



## Linea 3.8

# Speciazione e flussi di inquinanti

Mauro Frignani

L.G. Bellucci, S. Giuliani, S. Romano, S. Albertazzi,  
G. Capodaglio, R. Piazza, C. Turetta, W. Cairns, R. Zangrando,  
L. Da Ros, N. Nesto, G. Campesan, V. Moschino, M. Mauri, C. Mugnai  
M. L. Diamond, J.K. Sommerfreund, S. Bhavsar, N. Gandhi, S.B. Gewurtz,  
M. Gerino, S. Delmotte

CNR, Istituto di Scienze Marine, Sede di Bologna (I)  
CNR, Istituto per la Dinamica dei Processi Ambientali, Venezia (I)  
Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia (I)  
CNR, Istituto di Scienze Marine, Sede di Venezia (I)  
Department of Geography, Toronto University (CA)  
CNRS/UPS Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes, Toulouse (F)

## **Le richieste del bando**

**La linea 3.8 comprende tutti i principali temi di ricerca legati alla contaminazione della Laguna di Venezia. In particolare, si riteneva importante:**

- 1) valutare la biodisponibilità degli inquinanti presenti nelle acque e nei sedimenti;**
- 2) procedere ad una schematizzazione concettuale della capacità “di filtro” della laguna;**
- 3) capire quali siano i migliori bioindicatori;**
- 4) fornire nuove informazioni sui legami tra concentrazioni nelle acque, speciazione, biodisponibilità ed effetti sulla catena trofica.**
- 5) verificare, all’atto della stesura del rapporto finale, i) la coerenza dei valori di concentrazione massimi, stabiliti dal DM 23.4.1998 per proteggere l’ambiente e ii) lo stato di qualità dell’ambiente lagunare secondo le definizioni della Direttiva Europea sulle Acque e della decisione del Parlamento Europeo riguardante le sostanze prioritarie.**

## **Il programma**

**Sulla base di queste richieste, si è deciso che l'implementazione di modelli ambientali, basati sui concetti di fugacità (contaminanti organici) e equivalenza (metalli antropogenici), costituisca il mezzo per utilizzare nel modo migliore i tutti i dati a disposizione, nuovi e pregressi, fornendo una visione quantitativa dei vari processi e delle loro interrelazioni.**

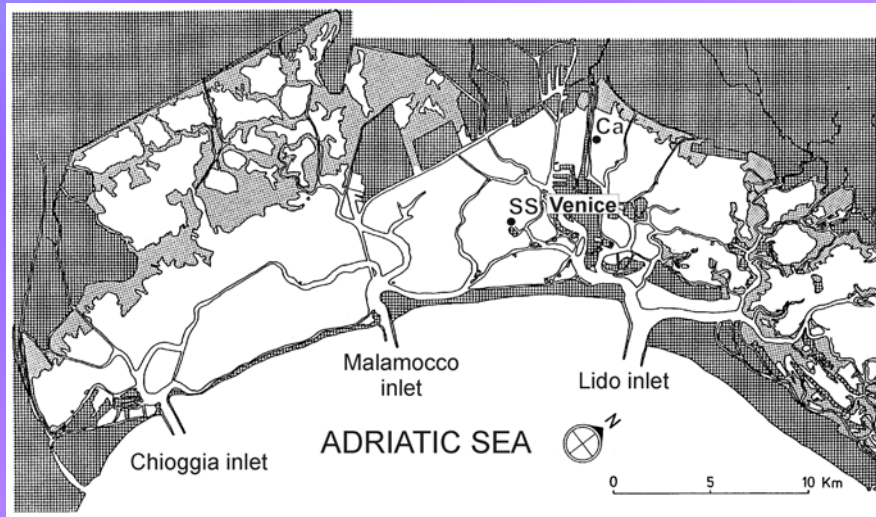
**Questo modello, che potrà essere perfezionato nel tempo, rappresenterà un vero e proprio strumento gestionale al servizio degli amministratori.**

