

1 RIFERIMENTI NORMATIVI IN MATERIA DI DRAGAGGI E PROCEDURE DI GESTIONE DI SEDIMENTI CONTAMINATI

1.1 NORMATIVA COMUNITARIA ED INTERNAZIONALE^I

1.1.1 Convenzioni

Nel vasto panorama offerto dai riferimenti internazionali in materia di gestione delle operazioni di movimentazione dei fondali, è possibile individuare diverse convenzioni redatte con lo scopo di definire uno smaltimento compatibile dei materiali dragati negli ambienti marini, con obiettivo primario di limitare fortemente la possibilità di sversare a mare i sedimenti dragati (*dumping*).

Una delle prime convenzioni internazionali relative al divieto di scarico in mare di rifiuti fu firmata ad Oslo il 15 febbraio 1992 e riguardava lo scarico di materiali nell'Atlantico nord-orientale e nel Mare del Nord (**Convenzione di Oslo**). Tale convenzione fu integrata nel 1974 a Parigi, acquisendo il nome di **Convenzione di Oslo-Parigi (OSPAR)**, revisionata nel 1992, adottata nel 1998 e rivisitata nel 2004. I contenuti della Convenzione di Oslo del 1972 furono recepiti, e resi validi per tutti i mari, dalla **Convenzione di Londra (LC)**, firmata a Londra il 29 dicembre del medesimo anno. Nel 1995 la Convenzione di Londra, regolamentazione a livello mondiale dei lavori marittimi, ha adottato il "**Dredged Material Assessment Framework**" (**DMAF**), approccio ampiamente rivisitato ed ampliato, rivolto all'accertamento della sostenibilità di dragaggio e deposito del materiale dragato in ambiente marino. 70 nazioni hanno aderito alla Convenzione ed hanno adottato quanto indicato nel DMAF.

- **Convenzione di Londra (LC):** "London convention on the prevention of marine pollution by dumping of wastes and other matter. Dredged Material Assessment Framework – DMFA" (2000) – Per lo smaltimento in mare si basa sulla predisposizione di due liste di rifiuti ("lista nera" e "lista grigia"). Classificazione derivante dalla composizione chimica dei materiali;
- **Convenzione di Oslo-Parigi (OSPAR):** "Oslo-Paris Convention on the protection of the marine environment of the North-East Atlantic: revised guidelines for the management of dredged material" (2004) – Fissa anche lo standard da considerarsi come livelli minimi di qualità a cui devono fare riferimento le normative degli stati aderenti. Diversamente dalla Convenzione di Londra, non sono definite solo liste di sostanze, ma vengono indicati dei livelli di concentrazione che le amministrazioni nazionali devono far rispettare quando autorizzano lo scarico a mare.

Con lo scopo di definire uno smaltimento compatibile dei materiali dragati negli ambienti marini sono state inoltre redatte le:

- **Convenzione di Helsinki (HELCOM)^{II}**: "Helsinki convention on the protection of the marine environment of the Baltic Sea Area: Helcom recommendation disposal of dredged spoils" (1992);
- **Convenzione di Barcelona^{III}** - La "Convenzione per la Protezione del Mar Mediterraneo contro l'inquinamento" (Convenzione di Barcellona), adottata nel 1976, è entrata in vigore nel 1978. Emendata dalle Parti contraenti (21 stati mediterranei - Albania, Algeria, Bosnia ed Erzegovina, Croazia, Cipro, Egitto, la Comunità Europea, Francia, Grecia, Israele, Italia, Libano, Libia, Malta, Marocco, Monaco, Serbia e Montenegro, Slovenia, Spagna, Siria, Tunisia, Turchia- insieme all'Unione Europea) nel 1995 è stata registrata con il titolo di "Convenzione per la Protezione dell'ambiente marino e della Regione costiera del Mediterraneo". La Convenzione e sei Protocolli costituiscono il cosiddetto Sistema di Barcellona, ovvero il quadro giuridico del MAP (Piano d'Azione per il Mediterraneo), tuttora in fase di ratifica. La Convenzione protegge le acque marine del Mediterraneo, inclusi i golfi e i mari, delimitati ad occidente dal meridiano che attraversa il faro di Capo Spartel, all'ingresso dello Stretto di Gibilterra, e ad oriente dai limiti meridionali dello Stretto dei Dardanelli, tra i fari di Mehmetcik e Kumkale. La Convenzione può estendersi ad aree costiere definite da ciascuna Parte contraente nell'ambito del proprio territorio nazionale ed ogni Protocollo può estendere il suo raggio d'azione ad aree geografiche diverse, purché rientrino nell'ambito di quel determinato Protocollo.

Delle **Linee Guida UNEP/MAP "Management of dredged material"** (2000) relative alla gestione dei materiali dragati nel Mediterraneo si è tenuto conto per la formulazione in ambito nazionale della "Proposta di linee guida sulla movimentazione dei fondali marini e di ambienti ad esso contigui: dragaggi portuali", ICRAM, 2001", che si prefigge di fornire criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di reimpiego dei fanghi estratti. La proposta presentata dall'ICRAM al Ministero dell'Ambiente individua la necessità di caratterizzare il materiale da dragare e propone adeguate strategie e criteri di campionamento, fornendo un quadro minimo di parametri da analizzare. Per la valutazione della qualità dei sedimenti propone un approccio misto, basato cioè su valori di riferimento *calcolati* sulla base di dati chimici, *legittimati* da una valutazione di tipo ecotossicologico.

In particolare, vengono individuati due livelli chimici di riferimento, il **Livello Chimico di Base "LCB"** ed il **Livello Chimico Limite "LCL"**, corrispondenti a requisiti di qualità chimica e finalizzati alla gestione del materiale da movimentare. L'LCB potrebbe essere il requisito di qualità chimica per i sedimenti da riutilizzare tal quali in ambiente marino, inclusa l'immersione in mare aperto oltre le tre miglia¹. L'LCL potrebbe essere il requisito di qualità chimica per i sedimenti destinati al riutilizzo in ambito portuale².

Come già accennato anche i parametri ecotossicologici assumono un ruolo fondamentale nella caratterizzazione del materiale da dragare. Ad oggi, tuttavia, gran

¹ L'LCB potrebbe essere definito come il valore di concentrazione chimica prossimo ai "valori naturali di fondo" riscontrato nei sedimenti di una specifica area marina, relativamente priva di contaminazione antropica, per i quali non sono stati evidenziati effetti di tossicità nei confronti dei più specie-test.

² L'LCL potrebbe essere definito come il valore di concentrazione chimica indice di una contaminazione, oltre il quale sono probabili effetti di tossicità nei confronti di più specie-test.

parte delle informazioni disponibili al riguardo nell'esistente letteratura scientifica sono state ritenute non sufficientemente adeguate.

Con nota trasmessa al Ministero della Salute, al Ministero delle Attività Produttive, al Magistrato delle acque, ... , l'ICRAM ha perciò proposto di adottare assegnati **Probabile Effect Level "PEL" (valori di intervento)** per definire il livello chimico di contaminanti al quale corrispondono con elevata probabilità effetti tossici nei confronti della vita acquatica (bioaccumulazione, rischio sanitario). Per quanto riguarda i **metalli**, i valori sono stati definiti sulla base di criteri ecotossicologici in relazione ai valori di background riscontrati nell'area del Mar Adriatico Settentrionale. Non possedendo adeguate conoscenze circa il livello di concentrazione nei sedimenti di mercurio cui corrispondono effetti nei confronti delle comunità viventi nella sua forma più tossica (metilata) ed applicando un principio precauzionale, si è ritenuta opportuna l'adozione, per il sito di interesse nazionale di Venezia-Porto Marghera, di un valore di intervento pari ad 1,4 mg/kg. Le **altre sostanze** prese in considerazione sono quelle di cui al **D.M. 6 novembre 2003, n. 367**, che fissa standard di qualità ambientale per le acque e per i sedimenti. Alle sostanze sopra indicate nel documento di cui sopra sono stati aggiunti rame e zinco, quali indicatori di contaminazione antropica.

La proposta presentata dall'ICRAM al Ministero dell'Ambiente prevede inoltre l'integrazione delle proposte di dragaggio e gestione dei materiali di dragaggio con piani di monitoraggio.

Le Convenzioni indicate forniscono tuttavia soltanto delle indicazioni di gestione o dei criteri minimi di qualità; risulta infatti impossibile a livello internazionale stabilire standard unici per la classificazione dei sedimenti stabilendo quali possano essere sversati a mare e quali debbano invece essere trattati o disposti in discariche a terra.

1.1.2 Direttive

Vanno menzionate le principali direttive europee inerenti la gestione delle acque e dei rifiuti:

- **Directive 75/442/EC (European Waste Directive)**, in cui si chiarisce la nozione di "rifiuto";
- **Decision 2000/532/EC (European Waste Catalogue)**, aggiornato con **Decision 2001/118/EC, 2001/119/EC, 2001/573/EC**, che fornisce l'Elenco dei Rifiuti (Catalogo CER, recepito dal Decreto Ronchi, All. D) ed identifica due codici per i "fanghi di dragaggio" (17 05 05, per fanghi di dragaggio contenenti sostanze pericolose e 17 05 06, per fanghi di dragaggio diversi da quelli alla voce precedente);
- **Directive 1999/31/EC (European Landfill Directive)**, da applicarsi ai sedimenti destinati al landfarming;
- **Directive 2000/60/EC (Water Framework Directive – WFD)**, a protezione dei corpi idrici superficiali (corsi d'acqua, laghi) anche artificiali (serbatoi, canali e laghi), delle acque marine costiere, delle acque di transizione ed infine dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento. WFD, recepita a livello nazionale con D.Lgs. 258/2000 (definizione degli obiettivi di qualità ambientale), evidenzia gli indirizzi comunitari sulla problematica della salvaguardia ambientale, fornendo un approccio nuovo, globale ed integrato, alla protezione ed uso sostenibile dei corpi idrici. La Direttiva 2000/60/EC si propone di coordinare la legislazione nazionale in materia acque a

livello europeo, introducendo un univoco sistema di gestione dei corpi idrici che prevede la suddivisione del territorio in bacini idrografici anziché in aree delimitate da confini politico-amministrativi. Propone perciò, ad integrazione dei "Piani di gestione dei sedimenti" (*"Dredged Material/Sediment Management Plan"*), la redazione di più ampi "Piani di gestione del bacino idrografico" (*"River Basin Management Plan"*), considerando il sedimento come parte integrante del corpo idrico e prediligendo l'eliminazione a monte delle sorgenti di contaminazione (soluzione normalmente più conveniente in termini economici e di efficacia). Il legislatore si propone inoltre di stimolare l'implementazione di linee guida (eventualmente integrabili all'interno dello stesso WFD) volte a definire i criteri per una gestione sostenibile dei sedimenti (SSM = Sustainable Sediment Management). Va sottolineato che la programmazione in questa ottica di un piano di gestione dei sedimenti richiede, necessariamente, il coordinamento tra le diverse autorità competenti e, al limite, anche tra le differenti nazioni coinvolte. Il Piano di gestione dovrà essere integrato da un adeguato "Piano di monitoraggio" (*"Monitoring Plan"*), che includa analisi specifiche sulla frazione sospesa e su quella biodisponibile (ridotta biodisponibilità dei contaminanti legati alla matrice solida). L'accertamento della presenza nell'ambiente di contaminanti oltre assegnati valori, dovrebbe essere il reale impatto di questi sull'ecosistema a determinare la richiesta di uno specifico trattamento. L'analisi dovrà cioè tenere conto della vulnerabilità dell'ambiente (rischio) piuttosto che della semplice pericolosità.

1.2 NORMATIVA NAZIONALE^{IV}

Contrariamente a quanto accade in altri Paesi (quali Germania ed Olanda), non è ancora stata emanata in Italia una norma che regolamenti organicamente il problema dei sedimenti, pur se alcune indicazioni sono fornite dai Decreti vigenti in materia di rifiuti e di qualità dei corpi idrici.

Lo scarico a mare dei sedimenti o il loro utilizzo per il ripascimento di litorali era stato disciplinato dal **D.M. 24 gennaio 1996 (Allegato B1)**, dal titolo *"Direttive inerenti le attività istruttorie per il rilascio delle autorizzazioni di cui all'art. 11 della L. 10 maggio 1976, n. 319, e successive modifiche ed integrazioni, relative allo scarico nelle acque del mare o in ambienti ad esso contigui, di materiali provenienti da escavo di fondali di ambienti marini o salmastri o di terreni litoranei emersi, nonché da ogni altra movimentazione di sedimenti in ambiente marino"*. L'introduzione del **D. Lgs. 11 maggio 1999, n. 152** (articolo 35), ha stabilito che l'attività di immersione in mare di materiale derivante da escavo e posa in mare di cavi e condotte è consentita solo quando sia dimostrata l'impossibilità di provvedere all'utilizzo per ripascimento o recupero; lo smaltimento dovrà essere eseguito secondo modalità che avrebbero dovute essere definite nel non emanato decreto attuativo previsto dallo stesso articolo 35, che stabilisce che la gestione dei materiali sia prioritariamente rivolta al riutilizzo (nel caso in cui il materiale dragato possieda determinate caratteristiche fisiche e requisiti chimici e tossicologici). A tal proposito va evidenziato che la legge quadro nazionale sulle acque **D.Lgs. 18 agosto 2000, n. 258** (ex D.Lgs 152/99), nel recepire la **Direttiva comunitaria 2000/60/EC** per quanto riguarda le acque marine e costiere, evidenzia l'importanza dello studio delle acque, dei sedimenti e del biota (con le rispettive analisi fisiche -granulometria-, chimiche -livelli di sostanze organiche ed inorganiche- e biologiche -microbiologia-, comprendendo parzialmente anche gli aspetti ecotossicologici (*"... ad integrazione delle acque, vanno effettuate analisi e saggi biologici sui sedimenti e sul biota ..."*)). E le modifiche apportate dal successivo **D.M. 6 novembre 2003, n. 367** al D.Lgs. 152/99, forniscono restrittivi limiti tabellari per l'individuazione della contaminazione dei sedimenti lagunari (Tabella 2).

