



IMPATTI IN FASE DI CANTIERE

MATTM43: Considerare adeguatamente il fattore "torbidità" fin dalle fasi preliminari. Trattare la questione connessa alla possibilità di rimessa in circolo di contaminanti organici ed inorganici a seguito di risospensione di sedimento contaminato. Tali valutazioni devono tener conto dello stato qualitativo delle acque lagunari nelle aree di progetto derivanti dal monitoraggio chimico dell'acqua ai sensi della Direttiva 2000/60/CE in quanto il progetto non deve peggiorare tale classificazione.

MATTM44: Eseguire un'analisi delle possibilità di alterazione della qualità dell'acqua tenendo conto di tutte le sostanze prioritarie e non in relazione allo stato di contaminazione dei sedimenti.

Geospeciazione dei sedimenti

Nei sistemi acquatici naturali i sedimenti rappresentano in genere un serbatoio di microinquinanti inorganici, le cui concentrazioni possono essere diversi ordini di grandezza più elevate di quelle osservate nella colonna d'acqua sovrastante (Capodaglio et al., 1995; Scarponi et al., 1996; Corami et al., 2005). Anche la quantificazione del metallo totale presente nei sedimenti non consente di prevedere e stimare il reale rischio tossicologico derivante dal lento e continuo rilascio dei metalli pesanti intrappolati nel sedimento. La capacità di rimobilizzazione di tali inquinanti nella colonna d'acqua, e quindi la loro biodisponibilità, in seguito a perturbazioni dovute soprattutto ad attività antropiche, dipendono dalla forma chimica caratterizzante l'inquinante.

I metalli pesanti si trovano distribuiti fra i vari "componenti" del sedimento in relazione alle caratteristiche geochemiche dello stesso. Si distinguono quindi delle diverse frazioni ciascuna delle quali presenta una diversa possibilità di rilascio verso l'ambiente acquatico. I metalli disciolti nell'acqua interstiziale e quelli legati alla superficie della matrice solida mediante adsorbimento sono direttamente rilasciati nell'acqua sovrastante; essi costituiscono la frazione scambiabile. Al contrario, i metalli legati come impurezze all'interno dei reticoli dei minerali non sono rilasciati nelle normali condizioni ambientali; essi possono allora costituire una frazione preponderante del metallo totale (Pacifico, 2002 – 2005; Argese et al., 2000; Duffus, 2005; Reeder et al., 2006; WHO, 2006). Tra questi estremi esistono altre forme chimiche che contengono metalli potenzialmente rilasciabili in seguito ad alterazioni chimico – fisiche (pH, potenziale redox, salinità) o che possono entrare nella catena alimentare dopo assimilazione da parte di organismi bentonici detritivori (Pacifico, 2002 – 2005).

La sola misura della concentrazione totale del metallo nel sedimento non può pertanto fornire informazioni sufficienti ed esaurienti sulla sua bioaccessibilità, biodisponibilità e tossicità nei confronti degli organismi. È perciò necessario studiare la distribuzione delle diverse frazioni cui i metalli in tracce sono legati, per valutare la frazione biodisponibile, l'eventuale tossicità ed individuare i fattori di arricchimento e di rimobilizzazione nelle differenti aree dell'ambiente in esame e valutarne le possibili perturbazioni, nel caso ve ne siano. Al fine di quantificare le concentrazioni di metallo legate a ciascuna frazione è stata ottimizzata una procedura di estrazione sequenziale che permette di conoscere la geospeciazione (o geofrazionamento), (Tessier et al., 1979; Rapin et al., 1983; Weltè et al., 1983).





Questa procedura è stata applicata, previa indagini preliminari, anche al sistema lagunare veneziano, utilizzando campioni di sedimento (Argese et al., 2000). La procedura di estrazione sequenziale (SEP) individua cinque fasi:

- I fase - prontamente scambiabile;
- II fase - legata ai carbonati;
- III fase - legata agli ossidi/idrossidi di ferro e manganese;
- IV fase - legata alla materia organica e ai solfuri;
- V fase - residua, relativa alla struttura del reticolo cristallino.

Per ulteriori dettagli si riportano di seguito i risultati degli studi di geospeciazione condotti in Laguna di Venezia.

La Tabella 1 riporta il confronto tra la concentrazione totale e la frazione biodisponibile di alcuni elementi in traccia presenti nei sedimenti analizzati negli studi di Argese (2000, 2003) e Corami (2011). Nella colonna "Fase" le diciture I e II indicano le concentrazioni rispettivamente della fase scambiabile e della fase legata ai carbonati, la cui somma costituisce la frazione biodisponibile in condizioni normali. Il simbolo "%" indica la percentuale di tale frazione rispetto alla concentrazione totale del metallo determinato mediante l'estrazione sequenziale. In base alla concentrazione totale dei singoli elementi, i sedimenti studiati erano originariamente classificati come B secondo il Protocollo '93. Lo studio della geospeciazione ha permesso di conoscere le concentrazioni delle frazioni biodisponibili (Fase I e II) dei singoli elementi analizzati. Tali concentrazioni sono risultate inferiori alle concentrazioni totali.