**La linea 3.8 si articola in 6 WP: 1) Scambi acqua/sedimento e speciazione dei principali contaminanti in fase acquosa; 2) Flussi e velocità dei processi; 3) Bioaccumulo e tossicità; 4a) Modelli di speciazione, distribuzione, flussi, bioaccumulo e tossicità; 4b) Modello della distribuzione dei contaminanti nei sedimenti e delle interazioni con le acque sovrastanti; 5) Data base; 6) Gestione dell'informazione e dei rapporti con gli utenti**

## Parte sperimentale: campionamenti

La prima fase del progetto è stata dedicata alla acquisizione di dati ed informazioni pregresse. Avremmo voluto una vera e propria collaborazione con Thetis ed il CVN (specialmente per poter utilizzare il loro modello trofico) che non è stato possibile realizzare.

Dall'aprile 2005 al gennaio-febbraio 2006 sono state eseguite quattro campagne stagionali in due siti dalle diverse caratteristiche (Campalto e Sacca Sessola). Lo scopo era sia di ottenere dati di concentrazione, distribuzione e speciazione di microinquinanti che di quantificare i processi di diffusione molecolare, bioturbazione, risospensione, accumulo di sedimento e interazioni particellato disciolto.



Sono state prelevate carote di sedimento per le analisi del materiale solido e delle acque interstiziali, eseguite filtrazioni di grandi volumi d'acqua per la misura del disequilibrio  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ , sono stati quantificati i processi di bioturbazione analizzando la distribuzione verticale di microfere, ed infine sono state impiegate trappole di sedimento.

## Altre arrività: campionamenti e analisi

### Speciazione e distribuzione di inquinanti

Sono state eseguiti campionamenti ed analisi di acque, materiale particellato sedimenti ed acque interstiziali.

### Bioaccumulo e biomarker

Sempre su scala stagionale sono stati effettuati prelievi di *Mytilus galloprovincialis* (filtratore), *Hediste diversicolor* e *Perinereis cultifera* (detritivori bentonici), *Zoosterisessor ophiocephalus* (necton), seguiti dalle analisi di contaminanti e biomarker. Sono state eseguite anche analisi dei sedimenti e verrà approfondito lo studio dei processi di bioaccumulo tramite esposizione di organismi a specie inorganiche in condizioni controllate.

### Modellistica del sedimento e dei flussi all'interfaccia

Per lo sviluppo di questi modelli risultava essenziale quantificare i processi di bioturbazione e gli scambi diffusivi acqua-sedimento. La relativa importanza dei processi di diffusione è stata stimata attraverso l'uso del Br<sup>-</sup> come tracciante. Il modello sarà utile anche per ricostruire la formazione dei profili di concentrazione-profondità di inquinanti e traccianti radioattivi nel sedimento. Si dovrà studiare come interfacciare questo modello con quello generale della laguna.

### Modelli accoppiati di speciazione-distribuzione-bioaccumulo-tossicità

La parte modellistica si è sviluppata attraverso: 1) compilazione di dati pregressi; 2) sviluppo e codifica del modello e dei suoi submodelli; 3) adattamento di modelli generali preesistenti; 4) sviluppo di una connessione GIS; 5) calibrazione e 6) analisi di sensibilità.

### **Prossimi esperimenti:**

**Maggio 2006:** una campagna di prelievo su almeno quattro punti (anche in laguna nord e sud) per: 1) raccogliere carote di sedimento, isolare le acque interstiziali e misurare il contenuto di DOC; 2) prelevare sedimenti a Campalto e Sacca Sessola per gli esperimenti di rilascio (o cattura) di inquinanti in seguito a risospensione; 3) ottenere carote di sedimento per l'analisi delle variazioni intervenute dall'inizio dello studio.

**Giugno 2006:** due campagne alle bocche di porto di Malamocco e Lido, condotte in collaborazione con L. Zaggia e tecnici di ISMAR (Venezia). Saranno eseguite filtrazioni di grandi volumi d'acqua (tre in contemporanea e quattro su due cicli di marea) per completare il bilancio di  $^{210}\text{Pb}$  e  $^7\text{Be}$  e calcolare in modo indipendente i flussi di materiale particellato in entrata ed in uscita. Verranno eseguiti profili concentrazione-profondità di metalli disciolti tramite una sonda elettrochimica prestata dal Magistrato alle Acque.

