

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA

FACOLTÀ DI SCIENZE AMBIENTALI

Dipartimento di Scienze Ambientali Informatica e Statistica



Tesi di Laurea Magistrale in
SCIENZE AMBIENTALI

**Bioaccumulo di elementi metallici in tracce in
fanerogame acquatiche della laguna di Venezia**

Relatori: proff. Adriano Sfriso e Mauro Masiol

Correlatore: dott. Alessandro Buosi

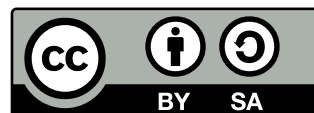
Controrelatori: dott. Matteo Feltracco e prof. Piero Franzoi

Laureando: Enrico Biscaro

Matricola: 873881

Anno accademico 2022-2023

Quest'opera è distribuita con licenza [Creative Commons](#)
«Attribuzione – Condividi allo stesso modo 4.0 Internazio-
nale».





*Inquadrare il QR Code per visualizzare la tesi di laurea in alta qualità
(o in alternativa [cliccare qui](#))*

“Bach è un astronomo che ha scoperto le stelle più belle. Beethoven si misura con l’universo. Io cerco solo di esprimere il cuore e l’anima dell’uomo”

Fryderyk Franciszek Chopin

F. Chopin



Society6, Pintarest (<https://pin.it/3Egf6Mm>)

Abstract

Gli ecosistemi acquatici permettono la vita di molteplici specie viventi e rappresentano una risorsa importante per numerose attività economico-produttive della nostra società. Tuttavia, lo sfruttamento delle risorse e il concomitante aumento delle fonti d'inquinamento sta seriamente minacciando la qualità degli ecosistemi acquatici. Una delle matrici ambientali maggiormente minacciata dalla pressione antropica è il sedimento superficiale, che costituisce la fonte abiotica principale dalla quale le fanerogame acquatiche sono in grado di trarre nutrimento, ma anche di bioaccumulare alcuni inquinanti, come i metalli pesanti. Le fanerogame sono alla base della catena trofica degli ambienti acquatici producendo grandi quantità di biomassa vegetale; inoltre, queste piante hanno anche un importante ruolo nella mediazione dei processi fisici che controllano la morfologia di ambienti marini e di transizione, come le lagune. Questa tesi valuta il possibile utilizzo delle praterie di fanerogame acquatiche come affidabili indicatori biologici della reale biodisponibilità degli elementi in traccia\metalli pesanti, alcuni dei quali tossici per piante, animali e uomo. Sono stati selezionati 7 siti di campionamento eterogeneamente distribuiti sul bacino della laguna di Venezia, dando maggior risalto alle zone potenzialmente influenzate da sorgenti di inquinanti. In ciascun sito sono stati raccolti campioni di sedimento su cui sono state misurate le caratteristiche granulometrico-tessiturali e sono state quantificate le concentrazioni degli elementi maggiori, minori e in traccia. I risultati ottenuti dall'analisi dei parametri chimico-fisici del sedimento sono stati successivamente messi in relazione con le concentrazioni misurate negli organi ipogei ed epigei di diverse specie di fanerogame acquatiche. Le elaborazioni presentate in questo studio hanno l'obiettivo di identificare l'eventuale relazione esistente tra le condizioni dell'ecosistema e le concentrazioni delle specie chimiche d'interesse presenti nei tessuti delle fanerogame acquatiche.

Indice

1	Introduzione	17
1.1	Le fanerogame acquatiche	17
1.1.1	Morfologia, anatomia e modalità di riproduzione	17
1.1.2	Tassonomia e specie presenti in laguna di Venezia	20
1.1.2.1	Generalità	20
1.1.2.2	<i>Cymodocea nodosa</i> (Ucria) Asherson, 1870	20
1.1.2.3	<i>Zostera marina</i> Linnaeus, 1753	21
1.1.2.4	<i>Zostera noltei</i> Hornemann, 1832	22
1.1.2.5	<i>Ruppia cirrhosa</i> (Petagna) Grande, 1918 e <i>R. maritima</i> Linnaeus, 1753	23
1.1.3	Ecologia e ruolo dei sistemi a fanerogame	23
1.1.4	Impatti antropici e normative per la conservazione e il ripristino	25
1.2	Il bioaccumulo di metalli pesanti	28
1.2.1	La <i>Water Framework Directive</i>	28
1.2.2	Gli elementi metallici in tracce	29
1.2.2.1	Generalità	29
1.2.2.2	Chimismo e biodisponibilità	30
1.2.2.3	Traslocazione e omeostasi	33
1.3	Scopo della tesi	33
2	Materiali e metodi	35
2.1	Area di studio	35
2.2	Campionamento e conservazione dei campioni	38
2.3	Analisi di laboratorio	39
2.3.1	Analisi del contenuto di metalli pesanti nelle fanerogame acquatiche	39
2.3.2	Analisi dei parametri ambientali dei sedimenti	44
2.3.2.1	Determinazione della densità e dell'umidità	44
2.3.2.2	Determinazione delle concentrazioni di carbonio e azoto	44
2.3.2.3	Determinazione della granulometria	45
2.3.2.4	Analisi del contenuto di metalli pesanti	46
2.4	<i>Data analysis</i>	47
2.4.1	Indici di contaminazione del sedimento	47