Per evidenziare l'importanza dello studio della geospeciazione, a titolo ipotetico, è stato fatto un confronto tra la concentrazione della frazione biodisponibile e la classificazione secondo il Protocollo'93. Dalla tabella emerge che, se il protocollo '93 basasse la sua classificazione sulla frazione biodisponibile (studiando la geospeciazione) gli stessi sedimenti analizzati in questi studi risulterebbero in classe A.

Poiché è la frazione biodisponibile quella in grado di esercitare effetti tossici sul biota, la sola determinazione della concentrazione totale non spiega in maniera esaustiva gli effetti tossici sul biota. Tale discrepanza tra concentrazione totale ed effetti tossici osservati sul biota è emersa in diversi studi condotti in laguna e presentati anche in questo documento (HICSED, MODUS1 e 2).



Tabella 1. Confronto tra la classificazione di campioni di sedimenti determinata con le concentrazioni (mg/kg di sedimento secco) di metallo totale e di frazione biodisponibile (determinata da Argese et al. 2000 e 2003). La classe secondo speciazione si riferisce al valore dato dalla somma della I e II fase (P. Cescon, F. Corami, 2012).

Campione	Fase	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Hg	Classe secondo il metallo tot	Classe secondo speciazione
1 Velma della Giudecca (Argese et al. 2000)	I		n.d.	2.0	7.2	n.d.	0.60	n.d.	1.6		B	A
	II		0.37	310	98	0.94	8.9	2.1	36			
	totale		51	1000	250	13	18	26	110			
	%		0.7	3.1	42	7.2	53	8.1	34			
2 Velma della Giudecca (Argese et al. 2000)	I		n.d.	11	6.6	n.d.	0.71	0.17	1.0		B	A
	II		0.80	990	120	2.0	9.6	2.1	47			
	totale		60	160	290	40	38	41	290			
	%		1.3	6.2	44	5.0	27	5.5	17			
3 Velma della Giudecca (Argese et al. 2000)	I		n.d.	10	6.6	0.55	0.59	n.d.	2.7		B	A
	II		0.54	610	120	1.1	11	2.6	69			
	totale		51	140	270	20	31	36	200			
	%		1.0	4.4	47	8.2	37	7.2	36			

Campione	Fase	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Hg	Classe secondo il metallo tot	Classe secondo speciazione
4 Palude di Cona (Argese et al. 2000)	I		n.d.	20	36	0.48	0.42	0.72	5.9		B	A
	II		1.0	120	200	3.3	14	2.7	37			
	totale		77	270	550	39	48	52	210			
	%		1.3	4.5	43	9.7	30	6.6	20			
5 Palude di Cona (Argese et al. 2000)	I		n.d.	5.2	9.8	0.10	0.15	n.d.	0.55		B	A
	II		0.59	820	130	1.2	8.7	1.7	19			
	totale		57	160	310	32	29	29	100			
	%		1.0	5.1	45	4.1	31	5.9	20			
6 Bocca di Malamocco (Argese et al. 2000)	I		n.d.	12	5.6	n.d.	0.33	0.32	2.5		B	A
	II		0.52	570	80	2.2	4.4	1.5	16			
	totale		65	150	270	36	18	23	83			
	%		0.8	3.9	32	6.1	26	7.9	22			
7 Bocca di Malamocco (Argese et al.)	I		n.d.	4.8	5.5	n.d.	0.32	n.d.	1.7		B	A
	II		0.47	270	60	2.7	7.6	1.4	24			
	totale		72	160	300	39	19	19	87			
	%		0.6	1.7	22	6.9	42	7.4	29			



MATTM 43-44; CORILA 12

2000)												
8	I	0.00	n.d.	23	29	0.2	0.25	0.04	7.3		B	A
Porto Marghera	II	0.36	0.58	110	160	1.1	28	1.1	63			
(Argese <i>et al.</i>	totale	0.77	41	220	440	21	73	35	200			
2003)	%	47	1.4	5.1	43	6.2	39	3.3	35			
9	I	0.00	n.d.	4.2	55	0.20	0.12	0.59	10		B	A
Porto Marghera	II	0.27	0.56	400	250	0.95	14	4.4	45			
(Argese <i>et al.</i>	totale	0.44	37	190	550	28	35	29	180			
2003)	%	63	1.5	2.1	54	4.1	40	6.9	52			
10	I	0.00					0.05	0.24	n.d.		B	A
San Giuliano –	II	0.11					6.57	0.85	25.6	0.00		
Campalto	totale	0.43					25	43.8	200	n.d.		
(stagione calda)	%	25.6					26.5	2.5	12.6	0.59		
(Corami <i>et al.</i> ,										0.13		
2011)												
11	I	0.00					0.15	n.d.	2.7		B	A
San Giuliano –	II	0.5					12.1	4.53	79.8	0.00		
Campalto	totale	0.84					49.3	41.1	211	n.d.		
(stagione	%	59					24.8	11	39	0.97		
fredda)										0.08		
(Corami <i>et al.</i> ,												
2011												