### **Conclusione del Progetto:**

I dati verranno discussi in modo che posano essere utilizzati da tutti i WP, specialmente da quelli a carattere modellistico. A questo scopo verranno organizzate delle teleconferenze.

Il modello verrà messo a disposizione delle amministrazioni interessate come strumento gestionale-previsionale. Esistono possibilità di espansione e perfezionamento che sono già state proposte.

## **Stato del progetto**

**Il quadro che è emerso dall'ultimo RAV (II semestre del 2005) delinea un sostanziale rispetto sia degli obiettivi del bando che dei tempi di esecuzione.**

**C'è stato uno slittamento dei tempi giustificato dalla ritardata approvazione del progetto e dal conseguente rinvio dell'inizio delle attività sperimentali alla primavera del 2005.**

**Per questo, e per dar modo di eseguire le due campagne sperimentali non previste nel programma, la conclusione delle attività di campagna è stata spostata al giugno 2006.**

**Alcuni obiettivi sono stati dilazionati rispetto alla tabella di marcia perché considerati un prodotto finale e non intermedio.**

**C'è un certo ritardo nelle analisi di contaminanti organici che è dovuto al gran numero di determinazioni che gravano sui laboratori. Anche queste attività, comunque, saranno completate in tempo per rispettare le scadenze finali.**

### **Va sottolineato che:**

**L'implementazione di modelli complessi va ben al di là degli obiettivi posti dal bando e potrà fornire al CORILA degli strumenti di grande valore pratico.**

## WP1, attività 2005-2006

L'indagine ha riguardato:

- 1) lo studio dei processi che controllano la distribuzione di metalli nelle acque lagunari. Sono state presi in considerazione gli scambi all'interfaccia acqua sedimento;
- 2) la complessazione di metalli con leganti organici in due siti della laguna con campionamenti stagionali;
- 3) La stima dei flussi diffusivi di As, Cd, Hg, Mn and Zn partendo dalla loro distribuzione nelle acque interstiziali;
- 4) la speciazione di Cd, Cu e Zn nelle acque prelevate negli stessi siti.

Tabella. Concentrazione dei metalli (nmol/L) e loro speciazione nei campioni di acqua lagunare.

Cadmium	CdT	Cd'	CL <sub>Cd</sub>	log K'
Campalto	1.4 (0.5)	0.7 (0.6)	3.2 (1.7)	9.7
S. Sessola	0.42 (0.2)	0.17 (0.1)	5.1 (2.0)	9.9
Copper	CuT	Cu'	CL <sub>Cu</sub>	log K'
Campalto	20.4 (2.8)	1.5 (0.5)	133 (70)	8.5
S. Sessola	9.9 (3.2)	1.7 (0.8)	81 (36)	8.3
Zinc	ZnT	Zn'	CL <sub>Zn</sub>	log K'
Campalto	33 (1)	4.0 (3.7)	156 (60)	9.0
S. Sessola	16 (2)	3.1 (1.1)	119 (31)	8.6

