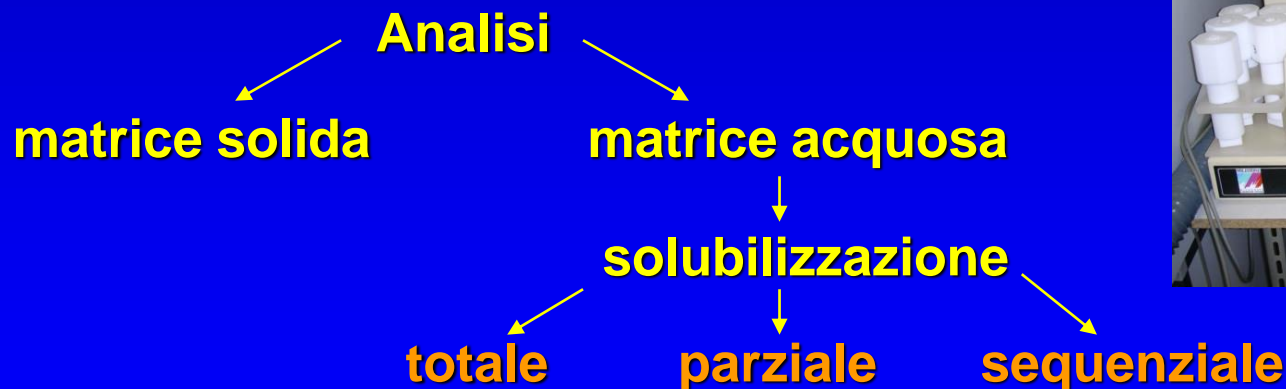


"pelite idrata alla foce del fiume Piave"

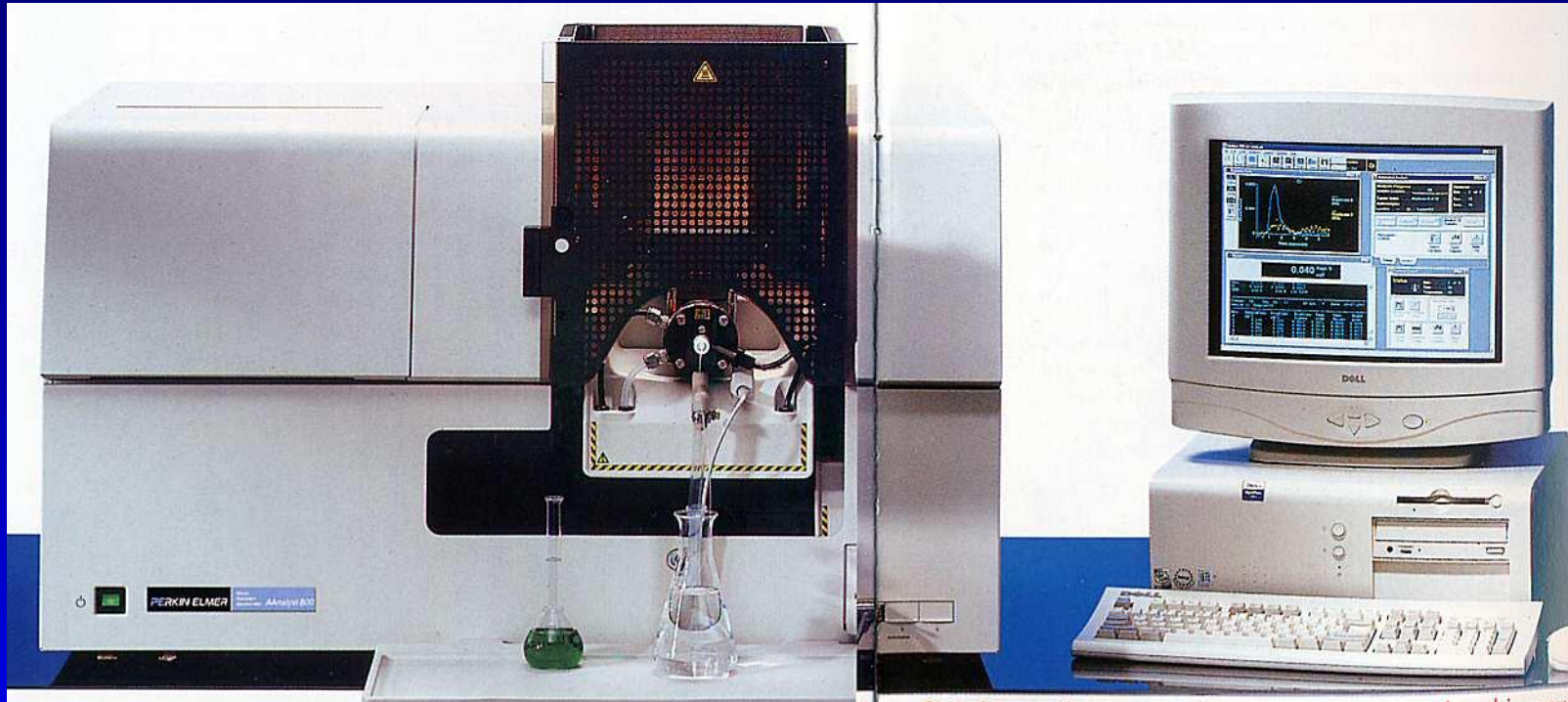
- I sedimenti sabbiosi sono costituiti per la maggior parte da quarzo, carbonati e feldspati.
- Minerali argillosi, sostanza organica e particelle di quarzo, carbonati e feldspati sono le componenti rappresentate nei sedimenti siltoso-argillosi.