Campione	Fase	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Hg	Classe secondo il metallo tot	Classe secondo speciazione
12	I	0.00					0.03	0.27	n.d.	0.00	B	A
Sacca Sessola	II	0.08					2.81	0.19	13.5	n.d.		
(stagione calda)	totale	0.27					16.3	37.7	127	0.64		
(Corami <i>et al.</i> ,	%	29.9					17.4	1.22	10.6	0.12		
2011)												
13	I	0.00					0.12	n.d.	2.42	n.d.	B	A
Sacca Sessola	II	0.2					4.94	2.72	43.0	n.d.		
(stagione	totale	0.32					25.9	33.5	140	0.91		
fredda)	%	62					19.6	8.11	32	n.d.		
(Corami <i>et al.</i> ,												
2011)												

Tale metodologia, mediante estrazioni sequenziali selettive consente di acquisire conoscenze significative su origine, mobilizzazione e sedimentazione dei metalli pesanti nei sedimenti e, quindi, sulla qualità della matrice specifica. Lo studio della geospeciazione attraverso la procedura di estrazione sequenziale (SEP) permette la caratterizzazione *ex ante*, la conoscenza della frazione biodisponibile e le indicazioni riguardanti la tossicità potenziale dei sedimenti. Tale studio quindi, insieme ad opportuni test



tossicologici, rende possibile una corretta classificazione della matrice, sia in termini di rischio, sia in termini di contaminazione.

Basare ogni decisione sulla semplice conoscenza della concentrazione del metallo totale può essere quindi fuorviante, in quanto le specie presenti del metallo potrebbero non esercitare effetti tossici sul biota ed avere conseguenze negative sull'ambiente, e viceversa. Anche nella Direttiva Europea (WFD) viene riconosciuto che un'accurata valutazione del rischio debba considerare la frazione biodisponibile dell'elemento in tracce. Attualmente, nelle agenzie ambientali di diverse nazioni europee è in discussione l'implementazione della biodisponibilità all'interno delle linee guida. L'informazione biologica della tossicità si deve integrare con le informazioni chimiche, ottenute da studi sulla speciazione, perché l'informazione sulla biodisponibilità dei contaminanti è strumento necessario per una corretta analisi del rischio (P. Cescon, F. Corami, 2012).

Valutazione delle interazioni fra sedimenti e qualità dell'acqua

Lo stato di qualità delle acque è strettamente connesso allo stato di qualità dei sedimenti, in quanto contaminanti presenti nelle acque interstiziali, o nei sedimenti stessi potrebbero essere rilasciati nei lavori per la realizzazione dell'intervento in esame.

Una valutazione quantitativa dei sedimenti risospesi dalle attività di scavo del canale e dal passaggio delle navi sarà effettuata attraverso l'utilizzo di trappole di sedimentazione posizionate in zone idonee lungo il tracciato sia a nord che a sud. In questo modo sarà possibile valutare sia le quantità di sedimento risospeso nelle aree in questione sia la sua qualità in termini di contaminanti associati alla frazione fine. Tale monitoraggio mediante trappole di sedimentazione interesserà la fase ante-operam, quella in-operam e la fase post-operam ed avrà una durata annuale per tenere nella giusta considerazione le variazioni dei tassi di sedimentazione, fortemente legati alla stagionalità.

Tale impatto sarà pertanto oggetto di valutazione attraverso la predisposizione di opportuni monitoraggi finalizzati a conoscere, da un lato, la geospeciazione dei sedimenti e, dall'altro, lo stato di qualità delle acque interstiziali sia ante-operam sia post-operam.

Valutazione della biodisponibilità e dell'accumulo

Inoltre, facendo riferimento agli studi condotti dal Magistrato alle Acque nell'area MAPEV1 negli anni 2007-08 ed agli studi pubblicati da Micheletti et al. (2008, 2006) e da Critto et al. (2005) relativi al bioaccumulo di sostanze inquinanti negli organismi presenti nell'area di interesse, si evidenziava una tendenza all'accumulo nei tessuti dei pesci (prevalentemente gobidi) prelevati all'interno dell'area di studio soprattutto per i composti organici (in particolare IPA, PCB e HCB). Anche per i bivalvi (mitili e vongole) si riscontra una tendenza al biaccumulo di composti organici e di alcuni metalli (soprattutto Cd, Cu, Pb e Zn). Il confronto con soglie tossicologiche ha, inoltre, evidenziato come alcuni livelli di biaccumulo possano comportare potenziali rischi non accettabili per gli organismi stessi (Micheletti et al. 2008, 2006; Critto et al. 2005). (cfr risposte alle integrazioni MATTM 41-42-49).