Qualora "il detentore se ne voglia disfare", i sedimenti vengono classificati come "rifiuti", essendo compresi tra le sostanze che compongono l'Allegato A del **D. Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22** (Decreto Ronchi). A sua volta, la **Direttiva Ministeriale 9 aprile 2002** (il cui Allegato A è stato interamente integrato come Allegato D nel Decreto Ronchi), "Indicazioni per la corretta e piena applicazione del regolamento comunitario n. 2557/201 sulle spedizioni di rifiuti ed in relazione al nuovo elenco dei rifiuti", che recepisce la Decisione della Commissione Europea del 3 maggio 2000, n. **2000/532/EC** e la successiva Decisione del 23 luglio 2001, n. **2001/573/EC** identifica i **fanghi di dragaggio contaminati** con codici CER 2002 **17 05 05** e **17 05 06**, a seconda che contengano o meno sostanze pericolose. Tra le attività previste per la gestione dei rifiuti si annoverano:

Recupero- Ai sensi della **Delibera del C.I. 27 luglio 1984** (rimasta in vigore per le parti non in contrasto con il D.Lgs. 22/97) sono esclusi da ogni destinazione nel conterminare lagunare i sedimenti classificabili *tossici e nocivi* (compresi tra i "Rifiuti Pericolosi" individuati nel D.Lgs. 22/97). Le possibilità di recupero (per sottofondi stradali previo essiccamento, per arginature e terrapieni non a contatto con il mare) dei "Rifiuti Non Pericolosi" sono sancite dal **D.M. 5 febbraio 1998** "Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22" (che di fatto costituisce la norma tecnica di attuazione del D.Lgs. 22/97).

Smaltimento – Lo smaltimento dei rifiuti può avvenire in discarica, conformemente a quanto stabilito dal **DM 13 marzo 2003** "Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica", emanato in attuazione del D.Lgs. 13 gennaio 2003, n. 36, a sua volta previsto dal D.Lgs. 22/97.

Bonifica – Le attività di bonifica e di ripristino ambientale dei siti inquinati³ previste dall'art. 17 del D.Lgs. 22/97 sono attualmente disciplinate dal **D.M. 25 ottobre 1999, n. 471** "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'art. 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni ed integrazioni".

Riutilizzo non in ambito D.Lgs. 22/97 - Qualora le concentrazioni di contaminanti nel sedimento (suolo, in realtà) risultino inferiori ai limiti stabiliti dal D.M. 471/99, è possibile ai sensi dell'art. 8, comma 1 del D.Lgs. 22/97 il riutilizzo non in ambito D.Lgs. 22/97.

³ Siti di bonifica di interesse nazionale, come definiti nel Regolamento recante: "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale", D.M. 18 settembre 2001, n. 468.

1.3 LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI VENEZIA

Per meglio comprendere l'evoluzione della regolamentazione in materia di dragaggi nella Laguna Friulana è indispensabile descrivere il complesso quadro normativo che sottende alla salvaguardia fisica della Laguna di Venezia, le norme ed i provvedimenti finanziari del quale si sono sviluppati fin dai tempi della Repubblica Serenissima. Si ricordano in particolare:

- **L. 31 marzo 1956, n. 294** – *“Provvedimenti per la salvaguardia del carattere lagunare e monumentale di Venezia attraverso opere di risanamento civico e di interesse turistico”*, che prevedeva lo scavo dei canali, la sistemazione delle fognature e il consolidamento delle fondazioni degli edifici.
- **L. 5 marzo 1963, n. 366** – *“Nuove norme relative alle lagune di Venezia e Marano-Grado”*.
- **L. 5 luglio 1966, n. 526** – *“Provvedimenti per la salvaguardia del carattere lagunare e monumentale di Venezia”*, che per prima affronta il problema degli scarichi inquinanti.
- **L. 16 aprile 1973, n. 171** – *“Interventi per la salvaguardia di Venezia”*, prima legge emanata dopo l'eclatante evento alluvionale del 1966, che affronta organicamente un problema diventato di importanza nazionale. La L. 171/73 prevede tra l'altro la creazione della Commissione per la Salvaguardia di Venezia e di un Comitato tecnico-scientifico per lo studio dei problemi concernenti la difesa di Venezia. Essa stabilisce la divisione di competenze rispetto a tale scopo fra Stato, Regione e gli altri enti locali e l'indicazione della Regione e del Magistrato alle Acque quali organi cui viene demandata l'adozione dei provvedimenti necessari per assicurare la tutela del territorio dall'inquinamento delle acque, nell'ambito delle rispettive competenze. Nella stessa legge viene fatto obbligo a privati, imprese ed enti pubblici che scaricano rifiuti nelle fognature o nelle acque della laguna o nei corsi d'acqua che comunque si immettono nella laguna di costruire, mantenere e gestire impianti di depurazione. Infine si sanziona anche con la pena dell'ammenda chiunque mantenga o comunque effettui nella laguna uno scarico senza l'autorizzazione prescritta o con l'inosservanza delle disposizioni date con l'atto di autorizzazione.
- **D.P.R. 20 settembre 1973, n. 962** – *“Tutela della città di Venezia e del suo territorio dagli inquinamenti delle acque”*, che fornisce organica disciplina degli scarichi in laguna (precede addirittura la Legge Merli, n. 319/76, ed in territorio lagunare la sostituisce) e determina le caratteristiche degli impianti di depurazione (attuazione della delega conferita al Governo dall'art. 9 della L. 171/73).
- **L. 29 novembre 1984, n. 798** – *“Nuovi interventi per la salvaguardia di Venezia”*, che rifinanzia la L. 171/73 apportandovi varianti e modifiche, senza tuttavia cambiare l'attribuzione delle competenze di Stato, Regioni, Comuni.
- **L. 8 novembre 1991, n. 360** – *“Interventi urgenti per Venezia e Chioggia”*, che definisce le competenze degli interventi e ridisegna la Commissione per la salvaguardia di Venezia.
- Il protocollo sperimentale recante ***“Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi dei canali di Venezia (art. 4, comma 6, Legge 360/91)”***, noto come ***“Protocollo Venezia”***,

rappresenta l'intesa raggiunta il 30 marzo 1993 (e siglata in data 07 Aprile 1993) tra il Ministero dell'Ambiente, il Magistrato delle Acque, la Regione Veneto, i Comuni di Venezia e Chioggia e la Provincia di Venezia in applicazione della Legge 8 novembre 1991, n. 360 "Interventi urgenti per Venezia e Chioggia" (art. 4, comma 6).

- **L. 5 febbraio 1992, n. 139** – "*Interventi per la salvaguardia di Venezia e della sua laguna*", colma un vuoto lasciato dalle due precedenti leggi speciali ove non erano previsti espliciti finanziamenti per la manutenzione dei rii, compreso il restauro delle fondazioni. Favorisce inoltre il superamento dell'intreccio di competenze tra gli organi istituzionali imponendo la redazione di un accordo di programma (ai sensi e per gli effetti dell'art. 27 della legge 8 giugno 1990, n. 142) che favorisca il coordinamento degli enti mediante progetti integrati per la realizzazione degli interventi di tipo idraulico, di recupero del degrado statico degli edifici, di natura igienico-ambientale e per l'esecuzione di interventi connessi alle acque alte ed alla conseguente difesa dei centri abitati. L'Accordo di programma tra Magistrato, Regione Veneto e Comune di Venezia previsto nell'art. 5 della legge 139/92 viene sottoscritto l'8 agosto 1993: in esso viene individuato nel Comune di Venezia il soggetto istituzionale attuatore degli interventi integrati.

Ad integrazione del quadro legislativo definito si individuano:

- **D.L. 30 luglio 1994, n. 476** – "*Interventi urgenti per il risanamento e l'adeguamento dei sistemi di smaltimento delle acque usate e degli impianti fognari dei centri storici e nelle isole dei Comuni di Venezia e di Chioggia*" (reiterato nel **D.L. 560/94**), stabilisce che i Comuni di Venezia e Chioggia elaborino, entro il 30 giugno 1995, ad integrazione del "*Piano per la prevenzione dell'inquinamento ed il risanamento delle acque del bacino idrografico immediatamente sversante nella laguna di Venezia*", progetti di fognatura e di depurazione delle acque usate, provenienti dai centri storici, dalle isole e dai litorali del Lido, di Pellestrina e da Treporti, secondo criteri e tecnologie adeguati a realizzare nell'intera area lagunare gli obiettivi previsti dall'**art.5 della direttiva 91/271/EC** per le aree sensibili.
- **L. 31 maggio 1995, n. 206**, recepisce e ribadisce le disposizioni delle norme suddette.
- **D.P.C.M. 12 febbraio 1999**, "*Accordo sulla chimica a Porto Marghera*", estende le disposizioni del "*Protocollo Venezia*" anche ai canali di grande navigazione di Venezia.

1.4 LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO^V

I canali interni delle lagune del Friuli-Venezia Giulia sono da sempre stati interessati dal fenomeno dell'interramento, particolarmente significativo a causa della bassa profondità delle acque. Dall'inizio del secolo e fino agli anni Sessanta, la manutenzione dei fondali è stata effettuata attraverso periodici dragaggi, con collocazione dei materiali di risulta ai lati dei canali, dandosi luogo alla formazione delle barene attualmente ancora visibili. In anni recenti, il quadro normativo che regola le attività di dragaggio nella Laguna friulana si è fatto sempre più intricato. L'ingorgo normativo originatosi ha prodotto la sospensione delle periodiche operazioni di manutenzione ai canali ed ai fondali, con conseguente progressivo interrimento delle vie navigabili di accesso alle darsene ed impossibilità fruibilità delle stesse da parte dei natanti. Per inquadrare agevolmente l'evoluzione legislativa si ricordano:

- **L. 5 marzo 1963, n. 366** - "*Norme relative alle lagune di Venezia e di Grado Marano*", che introduce il nulla-osta del Magistrato delle Acque, previo parere del Genio Civile, per le opere di scavo da eseguirsi nei canali di navigazione entro il perimetro lagunare.
- **D.P.R. 15 gennaio 1987, n. 469** - "*Norme integrative di attuazione dello Statuto speciale della Regione Friuli-Venezia Giulia*", che trasferisce le competenze nella gestione delle vie navigabili all'amministrazione regionale, con conseguente rallentamento dell'intensità degli interventi causato da evidenti difficoltà nell'organizzazione delle strutture tecniche di servizio e nel reperimento di risorse economiche necessarie.
- **L.R. 19 novembre 1992, n. 52** - "*Legge urbanistica regionale*", con cui la Regione rilascia autorizzazioni relative ad opere ed interventi sulle linee di costa marittime e lagunari e ad interventi che implicano movimenti di terra superiori a 30.000 mc.
- **D.M. 24 gennaio 1996**, con il quale il Ministero dell'Ambiente autorizza lo scarico a mare, o in barena, o in cassa di colmata, dei materiali dragati, previa esecuzione analisi e rilascio delle necessarie autorizzazioni.
- **D. Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22** (Decreto Ronchi) **e s.m.i.**, in cui le terre di dragaggio vengono classificate come rifiuti.
- Dal 1998 il Ministero dell'Ambiente comincia a pretendere il rispetto dei più restrittivi criteri tecnici contenuti nel "**Protocollo Venezia**", che consente lo scarico a mare dei materiali di risulta dei dragaggi (sabbie, fanghi, limi) o il loro riutilizzo a ricreare barene. Risultando i fanghi estratti dai canali della laguna di Grado e Marano tali da non riuscire a soddisfare il rispetto dei nuovi limiti tabellari imposti, le operazioni di dragaggio vengono interrotte.
- La Regione, con emanazione **del decreto assessorile 16 giugno 1999, n. 633/DRPC/99** "*Norme per lo scavo straordinario dei canali lagunari classificati navigabili*" (già **L.R. 4 gennaio 1999, n. 1** "*Norme per lo scavo straordinario dei canali lagunari classificati navigabili*"), dispone un intervento di dragaggio straordinario in virtù della **L.R. 31 dicembre 1986, n. 64** relativa ad interventi di protezione civile in caso di urgenza o rischi di emergenza.
- Il T.A.R., citato in giudizio dai proprietari delle aree di stoccaggio del materiale rilevato, annulla il decreto di cui sopra con **sentenza 17 gennaio 2000, n. 9**, in

evidenza del fatto che le difficoltà di navigazione lagunare non costituiscono pericolo imminente per la popolazione. Le operazioni di dragaggio vengono nuovamente interrotte. La Regione si difende sostenendo di voler procedere quanto più rapidamente possibile alle operazioni di dragaggio necessarie a ripristinare la corretta navigabilità. L'urgenza è dettata dall'imminente introduzione di una più restrittiva disciplina del Ministero dell'Ambiente che avrà come effetto quello di complicare lo svolgimento delle operazioni richieste per via ordinaria.