## WP2, attività 2005-2006

### Campioni d'acqua

Concentrazioni di SPM

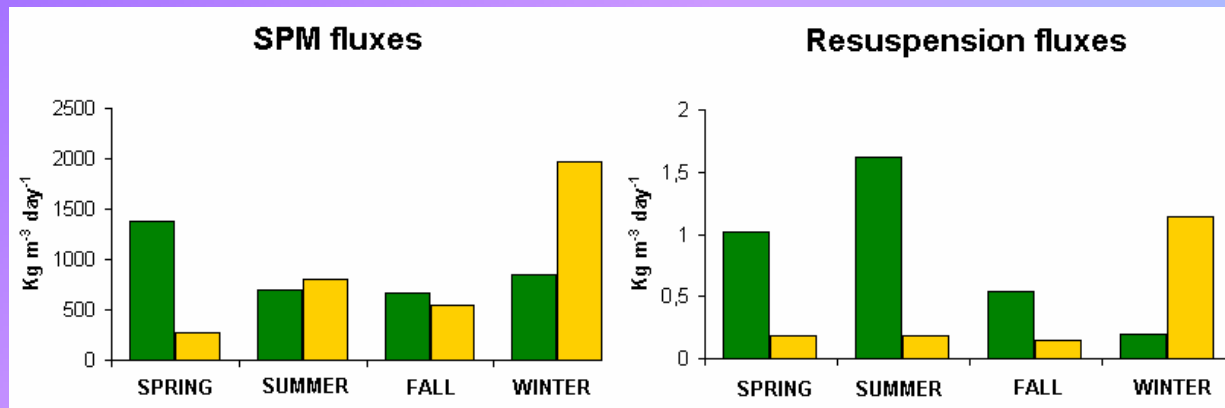
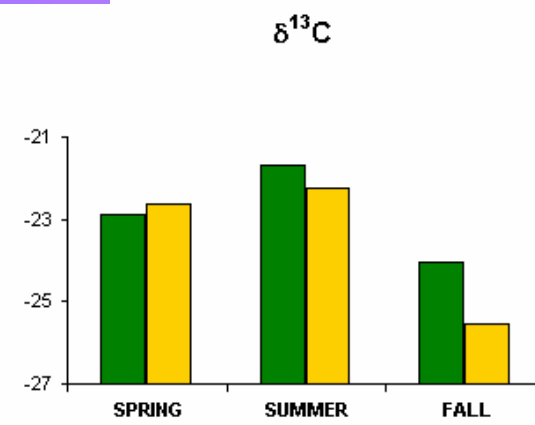
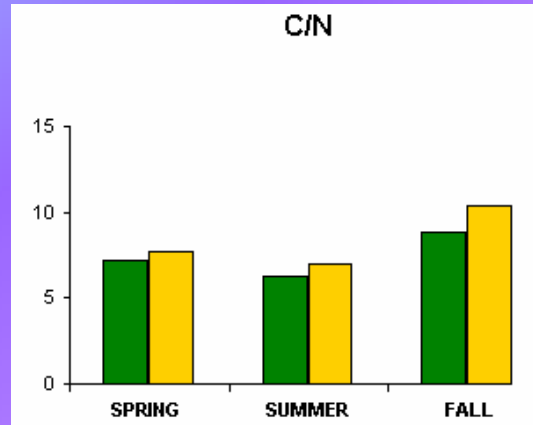
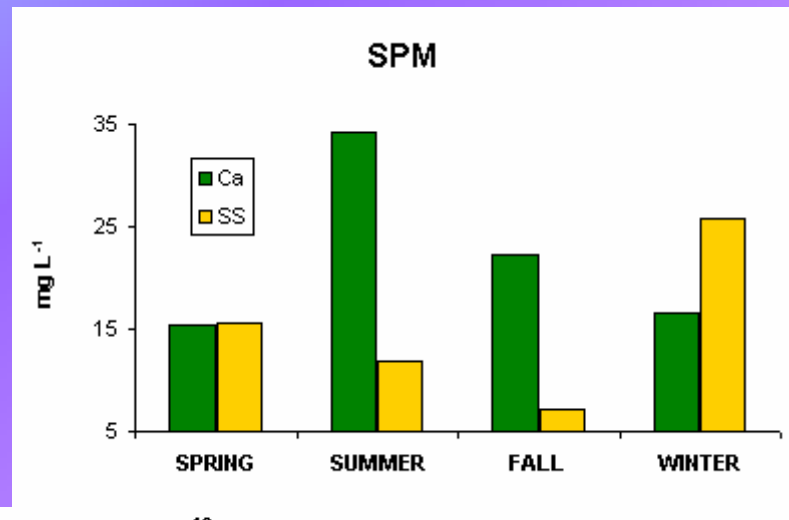
Composizione della materia organica

Disequilibrio  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$

Flussi di SPM

Trappole di sedimento

Flussi di materiale risospeso



## WP3 activities 2005-2006

**Obiettivi** - Valutazione del bioaccumulo e degli effetti di microinquinanti organici ed inorganici presenti nelle acque e nei sedimenti Laguna di Venezia.