2.4.1.1	<i>Enrichment Factor Index (EF)</i>	48
2.4.1.2	<i>Geo-accumulation Index (I_{geo})</i>	48
2.4.1.3	<i>Trace Element Pollution Index (TEPI)</i>	49
2.4.2	<i>Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)</i>	49
2.4.3	Fattori di bioaccumulo e di traslocazione	50
2.4.3.1	<i>BioAccumulation Factor (BAF)</i>	50
2.4.3.2	<i>Translocation Factor (TF)</i>	51
2.4.4	Metodi statistici per l'analisi dei dati	51
3	Risultati e discussioni	53
3.1	Caratterizzazione del sedimento	53
3.1.1	Composizione granulometrico-tessiturale, densità a secco e umidità del sedimento	53
3.1.2	Chimismo del sedimento	56
3.1.2.1	<i>Ternary Diagram</i> di alcuni elementi maggiori	56
3.1.2.2	Composizione media del sedimento lagunare	57
3.1.2.3	Indici di contaminazione del sedimento	64
3.1.2.3.1	<i>Enrichment Factor Index (EF)</i>	64
3.1.2.3.2	<i>Geo-accumulation Index (I_{geo})</i>	65
3.1.2.3.3	<i>Trace Element Pollution Index (TEPI)</i>	66
3.1.2.4	<i>Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)</i>	67
3.2	Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche	68
3.2.1	Composizione media dei tessuti epigei ed ipogei delle fanerogame acquatiche	68
3.2.2	Risultati spazializzati	72
3.3	Fattori di bioaccumulo e di traslocazione	78
3.3.1	<i>BioAccumulation Factor</i>	78
3.3.2	<i>Translocation Factor</i>	79
3.4	Metodi statistici per l'analisi dei dati	81
4	Conclusioni	87
5	Ringraziamenti	89
	Bibliografia	91
	Sitografia	105
	Appendici	107
A	<i>Standard Reference Material</i>	108

Elenco delle tabelle

2.1	Metodo <i>Dried Plant Tissue</i> . *La potenza del sistema deve essere settata in conformità con quanto riportato nella sezione “Impostazioni della potenza” (https://www.milestonesrl.com/)	40
2.2	Metodo <i>BCS 300 (Soil) method</i> . *La potenza del sistema deve essere settata in conformità con quanto riportato nella sezione “Impostazioni della potenza” (https://www.milestonesrl.com/)	47
2.3	Classi di contaminazione sulla base dell’ <i>Enrichment Factor Index</i> (EF)	48
2.4	Classi di contaminazione sulla base del <i>Geo-accumulation index</i> (I_{geo}) .	49
2.5	Classi di contaminazione sulla base del <i>Modified Potential Ecological Risk Index</i> (<i>MRI</i>)	50
3.1	Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori (espressi come ossidi) e in tracce ordinati in modo decrescente sulla base della mediana	57
3.2	Intervallo di variazione delle concentrazioni in $\mu g \cdot g^{-1}$ di As, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb	63
3.3	Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori e in tracce nei tessuti epigei delle fanerogame acquatiche	70
3.4	Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori e in tracce nei tessuti ipogei delle fanerogame acquatiche	71
A.1	<i>Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 1573a</i> (https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/nist1573a)	108
A.2	<i>Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 2702</i> (https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/nist2702)	108
A.3	<i>Certified Mass Fraction Values for Elements in Soil standard 5M</i> (https://portal.elementar.com/uk/soil-standard-5m.html)	109