- Seguono molteplici **proposte di legge** (iniziative Deputati alla Camera, Consiglieri Regionali...)
- **D.M. 3 aprile 2000**, con cui la Laguna di Grado e Marano viene annoverata nelle *Zone di Protezione Speciale (ZPS)* e tra i *Siti di Importanza Comunitaria (SIC)*.
- **L.R.129-110-01.07** - "*Interventi urgenti per la laguna di Grado e Marano*" (approvato con seduta del Consiglio Regionale 11 maggio 2000), con cui la Regione presenta una soluzione simile a quella prevista per la manutenzione dei canali di Venezia. Il Governo considera la legge invasiva della sfera di competenza statale e rinvia la questione al Consiglio Regionale.
- **D.P.G.R. 11 agosto 2000, n. 0271/Pres.** (BUR del 16 agosto 2000, n. 13), emanato dalla Regione come ordinanza, che considera i fanghi quali rifiuti e ne autorizza lo stoccaggio in quantità pari a 200.000 mc. Non tiene tuttavia conto della **L.R. 7 settembre 1990, n. 43** (*Area sensibile*) e del **D.M. 3 aprile 2000** (*Zona Protezione Speciale*).
- **L. 388/00** - "*Legge Finanziaria 2001*", in cui, con introduzione dell'art. 145, comma 88, Regione e Ministero dell'Ambiente stabiliscono che le disposizioni valide per Venezia si applicano anche ai canali di Marano Lagunare e Grado (stabiliscono in pratica l'applicabilità del "*Protocollo Venezia*" in Friuli-Venezia Giulia).
- **D.M. 18 settembre 2001, n. 468** - "*Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino ambientale*", con cui una parte del territorio della Laguna di Marano Lagunare e Grado viene identificata come sito di bonifica di interesse nazionale.
- **L.R. 18 dicembre 2001, n. 30** - "*Norme per l'attuazione degli interventi di dragaggio dei fiumi e dei canali mediante la realizzazione di barene conterminare, nonché per la realizzazione di impianti di stoccaggio e smaltimento di fanghi non riutilizzabili nell'ambito del comprensorio lagunare*", con cui la Regione garantisce le operazioni che consentono il mantenimento della navigazione interna e del regolare ricambio delle acque.
- **D.P.C.M. 3 maggio 2002** e successiva **Ordinanza 3 giugno 2002, n. 3217** - "*Disposizioni urgenti per fronteggiare l'emergenza socio-ambientali determinatesi nella laguna di Marano Lagunare e Grado*", con cui viene dichiarato, per un periodo di 12 mesi, lo stato di emergenza nella Laguna e attraverso cui viene nominato il dott. Paolo Ciani quale Commissario Delegato per l'emergenza ambientale. Il mandato verrà più volte prorogato (fino novembre 2006).
- **D.M. 24 febbraio 2003** - "*Perimetrazione del sito di interesse nazionale della Laguna di Grado e Marano*", stabilisce il perimetro della zona da sottoporre a caratterizzazione. Il Commissario Delegato per l'emergenza ambientale incarica ICRAM per la caratterizzazione ambientale dell'intera area. La caratterizzazione del sito viene condotta relazionando i valori ottenuti dalle analisi effettuate con i limiti

tabellari individuati dal D.M. 25 ottobre 1999, n. 471 (normativa di riferimento per i suoli⁴). Il servizio, da eseguirsi secondo il *Piano preliminare di caratterizzazione della Laguna di Marano Lagunare e Grado* (consegnato da ICRAM in data 24/07/2002 al Commissario e comprendente soltanto una parte della Laguna) viene affidato all'ATI, costituita dalla Cooperativa Nautilus s.a.r.l., Laboratorio di Biologia Marina di Trieste, laboratoRi s.p.a., WRc plc, Actlabs I.t.d., Imprefond s.r.l., aggiudicataria della gara d'appalto. Con la stesura del *Rapporto conclusivo* della caratterizzazione della Laguna di Marano Lagunare e Grado, si rendono disponibili i dati necessari alla stesura di un adeguato protocollo operativo.

- In occasione della **Riunione** indetta dalla Provincia di Gorizia il **6 luglio 2004**, gli interessati si esprimono favorevolmente rispetto alla definizione di un protocollo operativo per la gestione dei fanghi di risulta dell'attività di dragaggio e/o manutenzione dei canali nell'ambito della Laguna di Grado e Marano. Il protocollo potrà essere elaborato prendendo spunto dal cosiddetto "*Protocollo Venezia*" e migliorato una volta nota la mappatura completa della pericolosità (in relazione alla biodisponibilità) dei fanghi lagunari.
- Il "*Consorzio Aussa-Cornò*" è stato recentemente delegato dal Ministero (nella persona del Commissario Delegato) alla bonifica del sito inquinato di interesse nazionale della Laguna di Grado e Marano.
- **9 giugno 2005** – I carabinieri del Noe sequestrano il canale Banduzzi di Torviscosa nel tratto di 5 km che va dalla darsena della Caffaro fino alla confluenza con l'Aussa all'altezza dell'idrovora Belvat.
- **19 Dicembre 2005** - Sequestro impianto sperimentale di trattamento sedimenti lagunari di Monfalcone e notifica da parte dei Noe al commissario governativo, su provvedimento della magistratura goriziana, di un avviso di garanzia dettato dal conferimento senza autorizzazione da parte del Ministero dell'Ambiente (fatto giustificato dall'esigenza di mantenere la navigabilità del canale) di sedimenti non idonei (6-7 mila mc di sedimenti provenienti dal canale commerciale di Porto Nogaro) al sequestrato impianto di smaltimento fanghi di Monfalcone
- **D.P.C.M.XXX** – "XXX", con cui viene dichiarato lo stato di emergenza nella Laguna e attraverso cui viene nominato l'ing. Verri quale Commissario Delegato per l'emergenza ambientale.

⁴ L'applicazione dei limiti tabellari (Colonne A e B) individuati nel D.M. 471/99 per la caratterizzazione del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale "*Laguna di Marano Lagunare e Grado*" ha sollevato alcune contestazioni (rif. nota prot. 25142/2002 del 19/11/2002, prov. di Gorizia). Infatti, mentre le procedure di campionamento riportate nel D.M. 471/99 possono a tutti gli effetti essere considerate valide ed applicabili, le tabelle di riferimento dallo stesso individuate dovrebbero a rigor di logica essere applicate unicamente ai "*suoli*" e non ai "*sedimenti lagunari*", che, come indicato nel D.Lgs. 152/99 (Allegato 1, p.to 2.1.1), fanno parte integrante del corpo idrico e costituiscono substrato con conformazione chimica e biologica differente dal suolo ("*Lo stato ecologico dei corpi idrici superficiali è l'espressione della complessità degli ecosistemi acquatici, e della natura fisica e chimica delle acque e dei sedimenti, delle caratteristiche del flusso idrico e della struttura del corpo idrico ...*"). Per la caratterizzazione sarebbe perciò più corretto, contrariamente a quanto disposto, far riferimento alle tabelle del Protocollo Venezia, possibilmente adattate alla realtà friulana, in adempimento a quanto previsto dal D. Lgs. 152/99 (che lascia ampi margini a possibili evoluzioni normative) e dal carattere sperimentale dei "Protocollo Venezia".

1.5 IL NUOVO CODICE AMBIENTALE^{VI}

Ad integrazione di quanto fin qui indicato si ritiene opportuno delineare il tormentato iter del **Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152**, recante **"Norme in materia ambientale"**. Al momento della redazione del presente lavoro di tesi, le novità introdotte dalla nuova legislazione ambientale in materia di gestione dei sedimenti contaminati appaiono ancora nebulose. Ci si limiterà perciò ad individuare in termini generali le novità introdotte dal nuovo Codice Ambientale.

Il **Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152** è entrato in vigore il 29 aprile 2006 ed è stato pubblicato come Supplemento Ordinario alla Gazzetta Ufficiale n.88 del 14 aprile 2006. È stato emanato ai sensi della Legge 15 dicembre 2004, n. 308.

Il Decreto 152/2006, cd. Codice Ambiente, è suddiviso in sei parti costituite da 318 articoli.

La parte I, "Disposizioni Comuni", stabilisce le disposizioni comuni applicabili a tutto il decreto: in particolare specifica l'ampiezza del suo ambito di applicazione. L'art. 3, nel dettare la disciplina transitoria, prevede che i regolamenti di attuazione ed esecuzione in materia ambientale (c.2), nonché le norme tecniche in materia ambientale (c.3), già vigenti, rimarranno in vigore per altri due anni, il periodo necessario perché il governo ed il ministero possano adottare i necessari provvedimenti per la modifica e l'integrazione di tali atti.

La parte II consta di quattro titoli, 49 articoli e cinque allegati, in materia di Via (procedure per la Valutazione di Impatto Ambientale), Vas (Valutazione Ambientale Strategica) e Ippc (Autorizzazione Ambientale Integrata).

La parte III tratta le Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche. Dedicata la maggior parte dell'articolato alla disciplina delle acque.

La parte IV tratta le Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati. Per quanto concerne la nozione di rifiuto l'articolo 264, lettera 1) abroga l'articolo 14 del D. Lgs. 138/2002, che ha destato tanti problemi normativi all'Italia e altrettante censure della Corte di Giustizia, anche se di fatto l'art. 181, c.13, lo riproduce attraverso l'utilizzo del concetto di materie prime secondarie.

La parte V tratta le Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera.

La parte VI tratta le Norme in materia di tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente. Il tema del danno all'ambiente è un argomento di attualità in quanto sia nella legge delega ambientale (308/2004) sia nella Legge Comunitaria 2004 il legislatore aveva manifestato la necessità di un decreto legislativo di riordino che riguardasse la tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente.

Con l'intento di rendere maggiormente aderente alle norme comunitarie la disciplina dei rifiuti introdotta dal Codice Ambientale, rispondendo alle censure comunitarie a carico dell'Italia in alcuni delicati settori, sono stati emanati, rispettivamente in agosto ed in ottobre 2006, due decreti legislativi di modifica non ancora entrati in vigore al momento della redazione della presente tesi.

Le misure operative contenute nel primo dei decreti correttivi approvato dal Consiglio dei Ministri il 31 agosto 2006 attengono a:

- la proroga dell'operatività dell'Autorità di Bacino, nelle more della costituzione dei distretti idrografici e della revisione della relativa disciplina legislativa;
- la soppressione dell'Autorità di Vigilanza sulle risorse idriche e sui rifiuti;
- la proroga da sei a dodici mesi del termine per l'adeguamento dello Statuto del Consorzio Nazionale Imballaggi (CONAI) ai principi contenuti nel decreto, in particolare a quelli di trasparenza, efficacia, efficienza ed economicità, nonché quelli di libera concorrenza nelle attività del settore.

Il 12 ottobre 2006 il Consiglio dei Ministri ha approvato il secondo decreto legislativo correttivo del Codice Ambientale. Il provvedimento modifica la parte terza e quarta del D. Lgs. 152/2006 ed introduce, in particolare, correzioni alle norme sugli scarichi idrici, la **definizione di rifiuto** e la disciplina delle materie prime secondarie, dei sottoprodotti e delle terre e rocce da scavo. Di particolare rilevanza l'intervento sulla nozione di rifiuto, motivato anche dall'intento di risolvere la procedura di infrazione aperta a livello comunitario nei confronti dell'Italia a causa della restrittività ravvisata nella nozione di "rifiuto" introdotta a livello nazionale. In materia di rifiuti, e sempre al fine di renderle più aderenti al dettato comunitario, sono state riscritte le nozioni di sottoprodotto e di materia prima secondaria, che nella versione originale del Codice, includevano sostanze che, ai sensi della normativa europea, avrebbero dovuto invece essere considerati rifiuti; viene anche introdotta la nozione di prodotto recuperato.

Inoltre, il decreto ripristina la nozione di "scarico diretto", in modo da precludere la possibilità che i rifiuti liquidi possano venire a confluire nelle acque reflue esenti da smaltimento. È reintrodotta quindi una netta distinzione tra la nozione di acque di scarico e quelle di rifiuti liquidi. È inoltre eliminata la possibilità di smaltire una parte dei rifiuti urbani tramite gli impianti di depurazione delle acque reflue: questa previsione è contraria alla direttiva 91/271/CEE sulle acque reflue urbane.

È stata abrogata la norma che esclude le terre e rocce da scavo dal campo di applicazione della disciplina dei rifiuti (art 186) ed è stata modificata la disciplina del combustibile da rifiuti di qualità elevata (Cd-Q), che il Codice escludeva dal regime giuridico dei rifiuti, in violazione delle norme europee. Nel provvedimento vengono anche recepite le osservazioni delle commissioni parlamentari e della Conferenza unificata espresse in sede di parere del primo provvedimento correttivo approvato ad agosto. Nel provvedimento si delinea anche la ricostituzione del Comitato di vigilanza sulle risorse idriche e dell'Osservatorio nazionale dei rifiuti. Particolari disposizioni mirano al rilancio della raccolta differenziata.

Va ricordato, infine, che l'entrata in vigore delle norme su Via e Vas è stata prorogata al 31 gennaio 2007 dalla Legge 228/2006 entrata in vigore il 18 luglio 2006 e che il Ministro dell'Ambiente ha revocato 6 dei 17 Decreti Attuativi del Codice dell'Ambiente, già dichiarati inefficaci con un avviso del 26 giugno 2006 dello stesso Ministro.