**Materiali e metodi** - A questo scopo sono stati campionati STAGIONALMENTE, in due aree (S. Giuliano e Sacca Sessola) organismi invertebrati e vertebrati rappresentativi di differenti comparti trofici lagunari.

Su tali organismi sono state effettuate le analisi di **bioaccumulo di metalli** (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) e di **IPA** e sono stati determinati alcuni **biomarker generici** (malondialdeide, latenza, lipofuscine, lipidi neutri, sopravvivenza in aria, indici somatici) e di **esposizione** (metallotioneine, EROD e metaboliti fluorescenti della bile).

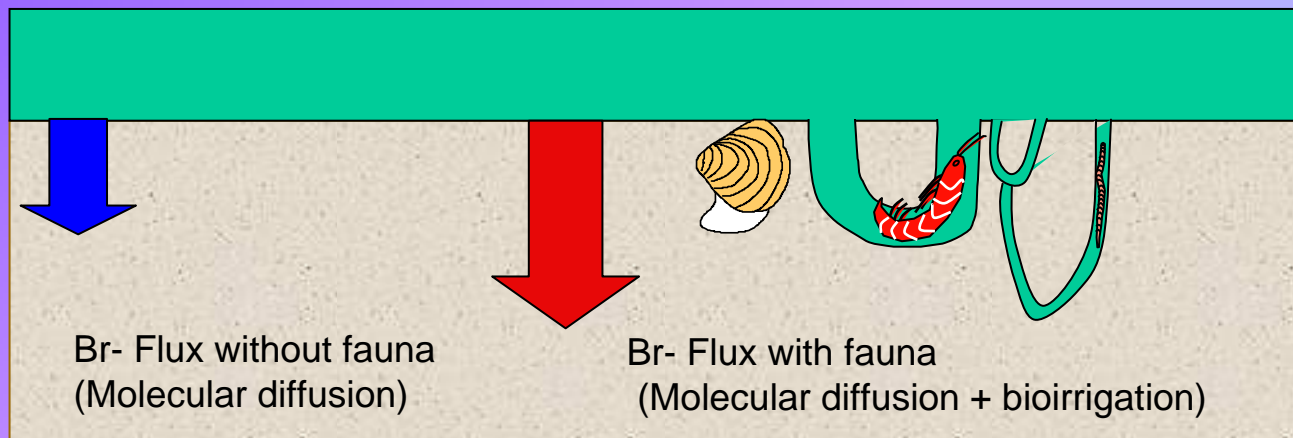
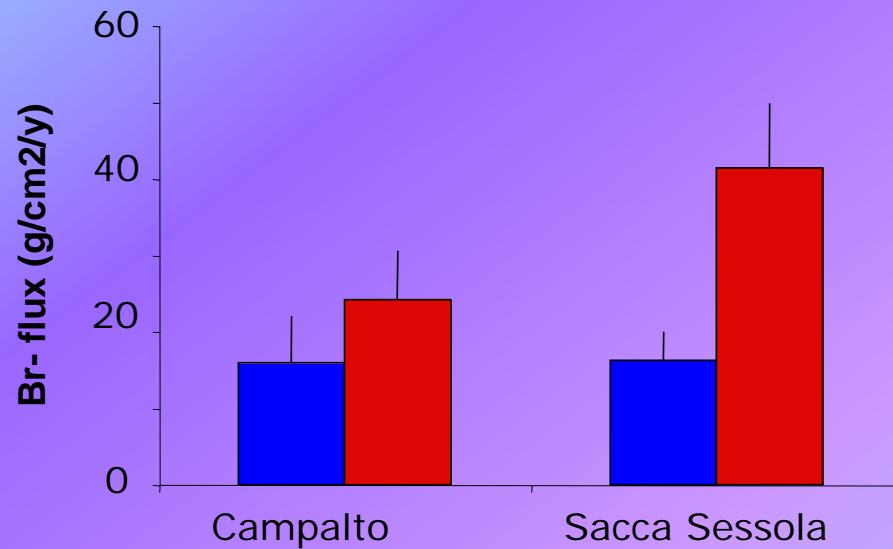
Inoltre sono state effettuate le prime analisi sui sedimenti prelevati nelle zone di recupero dei policheti per valutare la disponibilità ambientale di specie inorganiche tramite estrazione a caldo con acido nitrico. Verranno poi usate sia acqua lagunare che HCl 1N.



