

ELEMENTI CHIMICO-FISICI A SUPPORTO DELLA VALUTAZIONE

LE MISURE CHIMICO-FISICHE DI ALCUNE SOSTANZE (AZOTO, FOSFORO, OSSIGENO, CARBONIO TRA LE ALTRE), SIA NELLA COLONNA D'ACQUA, SIA NEL SEDIMENTO FORNISCONO ELEMENTI QUALITATIVI A SUPPORTO DELLA CLASSIFICAZIONE DELLO STATO ECOLOGICO. ALCUNE CRITICITÀ POSSONO ESSERE SUPERATE CON UN DIVERSO CAMPIONAMENTO E METODI SPEDITIVI.

Limiti dell'applicazione degli elementi di qualità fisico-chimica

Nella classificazione dello stato ecologico delle acque di transizione l'*azoto inorganico disciolto* (DIN), il *fosforo reattivo* (SRP) e l'*ossigeno disciolto* (OD) sono utilizzati a supporto dell'interpretazione dei dati relativi agli elementi biologici. I limiti delle classi di qualità per DIN e SRP sono riferiti ai valori medi annui e agli intervalli di salinità tipici di questi ambienti.

Per l'OD viene richiesta la valutazione dei giorni di anossia nell'arco di un anno.

Per avere un quadro sufficientemente attendibile delle variazioni di DIN, SRP e OD occorrono misure ripetute nel tempo. In particolare, le determinazioni di OD dovranno avere una frequenza elevata che può essere ottenuta solo con l'impiego di sonde fisse, con difficoltà tecniche e costi in genere non sostenibili se replicati in più corpi idrici.

Le misure puntuali di OD sono largamente influenzate da fattori sia fisici che biologici. Ad esempio, negli ambienti microtidali, frequenza e persistenza dell'ipossia e dell'anossia vanno lette in funzione del ciclo delle maree.

Se nelle lagune microtidali si ha un elevato consumo di OD (ad esempio dopo il collasso di una fioritura algale) e nel mare aperto ci sono buone condizioni di ossigenazione, con la marea crescente aumenta il tenore di OD che diminuisce invece con la marea calante. L'anossia persistente in genere capita in occasione dei cosiddetti *morti d'acqua* soprattutto nel periodo estivo (durante le maree di quadratura) e può durare alcuni giorni, quando non vi siano eventi meteorici significativi. Quindi l'OD seguirà un andamento caratterizzato dall'alternanza di fasi normossiche e ipossiche/anossiche

la cui durata dipenderà da quella delle fasi di marea.

Negli ambienti non tidali, la persistenza delle condizioni di ipossia o anossia non è influenzata dalle maree, ma dai processi di produzione e decomposizione della sostanza organica. In questo caso, la disponibilità di OD dipenderà soprattutto dal ciclo vitale dei produttori primari e avrà una frequenza temporale prevalentemente nictemerale e stagionale.

L'influenza dei sedimenti

Gli ecosistemi di transizione sono in genere poco profondi, con un conseguente notevole sviluppo dell'interfaccia sedimento-acqua rispetto al volume della massa d'acqua. I processi che regolano il metabolismo dell'intero ecosistema sono dunque localizzati nel sottosistema bentonico e nel sedimento più superficiale (Viaroli et al., 2010). Questa proprietà è di fatto riconosciuta attraverso la scelta di elementi di qualità biologica bentonici, mentre non sono considerate, se non marginalmente, le caratteristiche qualitative e i processi del sedimento. In particolare, riteniamo che, tra le diverse caratteristiche del sedimento, *granulometria, contenuto di carbonio e azoto organici e solfuri*, siano importanti elementi qualitativi (Dalsgaard et al., 2000; Viaroli et al., 2004).