Con un comunicato pubblicato sulla G.U. n. 146 del 26 giugno 2006, infatti, il Ministero dell'Ambiente aveva reso nota l'inefficacia, per un vizio procedurale nell'iter di approvazione, dei diciassette decreti ministeriali ed interministeriali attuativi del Codice Ambiente. I decreti sono inefficaci perché, non essendo stati a suo tempo inviati per essere sottoposti al preventivo e necessario controllo della Corte dei conti ai sensi dell'art. 3, primo comma, della Legge n. 20 del 14 gennaio 1994, non sono stati registrati dalla Corte dei conti stessa. Le Regioni hanno presentato intanto alla Corte Costituzionale ricorsi contro il D. Lgs. 152/2006. L'udienza è stata fissata per il 5 giugno 2007.

1	RIFERIMENTI NORMATIVI IN MATERIA DI DRAGAGGI E PROCEDURE DIGESTIONE DI SEDIMENTI CONTAMINATI	1
1.1	NORMATIVA COMUNITARIA ED INTERNAZIONALE	1
1.1.1	Convenzioni	1
1.1.2	Direttive	3
1.2	NORMATIVA NAZIONALE	4
1.3	LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI VENEZIA	6
1.4	LEGISLAZIONE A SALVAGUARDIA DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO	8
1.5	IL NUOVO CODICE AMBIENTALE	11

^I "Contaminated Sediments in European River basins" – European Sediment Research Network

^{II} <http://www.helcom.fi/>

^{III} <http://www.unepmap.org/home.asp>

^{IV} "Primi risultati sulla trattabilità biologica di sedimenti marini della laguna di Venezia contaminati da IPA e Olii Minerali" – R. Cesaro, A. Giordano, L. Stante, F. Dirozzi, G. Bortone – I.A. vol. XXXII n. 9 settembre 2003.

^V "Il problema dei dragaggi nelle lagune costiere del Friuli-Venezia Giulia" - Luca De Pauli, Giuffrè Ed.

^{VI} "Ingegneri del Friuli Venezia Giulia" n. 4 del 2006.

2 IL COMPARTO "SEDIMENTO" E LA SUA CONTAMINAZIONE

2.1 CLASSIFICAZIONE DEI CONTAMINANTI

2.1.1 Classificazione dei contaminanti¹

Per **contaminante** si intende una qualsiasi sostanza, di origine naturale o antropica, che si accumula nell'ambiente ed altera i suoi equilibri naturali. In particolare, si distinguono:

- **COMPOSTI INORGANICI** (non biodegradabili)
 - METALLI (macronutrienti e micronutrienti): *Al, As, Cd, Co, Cr, Cu Ni, Pb, Zn, Cr(VI), Hg*
 - ORGANOMETALLI (METALLI IN FORMA ORGANICA): *Metilmercurio CH₃Hg⁺ (oppure MMHg), ...*
 - NON METALLI
 - *fosforo totale, azoto totale e potassio* (nutrienti o fertilizzanti)
 - *Carbonio Organico Totale (TOC)*
 - *Cianuri CN⁻ (liberi e totali), Bromuri Br⁻, Fluoruri Fl⁻, ...*
 - RADIONUCLIDI
- **COMPOSTI ORGANICI** (biodegradabili e non biodegradabili)
 - IDROCARBURI
 - TPHs (Idrocarburi Totali, Pesanti: C_{>=12}, Leggeri: C_{<12}), tra cui:
 - PAHs o IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici): *Benzo (a) Antracene, Benzo (a) Pirene, Benzo (b) Fluorantene, Benzo (k) Fluorantene, Benzo (g,h,i) Perilene, Crisene, Dibenzo (a,e) Pirene, Dibenzo (a,l) Pirene, Dibenzo (a,i) Pirene, Dibenzo (a,h) Pirene, Dibenzo (a,h) Antracene, Indeno (1,2,3-c,d) Pirene, Pirene, ...*
 - NITROAROMATICI (TNT, ...)
 - ORGANOSTANNICI (TBT, ...)

- FENOLI (C₅H₅ – OH), ANILINE (C₅H₅ – NH₂) = aromatici caratterizzati dalla sostituzione di 1 atomo di H del benzene C₆H₆ con "gruppi sostituenti" (–OH ed–NH₂ rispettivamente). Tra i fenoli vi sono i clorofenoli (v.oltre)
- ORGANOALOGENATI (=derivati alogeni degli idrocarburi)
- ALOGENI AROMATICI (=composti organici aromatici clorurati)
 - PCBs (Policlorobifenili): atomi di Cl sostituiscono atomi di H
 - Diossine e furani: differiscono per il contenuto in Cl
 - Clorobenzeni: *Monoclorobenzene, 1,2-Diclorobenzene, 1,4-Diclorobenzene, 1,2,4-Triclorobenzene, 1,2,4,5-Tetraclorobenzene, Pentaclorobenzene, Esaclorobenzene*
- ALOGENI ALIFATICI (=composti organici alifatici clorurati): *cloroformio (triclorometano), dicloroetilene, tricloroetilene (TCE), tetracloroetilene (PCE), ...*
- FENOLI CLORURATI (CLOROFENOLI): *2-Clorofenolo, 2,4-Diclorofenolo, 2,4,6-Triclorofenolo, Pentaclorofenolo,*
- PESTICIDI CLORURATI (e FITOFARMACI): *Alaclor, Aldrin, Atrazina, alfa-Esaclorocicloesano, beta-Esaclorocicloesano, gamma-Esaclorocicloesano (Lindano), Clordano, DDD, DDT, DDE, Dieldrin, Endrin, Esteri dell'Acido Italoico, Bis-(2-Etil Esil) Ftalato, Butil Benzil Ftalato, Dietil Ftalato, Dimetil Ftalato, Di n-Butil Ftalato, Di n-Octil Ftalato, ...*

2.1.2 Il potenziale tossico

Per **potenziale tossico** di un contaminante si intende il *rischio conseguente l'immissione dell'inquinante nell'ambiente circostante*. Si valuta con curve dose¹/risposta, cioè attraverso una stima della concentrazione dell'inquinante (biodisponibilità) e della dose tossica per l'individuo (legata alla potenziale bioaccumulabilità).

Non necessariamente il contaminante preserva nel tempo il suo stato di aggregazione, potendo, al variare delle condizioni ambientali, diventare biodisponibile. I contaminanti (organici ed inorganici) possono infatti mutare forma chimica (attraverso reazioni di ossidoriduzione, biotrasformazioni, idrolisi, reazioni acido-base trasformazioni fitochimiche,...), variando **biodisponibilità** ed, evidentemente, la propria tossicità. Si individuano in particolare:

A livello internazionale, per definire la qualità dei sedimenti marini, è stata proposta la conduzione di analisi integrate, un approccio multidisciplinare (chimico, biologico e tossicologico) definito Sediment Quality Tread (Chapman, 1986).

Le **indagini ecotossicologiche** ed in particolare i saggi biologici consentono di valutare gli effetti tossici della frazione biodisponibile dei contaminanti e di fornire risposte integrate sugli effetti dei contaminanti per gli organismi, richiedendo generalmente minori risorse tecniche ed economiche rispetto alle analisi chimiche.

Fornendo informazioni sulla biodisponibilità dei contaminanti mediante impiego di analisi di tipo ecotossicologico è possibile valutare il reale **rischio ambientale**, anche senza identificare o quantificare l'agente chimico responsabile della risposta tossica.

¹ Dose (LDn): quantità della sostanza (fornita con l'esposizione) per unità di massa corporea (mg/kg).

Le indagini ecotossicologiche costituiscono perciò una tipologia di indagine supplementare ma indispensabile che può trovare un'applicazione specifica in molti settori operativi legati ai sedimenti quali il monitoraggio della qualità degli ambienti costieri, l'attività di bonifica dei siti inquinati, la gestione dei sedimenti derivanti dall'attività di dragaggio portuale.

2.2 IL SEDIMENTO COME COMPARTO AMBIENTALE^{II}

Come è intuibile, il sedimento marino, fluviale o lacustre, altro non è che un suolo in condizioni di saturazione di acqua. In alcuni casi, come nel mare o nelle lagune, il sedimento, periodicamente, può rimanere allo scoperto per brevi o lunghi periodi di tempo. In tal caso alle reazioni tipiche dell'ambiente acquatico possono aggiungersi quelle della fotochimica diretta od indiretta.

In generale, peraltro, quando parliamo di sedimenti, ci riferiamo a masse inorganiche di varia composizione e reattività che si trovano al di sotto di un certo livello di acqua.

Uno dei maggiori problemi che si riscontrano nei sedimenti è l'alterazione dei cicli biogeochimici degli elementi naturali, accompagnata e aggravata, oggi, dalla presenza ormai praticamente costante di molecole di nuova sintesi molto persistenti.

Il sedimento è un vero e proprio reattore chimico in cui si realizzano processi chimico-ambientali ed interazioni principalmente col comparto acqua, ad esso sovrastante, che funge da tramite necessario per il passaggio di composti chimici (inquinanti, tossici o non) al biota (elemento del comparto biosfera).

A livello dell'interfaccia acqua/sedimento (in cui il sedimento si trova sotto forma di uno strato composto soprattutto di acqua – ca. il 95 % - e di particelle molto ricche in materia organica si creano equilibri dinamici che giocano un ruolo determinante negli scambi tra i vari compartimenti, nella messa in gioco di concentrazioni più o meno elevate, nella capacità più o meno marcata di fungere da sink (eliminatore) per un certo composto quando le caratteristiche chimico-fisiche sono compatibili, ma così pure, nel caso opposto, di fungere da comparto di minimo ma continuativo passaggio.

I delicati equilibri chimici che si instaurano tra sostanze aventi un coefficiente di ripartizione favorevole all'adsorbimento nel sedimento e che quindi difficilmente in linea teorica vengono rilasciate ad una soluzione acquosa, mostrano proprio a questo livello tutta la loro dinamicità; l'equilibrio, in quanto tale, può, infatti, essere continuamente spostato anche nella direzione meno probabile per continuo ricambio della colonna d'acqua, o per movimenti improvvisi e alteranti la matrice del sedimento, o per la semplice bioperturbazione ad opera di animali detritivori o fossori o scavatori.

Il sedimento tende poi a comprimersi a mano a mano che si scende in profondità con una **riduzione in contenuto d'acqua** che può arrivare al 50 % entro poche decine di centimetri dipendendo dalla granulometria e dal tipo di litologia proprio del sedimento oltre che dal contenuto in materia organica (acidi umici, acidi fulvici ed umina).

Questo fenomeno è importante, dal punto di vista ecotossicologico in quanto, in linea generale, si può affermare che tanto più il sedimento risulta compattato e meno ricco in umidità tanto più lenta (ancorchè non impossibile) sarà la mobilità delle sostanze in esso contenute e tanto più lento e difficile (sfavorito) sarà quindi il rilascio alla colonna d'acqua.

A seconda delle condizioni della colonna d'acqua sovrastante, il sedimento dello strato più in superficie, oltre che dipendentemente dalla sua tipologia (l'insieme di quei caratteri brevemente riportati sopra), può trovarsi in differenti condizioni di **ossigenazione** che ne determinano differenti caratteristiche, sia nel rapporto con fattori abiotici, (ad esempio

precipitazione di metalli da parte di solfuri o di ossidi di ferro e/o manganese), che nel rapporto con fattori biotici, (ad esempio la prevalenza di una comunità batterica rispetto ad un'altra) e quindi capacità di adattamento e detossificazione differenti (disponibilità di vie degradative diversificate per i composti organici).

L'ossigeno disciolto nelle acque può presentare ampie fluttuazioni andando da condizioni di sovrassaturazione, in concomitanza con l'attività fotosintetica delle alghe, a condizioni di ipossia o addirittura di anossia quando l'attività batterica sottrae ossigeno durante i processi di demolizione della sostanza organica. Laddove vi sia la presenza di una grande quantità di detrito vegetale dovuto allo sviluppo algale (fenomeni di eutrofizzazione) si possono verificare anossie particolarmente gravi soprattutto d'estate e durante la notte, quando l'attività fotosintetica dei vegetali non riossigena più le acque. In questi casi l'instaurarsi di condizioni anaerobiche favorisce l'attività di batteri che rilasciano nell'acqua prodotti tossici del loro metabolismo, quali ammoniaca e idrogeno solforato.

In genere, quando la colonna d'acqua è sufficientemente ossigenata, anche il sedimento si trova in condizioni di ossigenazione, ovvero in uno stato di aerobiosi avente un caratteristico valore di potenziale redox di circa +400 mV. Lo strato che si definisce più attivo di un sedimento, dove cioè avviene la maggior parte dei fenomeni degradativi, si ritrova sempre nei primi 5-10 cm. Nel caso invece sia povero di ossigeno, fenomeno non raro quando non sussiste ricambio d'acqua o esso non sia sufficiente a controbilanciare forti eventi di eutrofizzazione con carichi di BOD elevati, se non in condizioni di vera e propria anossia, il sedimento viene detto anaerobico o anossico (ipossico lo stadio intermedio) e la determinazione del potenziale redox mostra chiaramente valori negativi. Anche in condizioni ottimali comunque scendendo in profondità nel sedimento si va incontro a livelli sempre meno ossigenati sino a raggiungere uno strato con potenziale di ossidoriduzione negativo. È interessante rilevare che nella stratigrafia di un sedimento la zona di passaggio intermedia (a media ossigenazione) decade rapidamente creando una zona di forte discontinuità, detta per l'appunto *redox potential discontinuity zone*. Lo spessore dello strato aerobico ha quindi profonde implicazioni sul destino dei composti inquinanti, sia organici che inorganici (i quali spesso pur presentando più stati di ossidazione ne mostrano una di maggiore stabilità).