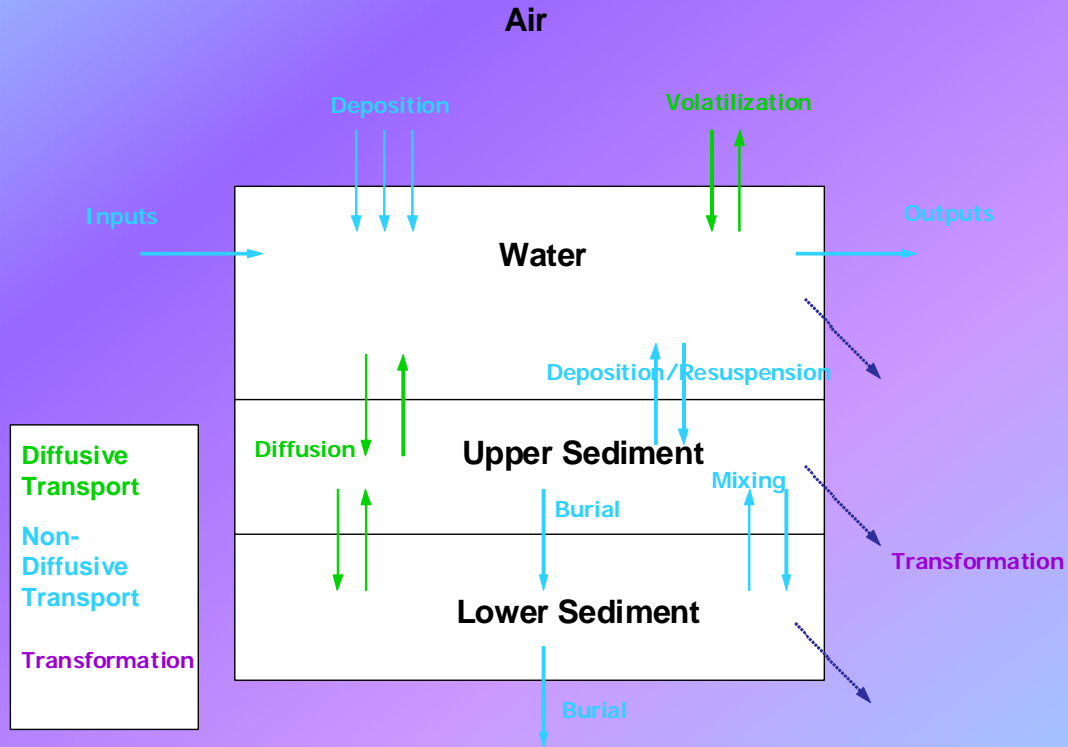
### Organismi utilizzati:

- il bivalve *Mytilus galloprovincialis* (specie rappresentativa al gruppo dei filtratori)
- i policheti *Hediste diversicolor* e *Perinereis cultrifera* (specie rappresentativa dei detritivori bentonici invertebrati)
- il pesce *Zoosterisessor ophiocephalus* (vertebrato predatore territoriale, rappresentativo del necton lagunare).