Tali considerazioni suggeriscono la necessità di condurre opportuni studi di approfondimento, anche di tipo modellistico, al fine di indagare le potenzialità di bioaccumulo e dell'associato rischio ecologico, legato soprattutto alla risospensione di sedimento che sarà generata dal progetto in esame.

I sedimenti raccolti nelle trappole di sedimentazione suggerite nei paragrafi precedenti saranno analizzati anche al fine di addivenire alla modellizzazione dei processi di biaccumulo lungo la catena trofica (utilizzando specifici software disponibili). Il confronto dei valori di biaccumulo con gli specifici standard ecotossicologici consentirà, poi, di valutare le potenzialità di rischio ecologico.

Per i dettagli relativi alle indagini proposte nelle fasi ante-operam, in-operam e post-operam si rimanda al Piano di Monitoraggio.

BIBLIOGRAFIA

Argese E., Bettiol C., Gobbo L., Zonta R. V., 2000. Speciazione geochimica dei metalli pesanti nei sedimenti della laguna di Venezia. La ricerca scientifica per Venezia – Il sistema lagunare veneziano, vol. II, tomo I, 304-310.

Capodaglio G., Scarponi G., Toscano G., Barbante C., Cescon P., 1995. Speciation of trace metals in seawater by anodic stripping voltammetry: critical analytical steps. *Fresenius journal of Analytical Chemistry*, 351,386-392.

Corami F., Cairns W. R., Zanotto E., Rigo C., Vecchiato M, Piazza R., Citron M., Cescon P. Progetto RISED "Messa a punto e Sviluppo delle Procedure di Risanamento dei Sedimenti dei Canali Industriali e di Grande Navigazione della Laguna Di Venezia", Rapporto tecnico scientifico.2008, Azione Biotech III, Regione Veneto.

Corami F. W. R. L. Cairns, C. Rigo, P. Cescon, 2011. Geospeciation of Trace Elements and Speciation Analysis of Mercury in the Venice Lagoon. EuroLag: 5th EU Coastal Lagoons Symposium, July 25-30 2011, Aveiro, Portugal

Duffus J. H., 2005. Chemical speciation terminology: chromium chemistry and cancer. *Minerological Magazine*, 69, 557-562.

Pacifico R., 2002-2005. Valutazione e mitigazione della contaminazione da metalli pesanti nelle laguna costiere flegree. Dottorato di ricerca Interpolo. Valutazione e mitigazione del rischio ambientale, Indirizzo Rischi antropici. XVII ciclo.

Reeder R. J., Schoonen A. A., Lanzirotti A., 2006. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64; 59-113.

Scarponi G., Capodaglio G., Barbante C., Cescon P., 1996. Element speciation in bioinorganic chemistry, chapter 11 (The anodic stripping voltammetric titration procedure for study of trace metal complexation in seawater). *Caroli S. Editore*, pagg. 363-418. John Wiley & Sons Inc.



Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

Rapin F., Nembrini G. P., Forstener U., Garcia J. I., 1983. Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environmental Technology*, 4, 387-396.

Weltè B., Bles N., Montiel A., 1983. Study of different methods of speciation of heavy metals in the sediments. II. Applications. *Environmental Technology Letter*, 4, 233-238.

WHO (World Health Organization) 2006. Environmental Health Criteria 234. Elemental speciation in human health risk assessment.

MAGISTRATO ALLE ACQUE DI VENEZIA – Thetis (2008). Indagini e monitoraggi nelle aree lagunari tra Venezia e Porto Marghera – 1° fase (MAPVE-1). Attività A - Risultati della caratterizzazione dello stato delle matrici ambientali. 56554-REL-T007.0. Prodotto dal Concessionario, Consorzio Venezia Nuova.

Micheletti C, Lovato T, Critto A, Pastres R, Marcomini A (2008). Spatially distributed ecological risk for fish of a coastal food web exposed to dioxins. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1217-1225.

Micheletti C, Critto A and Marcomini A (2006). Assessment of ecological risk from bioaccumulation of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in a coastal lagoon. *Environment International*, 33, 45-55.

Critto A, Carlon C, Marcomini A. (2005). Screening ecological risk assessment for the benthic community: the Venice lagoon as case study. *Environment International*, 31(7), 1094-1100.