2.3 IL RUOLO DEI SEDIMENTI COME "FINAL FATE" DEGLI INQUINANTI

La migrazione degli inquinanti nel sedimento è di notevole importanza dato che lo strato attivo di un sedimento, anche se limitato a pochi centimetri di spessore, diventa invece significativa se si considerano l'enorme estensione dei mari e degli oceani. Peraltro, anche in corpi d'acqua di dimensioni più ridotte, è ben noto il ruolo giocato dai sedimenti nel passaggio di inquinanti durante il ravvenamento delle falde da parte dei fiumi, laghi, ...

L'azione dei sedimenti come accumulatori d'inquinanti tossici e come sorgente successiva di contaminazione delle acque sovrastanti è emersa pesantemente solo negli ultimi trent'anni con gli studi dei radionuclidi artificiali degli anni sessanta e la contaminazione dei metalli pesanti del fiume Reno. Un'ulteriore spinta alla valorizzazione dei sedimenti come ambito particolare nella dinamica ambientale dei tossici è stato dato dai gravi incidenti di Minamata (Giappone) ove il mercurio scaricato ed accumulato nei sedimenti dalle fabbriche si trasformava, in parte, in metil-mercurio d'estrema neurotossicità. Piano piano i sedimenti, quindi, assumevano sempre più interesse quale non solo come *sinking device* (sistema di eliminazione o di affondamento) ma anche come punto di rilascio non inizialmente previsto.

Inizialmente l'interesse è stato puntato solo sui metalli ed i metalli pesanti in particolare partendo da principi utilizzati nella ricerca dei punti minerari. Infatti la presenza di metalli non

d'origine antropica (ossia di lavorazioni industriali) nei sedimenti dei corpi d'acqua superficiali, se opportunamente determinata attraverso campionamenti frequenti lungo l'asta di un fiume, consentiva di determinare con esattezza le aree ricche di un certo metallo di cui si trovavano tracce consistenti nei sedimenti a valle del punto d'esistenza del filone minerario.

La scoperta delle capacità leganti e complessanti dei sedimenti antichi e le conoscenze più approfondite della formazione dei nuovi sedimenti ed il loro progressivo invecchiamento (diagenesi) ha permesso di scoprire un nuovo mondo di reattività ambientale anche per i composti organici ed una incredibile serie di interazione tra matrici inorganiche, strutture chimiche organiche e, ancora, organometalliche.

Il sedimento è perciò ben più di una semplice struttura di appoggio alla massa d'acqua che vi fluisce sopra; è in realtà quasi un corpo vivo che interagisce in continuo con l'acqua sovrastante al punto, in particolari situazioni, da condizionarne lo stato di qualità.

2.4 PROCESSI DI ADSORBIMENTO NEL SUOLO E NEL SEDIMENTO

I processi di adsorbimento rappresentano un passaggio fondamentale della *storia* ambientale di un inquinante emesso in un sistema acquicolo. Infatti, il passaggio da una fase dispersa nel solvente acqua ad una di integrazione con una matrice solida modifica grandemente la reattività del composto stesso nei riguardi di processi degradativi ed ossidativi (es.: fotolisi, biodegradazione batterica).

L'adsorbimento della molecola su una struttura solida, ad esempio, implica una certa schermatura della molecola alla luce incidente come pure se la molecola è adsorbita, deve desassorbirsi per passare nella cellula batterica ai fini di iniziare il processo di biodegradazione.

Il processo di adsorbimento è, normalmente, assai complicato e formato da più interazioni alcune delle quali assolutamente generali e valide per ogni tipo di composto, altre, invece, specifiche. Tra queste ultime, ad esempio, sono da ricordare le reazioni conseguenti alla ionizzazione del composto, la presenza nel composto stesso di gruppi funzionali in grado di reagire chimicamente con la matrice ecc.

2.4.1 Introduzione

Il comportamento di un composto chimico in un sistema ambientale non può essere descritto e previsto se non si conoscono **le interazioni** della molecola specifica del composto con tutte le altre che compongono il sistema in cui il composto è immesso. Ciò in pratica significa conoscere **le interazioni energetiche** tra la molecola in esame e tutte le altre.

Tutte le reazioni ambientali (chimica, fisica o fisico-chimica) sono sempre **indirizzate al raggiungimento del minimo contenuto energetico del prodotto finale** della reazione stessa con aumento dell'entropia globale.

Ad es.: Un processo di **adsorbimento** si realizza quanto il complesso adsorbito-adsorbente ha un livello energetico minore di quello posseduto dai due (adsorbito ed adsorbente) separati. Per effettuare il processo opposto (**desassorbimento**) è necessario fornire energia.

La prima cosa che dobbiamo ricordare è che lo stato energetico di un sistema dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla sua composizione chimica. Quando parliamo dello stato energetico di una molecola, in realtà ci riferiamo a tutta la popolazione di quella specie molecolare in rapporto a tutte le altre presenti nel sistema: quindi parliamo di un valore medio di energia riferito a quella popolazione di molecole. In buona sostanza l'energia di un

composto i-esimo nel sistema scelto può essere riferita a una cosiddetta **energia libera totale** che è rappresentata dalla somma dei contributi energetici di tutte le specie presenti. Infatti ogni molecola presente nel sistema non può non interagire con le altre sia attraverso legami di Van der Waals, legami di idrogeno, legami dipolo-dipolo ecc., sia per occupare uno spazio preciso (impedimenti sterici), quand'anche non vi siano specifici processi chimici o chimico-fisici (es.: processi di complessazione, di cui il più semplice, in soluzione acquosa, è dato dal processo di solvatazione del composto in esame con le molecole d'acqua). Tutte queste interazioni **contengono energia** che deve essere ridotta, alla fine della somma dei processi, al minimo possibile (**condizione di equilibrio, corrispondente alla massima entropia del sistema**). In termini termodinamici noi diremo che **l'entropia dei sistemi** esaminati tende sempre ad aumentare: legge fondamentale ed indissolubile in tutti i sistemi non viventi.

Se esaminiamo il contenuto di energia di un sistema potremo usare almeno cinque funzioni di stato dell' Energia come H o entalpia, G o energia libera di Gibbs, A o Energia libera di Helmholtz, U o Energia interna e S o Entropia.

2.4.1.1 Potenziale chimico e fugacità

In scienza ambientale, ha particolare interesse la energia libera di Gibbs perchè fornisce un mezzo pratico per valutare quanto una reazione chimica è lontana dallo stato di equilibrio quanto i reagenti ed i prodotti sono allo stato standard. **L'energia libera di Gibbs è data dal contributo di energia libera di ogni singolo componente (potenziale chimico) moltiplicata per il numero di moli con cui il composto partecipa al sistema globale.** È come se in un contenitore chiuso contenente un gas a pressione ambiente, introducessimo una ulteriore aliquota dello stesso gas, mantenendo le condizioni di temperatura e volume costanti: è ovvio che la pressione (= energia) aumenta in funzione del numero di moli introdotte. Questa energia aggiunta noi la definiamo come energia libera del sistema ed, in particolare, come potenziale chimico del componente aggiunto (i-esimo). Il **potenziale chimico** è quindi una *entità di grande importanza poiché consente di definire la tendenza di un componente il comparto a trasferirsi da quel comparto ad un altro ovvero a subire modificazioni nel comparto stesso*. Tanto più elevato è il potenziale di un composto, tanto più tenderà a modificare il suo status per raggiungere condizioni di minima energia del comparto stesso ovvero di equilibrio.

Ben si presta la *similitudine con l'idraulica* ove, in un *sistema di vasi comunicanti*, il livello di un liquido maggiore in un vaso rispetto ad un altro, forza il liquido stesso a passare nel secondo fino al raggiungimento del livello intermedio: si è raggiunto lo stato di equilibrio. Ma, attenzione, il livello (potenziale) è ora uguale in ambedue i vasi ma la quantità che ogni vaso contiene del liquido è congruamente diversa. In maniera analoga quando il composto chimico in un comparto è ad un livello di potenziale elevato, quando il comparto viene messo in comunicazione con un secondo ove il potenziale chimico dello stesso composto è assai basso, immediatamente si ha un movimento di massa al fine di equilibrare il sistema verso il valore minimo possibile di energia. Ma quando si raggiunge il valore di equilibrio, ancora si può notare come i due comparti abbiano un valore di massa considerevolmente diverso

In particolare è in equilibrio tra due fasi un composto i cui potenziali chimici sono uguali in ambedue le fasi. La **costante di ripartizione K_d** fornisce *un'indicazione di come il composto si ripartisca tra le due fasi*. È quindi pensabile che ogni volta che un composto si trova a ripartirsi tra due fasi (gas/liquido, gas/solido, liquido/solido ecc.), all'equilibrio esisterà sempre un rapporto di concentrazioni (o meglio di attività) esprimibile, per una data

temperatura, con una costante. In generale, un composto A si ripartisce tra due fasi (1 e 2) in funzione del potenziale chimico. *All'equilibrio il potenziale chimico del composto è eguale nelle due fasi ed il rapporto tra le concentrazioni è espresso da un valore costante (K_d) a temperatura e forza ionica costanti.* Con g_i^e si indica l' **energia libera parziale molare in eccesso**. Tanto più grande è il suo valore tanto più il composto si trova in una posizione "scomoda" e tanto maggiore sarà la sua "tendenza" ad andarsene dal sistema verso una fase più confortevole.

Il potenziale chimico peraltro non può essere osservato direttamente; e per questo motivo Lewis, nel 1901, creò il concetto di **fugacità**. Si tratta di una entità legata strettamente al potenziale chimico ma è più pratica da usare poiché indica la *tendenza relativa delle molecole a sfuggire da un sistema verso un altro*. La fugacità è quindi una quantità termodinamica correlata al potenziale chimico o all'attività che caratterizza la tendenza di uno specifico composto chimico a fuggire da una fase.

Per *parallelismo con il calore*, si può dire che la fugacità sta alla diffusione di una massa come la temperatura sta alla diffusione del calore. Come il calore diffonde sempre da sistemi a temperatura più elevata a quelli a temperatura più bassa, analogamente la massa diffonde da livelli a più elevata fugacità a quelli a più bassa fugacità.

Il potenziale chimico e la fugacità, sono **entità relative**, vale a dire che abbiamo bisogno di uno stato di riferimento per calcolarne le variazioni. In realtà tutti i sistemi (e non solo ambientali) si basano su stati di riferimento più o meno arbitrari. Ciò in particolare discende dal fatto che noi, integrando le equazioni differenziali che esprimono il fenomeno, otteniamo risultati sotto forma di differenze. La definizione degli **stati di riferimento standard** è quindi molto importante nella valutazione dei potenziali chimici e, conseguentemente, delle fugacità. Gli stati di riferimento più comuni, in scienza ambientale, sono :

- lo stato di liquido puro, quando abbiamo a che fare con processi di trasferimento di fase;
- lo stato di infinita diluizione quando abbiamo a che fare con reazioni di composti chimici, in fase acquosa (ad esempio il trasferimento di protoni in acqua);
- gli elementi, nella loro forma naturale, quando abbiamo a che fare con reazioni, i cui legami chimici si rompono o si formano.

Una volta definito (arbitrariamente) lo stato di riferimento dobbiamo anche stabilire le condizioni per il nostro stato che sono normalmente: la pressione, la temperatura e la concentrazione. Poiché queste condizioni sono definite condizioni standard, esse, assieme allo stato di riferimento, definiscono lo stato standard della specie considerata. In campo ambientale sceglieremo, come **condizioni standard** la **temperatura di 25°C** e la **pressione di 1 atmosfera**.

2.4.1.2 Solubilità

La **solubilità** in acqua di un composto chimico è l'abbondanza massima di quel composto per unità di volume nella fase acquosa quando la soluzione è in equilibrio con il composto puro nel suo effettivo stato di aggregazione (gas, liquido, solido) ad una data temperatura e pressione. La solubilità, in questo caso, si riferisce alla soluzione satura a quella temperatura e pressione (C_w^{sat}).

Anche per la solubilità è possibile trattare il processo *in termini termodinamici*: nel caso, ad esempio, di un composto organico, la solubilità è legata alla differenza di potenziale chimico del

composto nella fase del composto organico puro e liquido (quindi circondato da molecole della sua stessa "famiglia") e quello nella soluzione acquosa, laddove, solvatato, è circondato da molecole "estrane". La differenza tra i due potenziali chimici ossia le differenze in energie libere, determina lo spostamento di fase del composto e, quindi, la sua solubilità. *Il processo di solubilità è legato alla interazione delle molecole del soluto con quelle del solvente in quanto le prime devono legarsi alle molecole del secondo attraverso molteplici legami (energia di dissoluzione).*

I principali legami che si verificano nella fase acquosa durante il processo di "solvatazione" o dissoluzione di un composto sono le forze di Van der Waals, la formazione di dipoli indotti, l'esistenza di dipoli e la combinazione multipla di essi. Sono sempre legami dovuti a differenze di polarità tra molecole per delocalizzazione degli elettroni che uniscono atomi ad elettroaffinità (chiamata anche elettronegatività) diversa; ciò provoca cariche parziali positive negli atomi da cui gli elettroni si allontanano e cariche parziali negative in quelli verso i quali gli elettroni si dirigono. Le forze di Van der Waals sono dovute alla delocalizzazione degli elettroni orbitali per l'avvicinarsi di dipoli. I dipoli indotti sono dovuti all'avvicinarsi di molecole od atomi caricati che attirano o respingono cariche positive o negative nelle molecole con cui vengono in contatto.