Elenco delle figure

1.1	Rappresentazione schematica dei principali elementi caratterizzanti l'anatomia vegetale delle fanerogame acquatiche (Mazzella et al., 1986) modificato	18
1.2	Infiorescenza di <i>Posidonia oceanica</i> (Linnaeus) Delile, 1813. Foto di Agostino Tommasello - Università degli Studi di Palermo	19
1.3	<i>Cymodocea nodosa</i> (Ucria) Asherson, 1870. Foto di Adriano Sfriso - Università Ca' Foscari di Venezia. Disegno di Radica Software Sdn Bhd. A Siemens Business (https://vecta.io/)	21
1.4	<i>Zostera marina</i> Linnaeus, 1753. Foto di Adriano Sfriso - Università Ca' Foscari di Venezia. Disegno di Radica Software Sdn Bhd. A Siemens Business (https://vecta.io/)	21
1.5	Differenze dimensionali tra <i>Zostera marina</i> e <i>Zostera noltei</i> (Gamble et al., 2021)	22
1.6	Effetto della concentrazione di nutrienti (azoto e fosforo) e del quantitativo di radiazione luminosa sulle fanerogame acquatiche (Dennison et al., 2016)	24
1.7	Servizi ecosistemici forniti dalle praterie di <i>seagrass</i> (Gamble et al., 2021)	25
1.8	Principali sorgenti di stress che minacciano gli habitat a fanerogame acquatiche (Gamble et al., 2021)	26
1.9	Feedback nei sistemi a fanerogame acquatiche (Maxwell et al., 2017) . .	27
1.10	Benefici socio-economici associati al ripristino delle praterie di fanerogame acquatiche (Gamble et al., 2021)	27
1.11	Bioaccumulo e biomagnificazione (Winn et al., 2020) (https://www.hcec.org.au/out-of-the-ashes-ii)	31
2.1	Mappa dei corpi idrici della laguna di Venezia. CC-BY 3.0 (La rete di monitoraggio - Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (Arpa) - https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acqua/acque-di-transizione/laguna-di-veneziala-rete-di-monitoraggio). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - https://www.openstreetmap.org/copyright). Dati elaborati con Quantum GIS	36

2.2	Siti di campionamento in laguna di Venezia. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358). CC BY-SA 2.0 (<i>OpenStreetMap</i> - https://www.openstreetmap.org/copyright). Dati elaborati con <i>Quantum GIS</i>	37
2.3	Digestore a microonde <i>Ethos UP Milestone</i> . CC-BY 4.0 (https://www.milestonesrl.com/)	40
2.4	Schema del multi-quadrupolo del <i>NexION 350 ICP-MS</i> . CC-BY 4.0 (https://www.perkinelmer.com/it)	41
2.5	Immagine dell'ICP-MS <i>NexION 350 ICP-MS</i> . CC-BY 4.0 (https://www.perkinelmer.com/it)	42
2.6	Schema di un <i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)</i> (Cherevko and Mayrhofer, 2017)	43
2.7	Schema dell' <i>UNICUBE trace</i> . CC-BY 4.0 (https://www.elementar.com/it/)	44
2.8	<i>Pulverisette 14</i> . CC-BY 4.0 (https://www.fritsch-italy.it/)	45
2.9	<i>Mastersizer 3000</i> . CC-BY 4.0 (https://www.malvernpanalytical.com/en)	46
3.1	Composizione granulometrico-tessiturale del sedimento nelle diverse stazioni di campionamento. Dati elaborati con <i>R</i> (R Core Team, 2022)	54
3.2	Densità del sedimento secco ed umidità nelle diverse stazioni oggetto di studio. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358). CC BY-SA 2.0 (<i>OpenStreetMap</i> - https://www.openstreetmap.org/copyright). Dati elaborati con <i>Quantum GIS</i>	54
3.3	<i>Ternary Diagram</i> di alcuni elementi maggiori nel sedimento lagunare superficiale. Dati elaborati con <i>R</i> (R Core Team, 2022) utilizzando i <i>package</i> “ <i>devtools</i> ” (Wickham et al., 2022) e “ <i>Ternary</i> ” (Smith, 2017)	56
3.4	<i>Boxplot</i> concentrazioni medie in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (in scala logaritmica) degli elementi maggiori (espressi come ossidi) e degli elementi in tracce ordinate in modo decrescente sulla base della mediana. Il valore medio è stato contrassegnato tramite un punto di colore rosso. Dati elaborati con <i>R</i> (R Core Team, 2022)	57
3.5	Concentrazioni di carbonio (totale e inorganico) e di azoto espresse in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358). CC BY-SA 2.0 (<i>OpenStreetMap</i> - https://www.openstreetmap.org/copyright). Dati elaborati con <i>Quantum GIS</i>	58
3.7	Fattore di arricchimento superficiale medio normalizzato per il contenuto di Al. Dati elaborati con <i>R</i> (R Core Team, 2022)	64