Granulometria, densità e porosità forniscono informazioni sulle proprietà diffusive del sedimento, ovvero della capacità di scambiare ossigeno e nutrienti con la colonna d'acqua. In ambienti con elevato stato trofico, la penetrazione dell'ossigeno è limitata a pochi millimetri nei sedimenti sabbiosi e addirittura a poche centinaia di micrometri in quelli limo-argillosi. Il contenuto di sostanza organica (come *carbonio organico totale*: TOC) del sedimento è dato dalle differenze tra gli apporti dovuti alla produzione primaria bentonica, alla sedimentazione di fitoplancton e seston e alle perdite per



1

respirazione e mineralizzazione. A basse concentrazioni, il TOC può diventare una risorsa limitante per la comunità animale, quindi potremmo anche aspettarci una minore produttività e diversità di specie. Al crescere delle concentrazioni del TOC aumenta la disponibilità di energia per i popolamenti bentonici, quindi possiamo attenderci un aumento di produttività e numero di specie; al di sopra di certe soglie però il TOC eccede il fabbisogno del popolamento animale e va ad alimentare i processi microbici causando un ulteriore aumento del consumo di ossigeno e l'inizio di processi anaerobici. Ciò determina l'insorgenza di condizioni riducenti che sono sfavorevoli per la comunità animale e che quindi causano un crollo della qualità biologica dell'intero ecosistema. L'*azoto organico totale* (TON) del sedimento rappresenta la quantità di azoto accumulata, ma non ne definisce la reattività, che è invece direttamente correlata allo stato ecologico del sistema. Tale informazione può essere acquisita con l'analisi della speciazione dell'azoto, in particolare determinando l'azoto ammoniacale estraibile e le forme inorganiche presenti nell'acqua interstiziale che sono

1 Fioritura di ulva nella Sacca di Goro.

immediatamente scambiabili con la colonna d'acqua. Il TON può essere eventualmente utilizzato in associazione con il TOC per valutare la reattività della sostanza organica. Il rapporto TOC:TON è frequentemente usato come indicatore della biodegradabilità del detrito organico, assumendo che questa aumenti al diminuire del rapporto (ovvero al crescere del contenuto relativo di azoto). Con il termine AVS (*Acid Volatile Sulphide*) si indicano i solfuri che sono estraibili dal sedimento in soluzione acida. Comprendono il *monosolfuro di ferro* (FeS) e i *solfuri disciolti* che sono presenti in tre specie chimiche: H_2S , HS^- e S_2^{2-} . FeS, in quanto insolubile, rappresenta una trappola per i solfuri che perdono la loro tossicità (Azzoni et al., 2005; Giordani et al., 2008). L'AVS va analizzato congiuntamente al ferro labile (LFe), ovvero a quella frazione del ferro che è immediatamente disponibile a reagire con il solfuro. Il rapporto AVS:LFe può essere utilizzato come indicatore sia delle condizioni di carenza di ossigeno, in quanto gli AVS si accumulano in ambiente anossico per solfato-riduzione batterica, sia come indicatore del rischio di crisi distrofiche. In tal senso, il rapporto AVS:LFe analizzato in combinazione con la concentrazione del LFe diventa un indicatore del rischio di degenerazione dell'ecosistema. Il contenuto di LFe è infatti un indicatore della capacità del sedimento di trattenere i solfuri. Quando $AVS/LFe \geq 1$ tutto il ferro labile è legato ai solfuri e questi restano liberi andando in soluzione (condizione di rischio elevata). Tale situazione si verifica dopo prolungati periodi di anossia, soprattutto in ambienti poveri di LFe. Per AVS tendente a zero, si assume una elevata disponibilità di ossigeno in grado di ossidare i solfuri o una scarsa produzione di solfuri che indica un basso metabolismo solfato riduttore. La disponibilità di LFe è massima e la concentrazione di AVS è minima in acque e sedimenti ben ossigenati e con scarsi apporti di detrito organico. Una misura della carenza di ossigeno e del rischio ambientale a essa associata è data dal rapporto AVS:LFe, ovvero dalla concentrazione di AVS normalizzata rispetto alla concentrazione del ferro labile. L'AVS e il rapporto AVS:LFe possono dunque essere utilizzati a sostegno delle valutazioni basate sull'OD, qualora siano disponibili solo dati puntuali e non misure in continuo.