Una seconda operazione che le molecole del soluto devono svolgere è quella di realizzare uno spazio (cavità) nella massa molecolare del solvente. Ciò richiede *energia poiché bisogna vincere le repulsioni dovute alle varie polarità.*

Oltre alla **temperatura**, un altro fattore che influenza la solubilità è l'**azione della forza ionica** ossia l'effetto dei sali inorganici disciolti sulla solubilità e sui coefficienti di attività dei composti inquinanti. Si è osservato che per composti organici non polari, l'azione di ioni comunemente presenti nelle acque superficiali (metalli alcalini, alcalino terrosi, cloruri, solfati ecc.) ne diminuisce la solubilità in acqua, aumentandone i relativi coefficienti di attività. Nelle aree estuarine, ove il flusso d'acqua dolce trasportato dal fiume incontra una salinità elevatissima, si realizza tuttavia un processo di liberazione e susseguente strippaggio dei composti organici saturi (**salting out**).

2.4.1.3 Il coefficiente di ripartizione Ottanolo/Acqua (K_{ow})

Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua è un caso specifico della ripartizione generale tra un solvente ed acqua.

Per questo motivo è opportuno che esaminiamo, prima, le interazioni termodinamiche del processo di ripartizione in termini più generali ossia relative ad un *solvente non miscibile con acqua*.

Diciamo subito che il processo di ripartizione di un composto tra una fase acquosa w ed una organica s (solvente non miscibile in acqua) è, come sempre, determinato dalla diversa fugacità del composto nelle due fasi. All'equilibrio, quando la fugacità del composto è identica nelle due fasi, varrà la relazione $K_{sw} = C_s / C_w$.

Il processo di ripartizione è, in realtà più complesso di quanto non sia la semplice suddivisione di massa tra il solvente e l'acqua. Infatti, quando misceliamo acqua ed un solvente (ad esempio: proprio l'n-ottanolo), ci accorgiamo che, all'equilibrio siamo di fronte ad una fase organica che è una soluzione satura d'acqua in ottanolo ed una fase acquosa che è, a sua volta, una soluzione d'acqua satura di ottanolo.

Per l'esattezza abbiamo a che fare con una fase organica composta da una molecola d'acqua ogni quattro molecole di ottanolo. Nella fase acquosa, vi sono circa otto molecole di

ottanolo ogni 100.000 molecole d'acqua. Questo fenomeno va tenuto in considerazione poiché, il **volume molare** gioca un ruolo importante nelle valutazioni termodinamiche.

Ora, se sciogliamo il composto in esame inizialmente nella fase acquosa, la frazione molare nella fase acquosa è, necessariamente, $x_w > x_s$. La fugacità del composto nella fase acquosa è, ora, molto superiore a quella che esso ha nella fase solvente per cui il composto tenderà a spostarsi nella fase organica fino al raggiungimento dell'equilibrio dinamico. All'equilibrio avremo che:

$$f_s \gamma_s x_s = f_w \gamma_w x_w$$

ma ricordando che in condizioni di equilibrio $f_s = f_w$ e che, dalla definizione di volume molare, $x_i = C_i V_i$, sostituendo, otteniamo: $K_{sw} = C_s / C_w$. Con le relazioni appena ottenute possiamo interpretare K_{sw} in termini di energia libera parziale molare in eccesso g_i^e

Così abbiamo riportato la costante di ripartizione di un composto chimico tra un solvente non miscibile in acqua e l'acqua stessa a precise valutazioni termodinamiche. Si può vedere come la **costante di ripartizione K_{sw}** esprima la *differenza tra la non idealità della soluzione del composto nelle due fasi (organica ed acquosa)*.

La costante di ripartizione, come già detto, K_{ow} è un caso particolare della costante K_{sw} e, pertanto, tutte le relazioni termodinamiche utilizzabili per la K_{sw} possono essere utilizzate anche per la costante di ripartizione ottanolo-acqua.

Dobbiamo, peraltro, ricordare il **significato della K_{ow}** : ripartire un composto, inquinante, tossico o nutriente tra normal ottanolo ed acqua significa porsi nelle **condizioni assai prossime a quelle che si verificano in natura** quando un composto presente in fase acquosa, viene a contatto con una struttura biologica. Tale struttura è, di norma, di tipo lipidico ed il composto inquinante, se lipofilo, si ripartirà preferenzialmente nella fase lipidica ossia "penetrerà" la struttura biologica. La ripartizione sarà assai simile a quella che si verifica nel normal ottanolo che, quindi, simula la struttura lipidica.

2.4.2 L'adsorbimento : scambio gas/liquido-solido all'interfaccia

Il processo all'interfaccia di un solido è quello che viene chiamato **processo di adsorbimento**².

L'adsorbimento è un processo complesso che implica l'interazione di legami di idrogeno, legami di Van der Waals, polarizzazione e sistemi combinati ciò che spiega quanto alle volte la matrice adsorbente sia efficace nel "captare" la molecola organica e quanto sia difficile desorbire il composto una volta che lo si voglia riutilizzare.

L'adsorbimento diventa un tool potentissimo in campo ambientale per la "protezione" che essi possono dare al composto chimico consentendogli, sia per impedimento sterico ma anche per barriere polari od elettriche, di non venire avvicinato da agenti di degradazione chimica o biologicamente mediata.

² Adsorbimento: fluido (gas/liquido) – solido; Assorbimento o Assorbimento: fluido (gas/liquido) – fluido (gas/liquido).

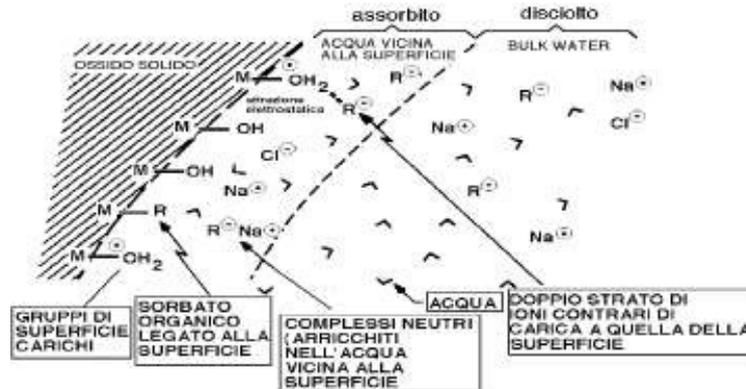


Fig. 2.1 - Comportamento di un soluto in vicinanza di una struttura adsorbente

2.4.2.1 Le isoterme di adsorbimento

In condizioni di equilibrio la quantità di composto assorbito, C_s (moli kg^{-1}) dipende, per uno specifico adsorbente e per una data temperatura (condizioni isoterme), dalla concentrazione totale del composto nella soluzione. Questa dipendenza è espressa dalla **isoterma di adsorbimento** ossia da:

$$C_s = K(C_w)^n, \text{ nota come isoterma di Freundlich}$$

con K = costante di Freundlich ed n misura della non linearità.

Per $n < 1$ si rappresenta il caso in cui per sempre maggiori concentrazioni di prodotto adsorbito, vi è una sempre maggior difficoltà a far adsorbire nuove molecole. Questo può verificarsi nei casi in cui siti specifici di legame vengono riempiti o nel caso in cui i siti rimanenti sono meno attrattivi per le molecole.

Per $n > 1$ ci troviamo nella condizione in cui il composto precedentemente adsorbito porta ad una modificazione della superficie del solido ciò che favorisce un ulteriore adsorbimento (fenomeno notato, ad esempio, con composti tensioattivi del tipo degli alchilbenzensulfonati; in tal caso la matrice adsorbente viene ad essere ricoperta dal tensioattivo mostrando una nuova natura non polare).

Se, infine, $n = 1$ siamo a fronte a quella che è definita la isoterma di adsorbimento lineare. In tal caso l'attrazione del solido per il composto rimane la stessa indipendentemente dalla concentrazione di C_s . Se noi conosciamo il rapporto in concentrazione all'equilibrio tra la fase adsorbita e quella nella soluzione, possiamo definire un rapporto di distribuzione:

$$K_d = C_s / C_w$$

valido solo per date concentrazioni di soluto poiché n può non essere uguale ad 1; ricordando la relazione precedente e combinando le due si ottiene:

$$C_s = K(C_w)^{(n-1)}$$

La conoscenza di K_d appare importante nel momento che essa fornisce una indicazione precisa del comportamento della sostanza chimica esaminata.

2.4.3 Forme di adsorbimento

Abbiamo già detto che definire il valore di K_d per ogni combinazione di reazioni tra adsorbente ed adsorbito è in genere un lavoro complesso e difficile ma, fortunatamente, in molti casi si può ridurre il calcolo a situazioni semplici.

Se volessimo tenere conto di tutte le forme in cui un composto è adsorbito il valore della K_d dovrebbe essere scritto e dato da una relazione del tipo:

$$K_d = [(C_{om} f_{om}) + (C_{min} A) + (C_{ie} \sigma_{ie}) + (C_{rx} \sigma_{rx} A)] / [C_{w,neutro} + C_{w,ionico}]$$

Dove:

C_{om} = concentrazione del composto adsorbito associata con la sostanza organica naturale (moli per kg di materia organica)

f_{om} = frazione in peso della sostanza organica riferita al solido (kg di materia organica per kg di solido)

C_{min} = concentrazione del composto adsorbito associata alla superficie minerale (moli per metro quadro),

A = area della superficie minerale per massa di solido (metri quadri per kg di solido)

C_{ie} = concentrazione del composto ionizzato trasportato verso le posizioni di carica opposta del solido adsorbente (moli per moli di cariche superficiali)

σ_{ie} = concentrazione netta dei siti opportuni caricati sulla superficie del solido (moli di cariche superficiale per metro quadro)

C_{rx} = concentrazione dell'adsorbito legata in maniera reversibile alla matrice solida (moli per moli di siti r_{xn})

σ_{rx} = concentrazione dei siti reattivi sulla superficie solida (moli r_{xn} siti per metro quadro)

$C_{w,neut}$ = concentrazione del composto non ionizzato in soluzione (moli per litro)

$C_{w,ion}$ = concentrazione del composto ionizzato in soluzione (moli per litro)

I termini della relazione possono, a loro volta, essere splittati in sotto termini. Per esempio il termine $C_{min}A$ si riferisce alla combinazione lineare dei processi relativi alle varie componenti mineralogiche presenti (tenendo conto delle frazioni areali di ciascuna componente mineralogica presente).

2.4.4 Ruolo della sostanza organica

Se studiamo la struttura inorganica della matrice solida, presente nel mezzo acquoso, vediamo come molte strutture minerali sono polari e mostrano nello strato libero ed a contatto con l'acqua gruppi ossidrilici od atomi di ossigeno.

Queste strutture polari favoriscono la formazione di legami di idrogeno, particolarmente con le molecole di acqua liquida. Di conseguenza ci si deve aspettare, allo strato limite della superficie minerale, uno strato di molecole d'acqua le più vicine delle quali sono fortemente legate alla struttura minerale. Composti organici non polari, quindi, si trovano in una condizione sfavorevole per ciò che concerne l'adsorbimento. Infatti l'alto livello energetico necessario a vincere la barriera delle molecole d'acqua si oppone all'avvicinarsi di molecole non polari malgrado le favorevoli condizioni di fugacità legate alla scarsa (di norma) solubilità del composto e la non affinità per il solvente acqua.

La penetrazione di queste molecole nella materia organica presente sulla struttura minerale non richiede, invece, lo spostamento di molecole d'acqua prelegate e quindi il processo di legame si realizza a basso livello energetico. La **sostanza organica** (di cui gli acidi umici rappresentano la stragrande maggioranza³.) lega perciò direttamente i composti chimici idrofobi (o apolari o non polari) alla struttura inorganica della matrice solida.

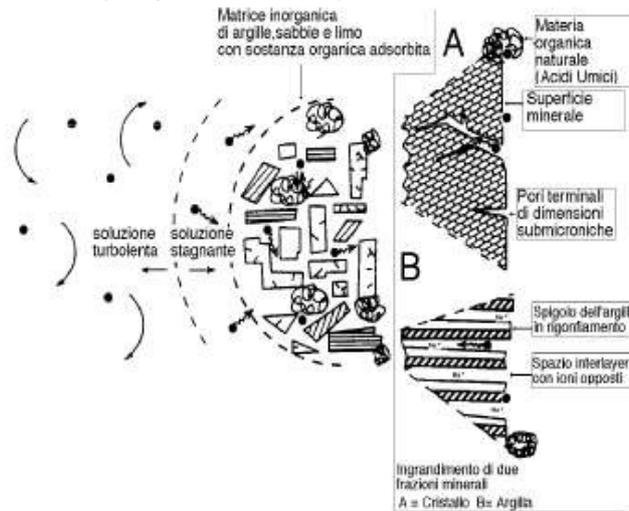


Fig. 2.2 - Processi di adsorbimento di sostanza organica su matrice inorganica (particolari)

2.4.4.1 Adsorbimento composti apolari

Alla luce di quanto descritto in 2.4.3 è logico aspettarsi che i **composti non reattivi e non polari e/o non caricati elettricamente** abbiano un elevato rapporto di distribuzione solido/acqua K_d , funzione di f_{om} , coefficiente di materia organica legato al carbonio organico (acidi umici). Tale carbonio organico è esprimibile come frazione di carbonio organico f_{oc} . Possiamo, quindi, usare questo parametro ricordando che $f_{oc} = 0,5 f_{om}$, come è stato rilevato dall'analisi di un gran numero di campioni di suolo e sedimenti.