Approccio analitico nello studio della contaminazione da metalli pesanti

- Tecnica della **fluorescenza a raggi X (XRF)** anche per i sedimenti così come avviene nell'analisi della composizione geochimica delle rocce
- **Solubilizzazione “per via umida” (attacco acido)** e successiva analisi strumentale con le tecniche della spettrofotometria atomica (AAS, GF-AAS) e, più recentemente, del plasma (ICP-MS, ICP-AES).



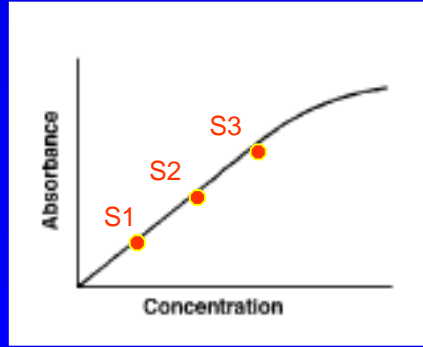
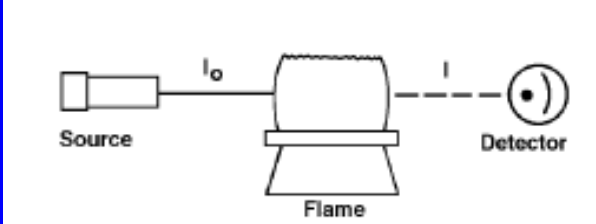
Spettrofotometria ad assorbimento atomico (AAS)



Assorbanza (A) = log (I₀/I)

A = a b c legge di Beer

- a** coefficiente di assorbimento
- b** lunghezza della cella
- c** concentrazione



Solubilizzazione parziale: solo la frazione dell'elemento che sarebbe più facilmente "riciclabile" (*mobile fraction*) in una fase successiva e, eventualmente, assimilabile dalla componente biologica.

Solubilizzazione completa del sedimento (concentrazioni totali).

OPZIONI



Separazione fisica delle frazioni granulometriche più fini del sedimento (es. $<63\mu\text{m}$, $<16\mu\text{m}$, $<2\mu\text{m}$), quali maggiori accumulatrici dei contaminanti, ed analisi dell'elemento ad esse associato.

Estrazione sequenziale in grado di solubilizzare gli elementi associati a ciascuna fase mineralogica.

Perché la solubilizzazione totale?

- ❖ HF e HNO₃ + HCl (es. *Loring & Rantala, 1992*)
- ❖ HF e HNO₃ + HClO₄ (es. *Agemian & Chau, 1975*)

Vantaggi:

- dissolve completamente la struttura di silicati liberando elementi come Fe, Al e Li che possono essere utilizzati come normalizzanti;
- accuratezza attraverso l'analisi di materiale standard certificato (CRMs);
- dati comparabili tra aree diverse;
- facilità nel reperimento di valori di *background* naturale;
- le regolamentazioni internazionali sullo sversamento a mare dei fanghi e sul dragaggio si basano sui tenori totali.