Misure dei flussi bentonici e qualità chimica e biologica

Sebbene non previsti nel protocollo di monitoraggio, i flussi di ossigeno,

carbonio inorganico e nutrienti tra acqua e sedimento possono fornire ulteriori informazioni per completare la valutazione dello stato ecologico degli ambienti acquatici di transizione (Dalsgaard et al., 2000; Viaroli et al., 2004). La *domanda di ossigeno del sedimento* (SOD) misurata in carote di sedimento intatte, sia esposte alla luce che mantenute al buio, dà una stima del metabolismo dell'ecosistema. In particolare, le incubazioni al buio danno una misura della respirazione totale, quelle alla luce stimano la produzione netta della comunità. Nelle carote incubate al buio, la respirazione può essere misurata anche come rilascio di *carbonio inorganico disciolto* (DIC). Dai valori di SOD e DIC si può ottenere il quoziente respiratorio $RQ = SOD/DIC$, nel quale i due flussi rappresentano il risultato della respirazione aerobica e dei processi ossidativi (SOD) e del metabolismo respiratorio complessivo, aerobico e anaerobico (DIC). Nel caso in cui non vi siano processi anaerobici $RQ \approx 1$, mentre si ha prevalenza del metabolismo anaerobico se $RQ \gg 1$.

Per migliorare la capacità valutativa con gli elementi chimici a sostegno degli elementi biologici si possono suggerire modalità di campionamento alternative a quelle previste dalla norma vigente e che siano in grado di incorporare l'intrinseca variabilità degli ecosistemi di transizione.

In via preliminare si suggerisce il campionamento entro tipologie omogenee di ecosistemi, ad esempio le modalità di campionamento delle lagune deltizie aperte potranno essere diverse da quelle delle lagune chiuse e degli stagni. Il campionamento dovrà essere normalizzato per le condizioni idrologiche prevalenti (es. portate fluviali, marea) che possono in qualche misura essere considerate rappresentative delle caratteristiche prevalenti di quel corpo idrico. Si consideri che molto spesso tali condizioni idrologiche hanno una frequenza temporale definita e in qualche misura prevedibile. Infine, si potrà valutare l'applicazione di metodi speditivi, con indici metrici che consentano di ovviare alla variabilità dei singoli indici attraverso il loro uso congiunto e complementare. In questa fase di applicazione della direttiva si ha però una certa confusione causata dal fiorire di indici e metriche. Si dovrà eventualmente procedere a una selezione, avendo cura in particolare di adottare metodi affidabili e di applicabilità generale (e non sito specifici) da validare e standardizzare.

**Pierluigi Viaroli, Marco Bartoli
Gianmarco Giordani, Daniele Longhi
Mariachiara Naldi**

Dipartimento di Scienze ambientali
Università di Parma

BIBLIOGRAFIA

- Azzoni R., G. Giordani, P. Viaroli, 2005. *Iron-sulphur-phosphorus interactions: implications for sediment buffering capacity in a mediterranean eutrophic lagoon* (Sacca di Goro, Italy). *Hydrobiologia* 550: 131-148.
- Dalsgaard T., Nielsen L.P., Brotas V., Viaroli P., Underwood G.J.C., Nedwell D.B., Sundback K., Rysgaard S., Miles A., Bartoli M., Dong L., Thornton D.C.O., Ottosen L.D.M., Castaldelli G., Risgaard-Petersen N., 2000. *Protocol handbook for NICE-Nitrogen cycling in estuaries: a project under the EU research programme*. Marine Science and Technology (MAST III). National Environmental Research Institute, Silkeborg, Denmark. 62 pp.
- Giordani G., Azzoni R., Viaroli P., 2008. *A rapid assessment of the sedimentary buffering capacity towards free sulphides: preliminary results*. *Hydrobiologia* 611: 55-66.
- P. Magni, D. Tagliapietra, C. Lardicci, L. Balthis, A. Castelli, S. Como, G. Frangipane, G. Giordani, J. Hyland, F. Maltagliati, G. Pessa, A. Rismondo, M. Tataranni, P. Tomassetti, P. Viaroli, 2009. *Animal-sediment relationships: evaluating the 'Pearson-Roseberg paradigm' in Mediterranean coastal lagoons*. *Marine Pollution Bulletin* 58: 478-486.
- Viaroli P., Bartoli M., Giordani G., Magni P., Welsh, D.T., 2004. *Biogeochemical indicators as tools for assessing sediment quality/vulnerability in transitional aquatic ecosystems*. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystem* 14: S14-S29.
- Viaroli P., Azzoni R., Bartoli M., Giordani G., Naldi M., Nizzoli D., 2010. *Primary productivity, biogeochemical buffers and factors controlling trophic status and eco system processes in Mediterranean coastal lagoons: a synthesis*. *Advances in Oceanography and Limnology* 1: 271-293.