Per cui la prima relazione può essere corretta includendo questo nuovo coefficiente nella:

$$K_d = C_{om} / (C_{w,neutro})$$

con C_{om} in moli kg $(om)^{-1}$ e $C_{w,neutro}$ in moli l^{-1}

Sulla base di quanto esposto pare logico esprimere il coefficiente di distribuzione più propriamente come:

$$K_{om} = C_{om} / (C_{w,neutro})$$

Da questa relazione si può trarre una nuova espressione della K_d e cioè:

$$K_d = (C_{om} f_{om}) / (C_{w,neutro}) = K_{om} f_{om}$$

³ Acidi umici: sono polielettroliti naturali presenti nelle acque come colloidali disciolti.

C_w in realtà è formato da due parti: $C_w = C_{aq} + C_{doc}$ dove C_{aq} è la concentrazione del composto chimico non associato (*free concentration*) nell'acqua sovrastante il sedimento e C_{doc} è la concentrazione del composto associato con particelle di dimensioni inferiori a 0,45 micrometri di sostanza organica (DOM) sempre nell'acqua sovrastante il sedimento. C_{doc} rappresenta la concentrazione "legata" del composto. Esperimenti di adsorbimento con composti non polari e differenti sedimenti/suoli hanno dato valori diversi di K_d per ciascun suolo. Correlazioni di K_d rispetto alle caratteristiche del suolo/sedimento hanno posto in rilievo che anche in questo caso gioca un ruolo importante il tenore in sostanza organica (acidi umici) del suolo/sedimento stesso. Molte osservazioni avevano anche rilevato che l'adsorbimento era legato alla dimensione delle particelle costituenti la matrice ma si è potuto altresì constatare come le particelle più piccole avessero un maggiore tenore di sostanza organica. La focalizzazione del problema è stata pertanto fatta prevalentemente sul contenuto in sostanza organica della matrice. Se diagrammiamo l'andamento di K_d contro il contenuto % in Carbonio Organico del suolo registriamo un incremento lineare dell'adsorbimento in funzione del tenore in Carbonio Organico percentuale. Le inclinazioni delle rette rappresentano la costante di adsorbimento K_{oc} normalizzata per il contenuto in carbonio organico della matrice. I valori di K_d possono essere corretti per il contenuto in carbonio organico della matrice in più modi. Il primo è quello di usare valori individuali di K_d ed i rispettivi valori di Carbonio Organico della matrice.

$$K_{oc} = (K_d \times 100) / (\% \text{Carbonio Organico})$$

Un altro sistema è quello di porre i valori di K_d per vari suoli in diagramma rispetto alla percentuale di Carbonio Organico e calcolare l'equazione di regressione. I valori di K_{oc} sono proprietà intrinseche del composto e non del suolo e si possono collegare ad altre proprietà specifiche del composto stesso. Due parametri sono particolarmente importanti: la solubilità in acqua (S) ed il coefficiente di ripartizione n-ottanolo / acqua (K_{ow}). Una regressione lineare ottenuta da vari autori è la seguente: $\log K_{oc} = 3,95 - 0,62 \log S$ con $r^2 = 0,86$ (la solubilità è espressa in mg l^{-1}).

I dati indicano che una prima buona approssimazione dell'adsorbimento da parte di una matrice come il suolo o il sedimento può essere ottenuta dalla conoscenza della solubilità in acqua del composto.

L'adsorbimento dei composti organici non-ionici può anche essere correlato alla ripartizione del composto in esame tra un solvente organico (n-ottanolo) e l'acqua. Ne segue, quindi, che K_{ow} può essere riferito alla tendenza dello stesso composto a ripartirsi tra acqua e sostanza organica della matrice. La regressione lineare tra K_{oc} e K_{ow} è data da : $\log K_{oc} = 0,088 + 0,909 \log K_{ow}$ (con $r^2 = 0,93$).

2.4.4.2 Acidi umici (HA)

La sostanza organica presente nei sedimenti è in buona parte formata dagli **acidi umici (HA)** che rappresentano i composti di biodegradazione della sostanza organica del legno e che si formano in varie fasi della degradazione. La materia organica iniziale (cellulosa e lignina) viene aggredita dai microorganismi con formazione di molecole più semplici che possono anche legarsi tra loro per formare molecole maggiori. L'obiettivo finale è la mineralizzazione totale a Carbonio (Diamante e Grafite) che, nella realtà non si realizzerà se non a tempi geologicamente lunghi. Dall'insieme dei processi di mineralizzazione si producono le *sostanze umiche* (HA) che sono distribuite ovviamente in un grande intervallo di pesi molecolari.

Vengono chiamate propriamente *acidi umici* se sono solubili o estraibili in soluzione acquosa, mentre *l'umina* ed il *kerogeno* rappresentano i composti insolubili. Una seconda classificazione divide le sostanze umiche in *acidi fulvici* (Acidi umici a peso molecolare <100 amu) se sono solubili sia in soluzione acide che in basiche ed in *acidi umici propriamente detti* se non solo solubili in acidi ma lo sono in soluzioni alcaline. Sono formati da carbonio per circa il 40 % e da idrogeno ma contengono anche ossigeno ed azoto. In alcuni si trovano anche zolfo ed altri elementi. Ciò che è particolarmente importante è la presenza di **gruppi funzionali**; ciò significa che, pur non avendo la polarità dell'acqua, possono formare legami idrogeno e sono, inoltre, dotati di una elevata capacità legante.

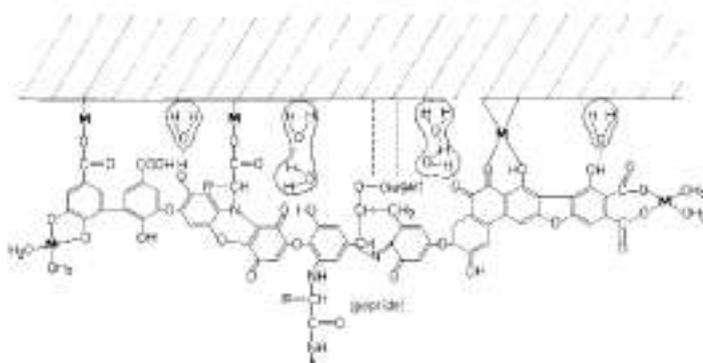


Fig. 2.3 - Struttura Acidi Umici legati alla matrice inorganica

Ciò che rende straordinariamente importante la presenza nell'ambiente degli acidi umici è la loro ubiquità e la loro enorme concentrazione. Essi, poi, qualsiasi sia la loro origine, presentano caratteristiche di reattività molto simili. Solo la distribuzione dei pesi molecolari è diversa e quindi la conoscenza di essa diventa importante fattore caratterizzante la reattività della sostanza organica stessa poiché le frazioni a basso peso molecolare sono, in genere, più reattive rispetto a quelle ad elevato peso molecolare. Ovviamente, a seconda del tipo di sedimento e/o della matrice interessata, la materia organica è composta anche da altre sostanze. Le stesse matrici inorganiche originali (cellulosa, lignina ecc.) sono contemporaneamente presenti nella matrice, ma anche proteine, polisaccaridi, zuccheri in genere, biomolecole alterate come gli aminoacidi, trigliceridi ecc.

Tutte queste sostanze, con il chiaro predominio degli HA, quando associate con il materiale inorganico sospeso o sedimentato nei corpi d'acqua, offrono un *environment* relativamente non polare in cui i composti idrofobici possono inserirsi senza dover entrare in competizione con le molecole d'acqua.

La molecole dell'HA, legata alla matrice inorganica, è normalmente sotto forma di lunga catena polimerica arrotolata su sé stessa per ridurre al minimo la superficie idrofobica e quindi portare la molecola al minimo livello energetico. Questa forma di **coiling** permette la penetrazione fisica del composto non polare tra le catene polimeriche e quindi trovarsi, di fatto, sciolto nel mezzo non acquoso.

2.5 METALLI PESANTI NEI SEDIMENTI

Ci preme evidenziare una particolare classe di contaminanti dei sedimenti che ha avuto ed avrà sempre un grande ruolo nella tossicologia ambientale per la particolare persistenza dei componenti la classe stessa. Ci si riferisce ai **metalli pesanti** sulla cui tossicità ambientale e, soprattutto umana, si sono spesi fiumi di parole.

La presenza di metalli pesanti nei sedimenti è un fatto ben noto per essere i sedimenti recapito finale di tutto ciò che nell'aria, nell'acqua e nel suolo viene immesso da qualsiasi sorgente naturale od antropica.

La progressiva degradazione delle rocce porta alla liberazione dei componenti metallici che finiscono per arrivare, tramite il dilavamento del suolo, nel corpo d'acqua, accumulandosi poi nel sedimento. In modo del tutto analogo si comportano i composti metallici liberati dall'attività industriale o civile (ad esempio piombo dagli scarichi autoveicolari) che, veicolati dal corpo idrico, finiscono per accumularsi nel sedimento.

Nel sedimento, quindi, arrivano metalli sia di origine naturale che di origine antropogenica. Diversa l'origine, diversa può essere la disponibilità ambientale: gioca quindi un ruolo assai importante poter distinguere tra metalli naturalmente presenti nel sedimento e quelli presenti per causa di una contaminazione non naturale.

Ciò non vuol dire che i metalli d'origine naturale non siano tossici ma, in genere, il loro stato cristallografico (sono per lo più minerali) li rende assai poco solubili ed assai difficili da bio-trasformare, ciò che, in ecotossicologia, rappresenta il fattore più importante per qualsiasi tipo di tossico.

Il metallo nel sedimento può dunque arrivare:

- a) come detrito minerale;
- b) per precipitazione dalla fase acquosa per variazione della sua solubilità in presenza di ioni precipitanti (es.: solfato di Piombo da ione solfato e piombo ionico),
- c) per variazione dello stato di ossidazione (variazione delle condizioni redox del sistema e susseguente precipitazione);
- d) per reazione a livello delle superfici di matrici minerali inorganiche inerti come le argille (adsorbimento degli ioni metallici e reazione degli stessi sulla superficie della micella).

Il sedimento, quindi, è rappresentato da una **matrice inorganica definita inerte** (ma in realtà capace di reazioni di adsorbimenti di molteplici caratteristiche) con **sostanza organica** ad essa legata e con una **serie di composti inorganici ed organici co-precipitati o comunque legati**.

L'idea che ci dobbiamo fare del sedimento è quella di un nucleo iniziale a bassa reattività (ad esempio una particella di argilla) sulla quale si forma un primo strato di materiale per precipitazione od adsorbimento dalla acqua sovrastante. Questo processo è progressivo (diagenesi) in quanto si formano strati sovrapposti di materiale a livello molecolare che non necessariamente impediscono il contatto dell'acqua con gli strati più profondi. Ossia anche i primi strati depositati possono interagire nella biodisponibilità dei composti anche se, ovviamente, in misura minore rispetto a quelli più superficiali. Contemporaneamente alla successione di stratificazione sul granulo originale, si verificano fenomeni di cristallizzazione del precipitato (ciò che rende lo stesso meno solubile) ed interazione tra il precipitato ed altri ioni presenti nel sistema od apportati da nuovi stream inquinanti. Ad un certo punto il granulo di sedimento è, diciamo, maturo ed inizia una condizione di stand-by nel senso che gli equilibri dei vari processi che si verificano in sistemi acquosi (acidità/basicità, precipitazione e

dissoluzione, complessazione e sistemi redox), se il sedimento permane in un sistema non alterato, implicano un passaggio di materia dal sedimento all'acqua e dall'acqua al sedimento senza la prevalenza di un processo rispetto all'altro. Quando, invece, il sistema viene profondamente alterato in termini di chimica ambientale, i processi possono favorire la dissoluzione di una specie chimica legata od adsorbita sul granulo ovvero una sua ulteriore stabilizzazione. Questo succede in sistemi in cui le variazioni di potenziale redox (passaggio brusco da uno stato di aerobiosi ad uno di anaerobiosi), di pH (pH acidi favoriscono il rilascio di sostanze tossiche -incidente chimico o fermentazioni anaerobiche) od anche di sola variazione intensa della forza ionica (ad esempio la risalita del cuneo salino in estuari) modificano il potenziale chimico dei composti legati. La presenza del metallo nel sedimento, ad esclusione della fase minerale propriamente detta, è legato alla presenza, come abbiamo accennato, di sistemi in grado di legare il metallo sia come complesso vero e proprio che come sale insolubile. In ecotossicologia è assai importante conoscere quale sistema lega il metallo poiché tanto più forte è il legame, tanto meno facile è la liberazione nel metallo nell'ambiente (**biodisponibilità**).