Discriminazione degli effetti della bioturbazione e della diffusione molecolare sulla migrazione di un tracciante

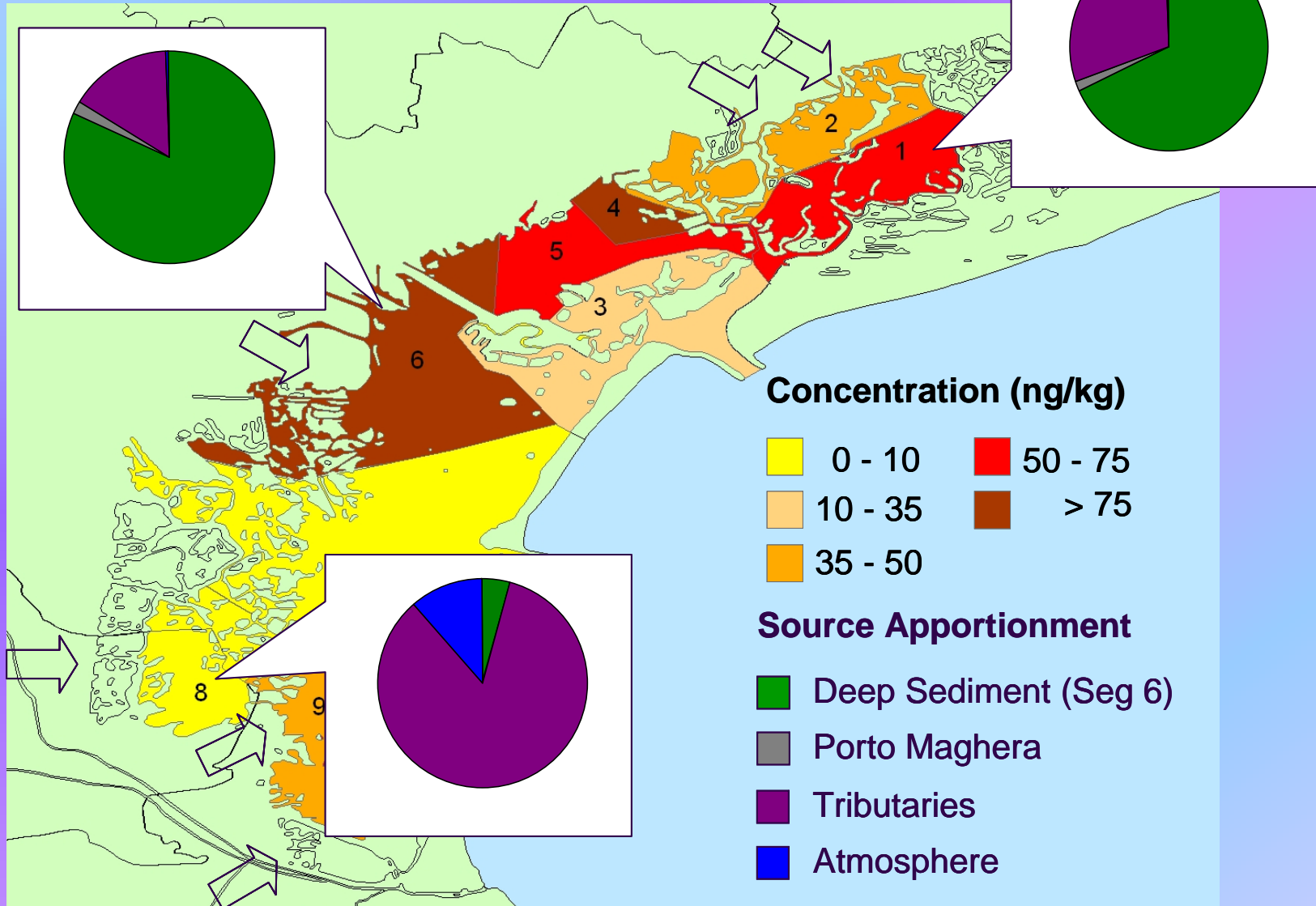


# Fate and Transport Compartments & Processes



E' proseguita l'implementazione del modello: con la scrittura dei codici, la taratura, l'analisi di sensibilit  ecc.

# Estimated OCDD Upper Sediment Concentration



# Inter-segment OCDD Circulation