Un sedimento è costituito da una matrice inorganica minerale, da componenti organici (specialmente acidi umici ma anche polisaccaridi, lignina, cellulosa, zuccheri in genere, proteine), dagli ubiquitari ossidi ed idrossidi di manganese e ferro (grandi padroni di casa in tutti i sedimenti) e, nel caso di condizioni parziali o totali di anossia, dall'acido solfidrico la cui dissociazione e presenza sotto forma degli ioni HS^- ed S^{2-} dipende dal pH. Inoltre l'acqua superficiale del sedimento può essere ricca in solfati, fosfati e carbonati che possono complessare e/o precipitare per formazione di composti insolubili molti metalli.

Un sedimento, per sua definizione, è di norma saturo d'acqua e quindi è assimilabile perfettamente ad un suolo proprio nella fase di saturazione d'acqua. Il sedimento nello strato interfacciale sedimento/acqua, come il suolo nel suo strato più prossimo all'interfaccia suolo/atmosfera, ha una forte bio-turbazione, ossia viene continuamente rimescolato per i movimenti degli animali bentonici e dall'emissione di gas (metano, anidride carbonica, ossido di carbonio e, frequentemente in condizioni anaerobiche, acido solfidrico e metano). La saturazione in acqua implica due tipi d'acqua di interesse nelle cinetiche ambientali: **l'acqua interstiziale** (chiamata anche *pore water*) e **l'acqua superficiale**. La prima è intimamente legata al granulo attraverso meccanismi di indovamento nel granulo stesso con legami energeticamente forti, la seconda è blandamente legata ed adesa con meccanismi di legame, analoghi a quelli dell'acqua interstiziale ma molto più deboli, sulla superficie del granulo. L'acqua interstiziale è quindi molto poco disponibile attraverso meccanismi di scambio attraverso l'interfaccia sedimento/acqua e può essere ottenuta solo attraverso elevate centrifugazioni del sedimento ($15.000 \text{ giri min}^{-1}$) o con elevate pressioni. La differenza in forza di legame implica anche una differenza assai elevata tra il chimismo delle due acque, essendo quella interstiziale, di solito ben più concentrata della superficiale.

L'acqua che entra realmente in gioco ai fini ecotossicologici è solo quella di superficie a parte il caso in cui il granulo di sedimento venga ingurgitato da un animale e dissolto dagli acidi dei processi digestivi.

Tra tutti questi adsorbenti/leganti si gioca la disponibilità ambientale del metallo che può essere valutato attraverso calcoli della costante di ripartizione (K_d , vedi §2.4.1.1), tenendo conto dei valori delle costanti di formazione dei complessi ed i prodotti di solubilità dei sali insolubili (pK_{so}) formati dagli ioni S^{2-} , HS^- , carbonico, fosfatico, e solfato nonché dei complessi/sali degli altri acidi organici presenti nei sedimenti e/o nelle acque di superficie del sedimento.

I **leganti principali**, come detto, sono gli ossidi di manganese di ferro come $Mn(MnO_2)$, Ferro reattivo o $Fe(MnO_2)$, ossidi di ferro amorfo o $Fe(Fe_2O_3)$, le argille, i solfuri e gli acidi umici (vedi §2.4.4.2).

I processi di adsorbimento, peraltro, possono raggiungere le condizioni di equilibrio (e quindi essere applicati ad essi tutti i concetti della termodinamica), solo in sedimenti molto vecchi. In un intervallo di tempo accettabile (giorni), quale quello che si realizza in un estuario o dove i sedimenti hanno un rapido turnover, è possibile ritenere che gli idrati-ossidi di manganese e ferro si comportino come una fase metastabile.

I sedimenti più profondi divengono poi via via meno disponibili ad interferenze, a sollecitazioni dall'alto, a fenomeni di trasporto per diffusione (primo fra tutti rispetto all'ossigeno), diventando un specie di zona di sepoltura (*sediment burial*) delle sostanze contaminanti in essi presenti, la cui mobilità si calcola effettivamente in tempi geologici e non pone quindi problemi di esposizione e di facile biodisponibilità. Ciò rimane vero, però, sempre che non intervengano perturbazioni molto forti tali da sovvertire le condizioni di diffusione, di diluizione (rapporto percentuale di umidità), o semplicemente di stratigrafia del sedimento stesso (si pensi all'impatto di una forte mareggiata, ad una **operazione di dragaggio dei fondali** - §**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** -, all'utilizzo di tecniche di pesca invasive per i fondali).

Ricordando che in natura i metalli possono essere presenti anche in forma disciolta (come cationi liberi, complessi) nel comparto suolo/sedimento, i contaminanti metallici possono presentarsi essenzialmente nei seguenti stati:

- in forma elementare;
- adsorbiti in modo diretto (fissazione degli elementi sulla superficie minerale delle particelle, eventualmente anche per sostituzioni isomorfe di Fe, Al, ...) o indiretto (fissazione degli elementi sulla pellicola di sostanza organica colloidale);
- sotto forma di precipitati nei minerali (anioni CO_3^- , PO_4^{3-} , ...)

Il fenomeno dell'adsorbimento dipende da diversi fattori. Principalmente:

- dimensione delle particelle (proprietà superficiali)
- concentrazione della fase costituente
- quantità di sostanza organica (OM) disponibile, che al variare dei metalli può:
- agire come complessate, rendendo i metalli non assimilabili (es. Cu)
- favorire la formazione di sostanze tossiche (es. Hg)
- presenza di gruppi funzionali che agiscono da "leganti" (ossidi di Fe, Mn, Al, ...)
- capacità di scambiare ioni
- potenziale redox (Eh)
- acidità (pH)
- forza ionica (salinità delle acque)
- condizioni idrodinamiche, che favoriscono il rimescolamento della fase mobile (inquinante solubile e/o particellato) con le masse d'acqua.

2.6 ANALISI DEL PROBLEMA MERCURIO

2.6.1 Inquinamento da mercurio e tipologie di mercurio

Attualmente il fenomeno di inquinamento da metalli spicca per pericolosità e quantitativi rilevati in ambito lagunare. Di particolare interesse è il mercurio, il più tossico tra i metalli, il quale, una volta versato in un sistema idrico, si associa per la maggior parte al materiale solido inorganico ed organico dei materiali sedimentati.

Questo elemento, caratterizzato da un tenore medio nella crosta terrestre di soli 0.08 ppm, è molto importante sotto il profilo ambientale perché da un lato è un elemento fortemente tossico e dall'altro presenta peculiari modalità di circolazione in natura.

Il mercurio fa parte degli elementi del gruppo 12 (IIB) della tavola periodica, ha numero atomico 80 e peso atomico 200.59, il simbolo è Hg. Il mercurio ha punto di ebollizione a 357°C, fonde a -39 °C ed ha una pressione di vapore di 0.002 mmHg a 25 °C che varia di 5 volte per un gradiente di 20 °C (0.00085 mmHg a 16 °C, 0.00450 mmHg a 36 °C). E' quindi, tra i metalli nativi, il più basso fondente ed il più volatile.

Gli stati di ossidazione presenti in natura sono mercurio (numero di ossidazione +2), mercurioso (numero di ossidazione +1) ed elementare, ma quello di gran lunga predominante è il +2, anche se non è raro il rinvenimento di mercurio metallico nelle rocce con mineralizzazione a mercurio (in genere il solfuro). È un metallo pesante, inodore, a temperatura ambiente è liquido e viene anche detto argento liquido (dal latino hydrargyrum, argento liquido).

Per lo più, il mercurio presente nelle acque, suoli, sedimenti, piante e animali è in forma di mercurio inorganico oppure organico (ad esempio, metilmercurio). Il mercurio, durante il suo ciclo tra aria acqua e suolo dà luogo a serie di composti chimici e biologici, e a trasformazioni fisiche che non sono ancora completamente comprese. Le persone, le piante e gli animali sono continuamente esposti al mercurio, il cui accumulo può provocare tutta una serie di problemi ecologici e legati alla salute dell'uomo (e degli ecosistemi in genere).

Le ricerche indicano che le attività umane hanno alterato il normale ciclo del mercurio, e che la quantità di metallo presente nella biosfera è aumentata dall'inizio dell'età industriale; a tutt'oggi esso rappresenta un inquinante presente su scala globale, e che viene misurato negli oceani profondi, in atmosfera e nelle regioni artica e antartica.

Il mercurio in atmosfera è per lo più presente nella forma di vapore (Hg^0 , mercurio metallico). Esso può rimanere in atmosfera fino ad un anno, e quindi può essere ampiamente disperso e trasportato a migliaia di chilometri dalla sorgente di emissione. Le forme ossidate come l'ossido di mercurio (II), HgO , ed il metilmercurio (I), CH_3Hg , tipicamente rappresentano meno del 2% della concentrazione in aria.

Il mercurio inorganico può essere metilato a mono o dimetilmercurio. Esami di laboratorio e altri studi hanno evidenziato la metilazione di Hg (II) da parte dei microrganismi, ma il contributo dei processi abiotici (privi di organismi viventi) non è per ora completamente accertato.

La metilazione avviene principalmente in terreni e sedimenti, sotto condizioni sia aerobiche sia anaerobiche, ed è favorita a pH neutri oppure acidi. I maggiori fattori che influenzano il processo sono la temperatura, la concentrazione di solfuri, leganti organici e inorganici, pH e condizioni di ossidoriduzione.

Una parte del mercurio presente nell'ambiente va a formare l'insolubile HgS (combinandosi con i solfuri), il quale può accumularsi in sedimenti e suoli. Il metilmercurio costituisce approssimativamente uno 0.1-1.5% del mercurio totale presente nei sedimenti e circa il 2% del mercurio totale presente nei mari. In ecosistemi terrestri alcune piante sono note per concentrare questo metallo in forme chimiche a bassa tossicità, quali mercurio metallico, Hg, o solfuro di mercurio, HgS.

Le specie di mercurio maggiormente presenti sono trattate qui di seguito:

- 1) **Hg**: il mercurio metallico è largamente distribuito in natura, usualmente in piccole concentrazioni; il metallo è praticamente insolubile ed evapora anche a temperatura ambiente. Il contenuto medio di mercurio varia a seconda dei luoghi e delle matrici: ad esempio matrici solide hanno un contenuto di mercurio tra 30 e 500 ppb per i terreni, tra 10 e 20.000 ppb per le rocce. Benché il mercurio metallico, liquido a temperatura ambiente, sia non solubile in acqua né in acidi diluiti, esso può essere ossidato nella forma solubile dall'azione dei batteri presenti nelle acque naturali ed essere in tal modo reso accessibile ai pesci;
- 2) **HgS**: composto minerale dello ione di mercurio. È un sale molto insolubile nell'acqua e, invero, le acque di scarico delle industrie clorosoda vengono talvolta trattate con l'aggiunta di un sale solubile come Na₂S (che contiene lo ione solfuro) in modo da far precipitare il mercurio ionico come HgS;
- 3) **HgO**: in polvere, può avere una colorazione rossa o gialla a seconda che le dimensioni delle particelle siano più o meno grandi rispettivamente. Questo composto è insolubile in acqua ma è solubile nella gran parte degli acidi, sia organici che inorganici;
- 4) **Hg₂Cl₂**: cloruro mercurioso, o calomelano. È insolubile in acqua, e probabilmente la sua relativa bassa tossicità dipende da questo aspetto e dalla mancanza di reattività con gli acidi digestivi. Sublima qualora scaldato in contenitori aperti, ma questo probabilmente dipende in parte dalla dissociazione a Hg⁰ e HgCl₂, ovvero a mercurio metallico e cloruro mercurio;
- 5) **HgCl₂**: cloruro mercurico, anche conosciuto come mercurio bicloruro. È estremamente velenoso ed estremamente pericoloso a causa della sua elevata solubilità in acqua e della sua alta tensione di vapore. È ben solubile anche in solventi organici a differenza del calomelano;
- 6) **Hg(CH₃)₂**: dimetilmercurio. Con anioni capaci di formare legami covalenti più di quanto non lo siano gli ioni nitrato, ossido e solfato, lo ione mercurio Hg²⁺ forma molecole covalenti piuttosto che uno ione solido: ne è un esempio l'HgCl₂, composto molecolare volatile. Come gli ioni Cl⁻ formano un composto covalente con Hg²⁺, così si comporta anche l'anione metile CH₃⁻, che dà luogo al liquido volatile molecolare dimetilmercurio, Hg(CH₃)₂. Il processo di formazione del dimetilmercurio si svolge nei sedimenti fangosi dei fiumi e dei laghi, soprattutto in presenza di condizioni anaerobiche, allorché i batteri e i microrganismi anaerobi convertono Hg²⁺ in Hg(CH₃)₂. Nel processo di metilazione l'agente attivo è un comune costituente dei microrganismi, la (metilcobalammina), un derivato della vitamina B12 in cui un anione CH₃⁻ è legato al cobalto. A causa della sua volatilità, il dimetilmercurio evapora (degassifica) dall'acqua in modo relativamente rapido a meno che non venga trasformato, dalle condizioni di acidità, nel monometile;

- 7) **CH₃HgX**: la formula rappresenta il metilmercurio (o monometilmercurio). Si tratta di composti, come il CH₃HgCl o il CH₃HgOH, meno volatili del precedente ma che si formano secondo le stesse modalità.

^I GARZANTINA DI CHIMICA

^{II} DISPENSE ECOTOSSICOLOGIA PROF. PERIN (UNI VE)