3.8	<i>Geo-accumulation Index</i> medio di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	65
3.9	<i>Trace Element Pollution Index</i> medio normalizzato per il contenuto di Al e contributo del <i>Potential Ecological Risk Coefficient</i> Er_i di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	66
3.10	<i>Modified Potential Ecological Risk Index</i> nelle diverse stazioni oggetto di studio. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	67
3.11	Concentrazioni medie in $\mu g \cdot g^{-1}$ degli elementi maggiori e degli elementi in tracce ordinate in modo decrescente (sulla base della mediana) nei tessuti epigei ed ipogei delle fanerogame acquatiche. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	69
3.12	Rapporto concentrazioni medie tessuti epigei-tessuti ipogei in $\mu g \cdot g^{-1}$ (scala logaritmica) degli elementi maggiori e degli elementi in tracce ordinato in modo decrescente sulla base della mediana. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	70
3.14	<i>BioAccumulation Factors</i> di Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nei tessuti epigei ed ipogei delle fanerogame acquatiche. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)	78
3.15	<i>Translocation Factor</i> . Dati elaborati con RStudio (R Core Team, 2022)	79
3.16	Matrici di correlazione di As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn nei tessuti epigei (F), ipogei (R) e nel sedimento lagunare superficiale (S). Le correlazioni statisticamente non significative sulla base del <i>p-value</i> sono contrassegnate con una X. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022) utilizzando i <i>package</i> “ <i>corrplot</i> ” (Kassambara, 2023) e “ <i>rstatix</i> ” (Wei and Simko, 2021)	82
3.17	Matrici di correlazione As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn. Le celle vuote indicano una correlazione statisticamente non significativa sulla base del <i>p-value</i> . Dati elaborati con R (R Core Team, 2022) utilizzando i <i>package</i> “ <i>corrplot</i> ” (Kassambara, 2023) e “ <i>rstatix</i> ” (Wei and Simko, 2021)	84

Acronimi

BAF *BioAccumulation Factor*

CR Ca' Roman

E *Potential Ecological Risk Index*

EF *Enrichment Factor Index*

FB Foce Brenta

LP Lio Piccolo

ME Murano esterna

MI Murano interna

MR Murano

MRI *Modified Potential Ecological Risk Index*

PB Petta di Bò

RI *Risk Index*

SMM Santa Maria del Mare

SN San Nicolò

TEPI *Trace Element Pollution Index*

TF *Translocation Factor*

1 | Introduzione

Sommario

1.1	Le fanerogame acquatiche	17
1.1.1	Morfologia, anatomia e modalità di riproduzione	17
1.1.2	Tassonomia e specie presenti in laguna di Venezia	20
1.1.2.1	Generalità	20
1.1.2.2	<i>Cymodocea nodosa</i> (Ucria) Asherson, 1870	20
1.1.2.3	<i>Zostera marina</i> Linnaeus, 1753	21
1.1.2.4	<i>Zostera noltei</i> Hornemann, 1832	22
1.1.2.5	<i>Ruppia cirrhosa</i> (Petagna) Grande, 1918 e <i>R. maritima</i> Linnaeus, 1753	23
1.1.3	Ecologia e ruolo dei sistemi a fanerogame	23
1.1.4	Impatti antropici e normative per la conservazione e il ripristino	25
1.2	Il bioaccumulo di metalli pesanti	28
1.2.1	La <i>Water Framework Directive</i>	28
1.2.2	Gli elementi metallici in tracce	29
1.2.2.1	Generalità	29
1.2.2.2	Chimismo e biodisponibilità	30
1.2.2.3	Traslocazione e omeostasi	33
1.3	Scopo della tesi	33

1.1 Le fanerogame acquatiche

1.1.1 Morfologia, anatomia e modalità di riproduzione

Le fanerogame acquatiche sono un gruppo ecologico di Angiosperme acquatiche monocotiledoni adattatesi a vivere in ecosistemi sommersi quali gli ambienti marini e lagunari (den Hartog and Kuo, 2006) in seguito ad un lungo processo evolutivo che ha visto come protagoniste numerose specie vegetali terrestri xerofitiche alotolleranti dotate di rizomi simpodiali e di un’infiorescenza cimosa (den Hartog, 1970). Nella letteratura scientifica sono spesso indicate con il termine “*seagrass*” che

fa indubbiamente riferimento alla loro anatomia e ai loro caratteri strutturali che ricalcano da vicino quelli delle piante terrestri. L'organografia delle fanerogame acquatiche infatti evidenzia la tipica differenziazione del corpo vegetativo in tre tipi di organi: radici, fusti (rizomi) e foglie.

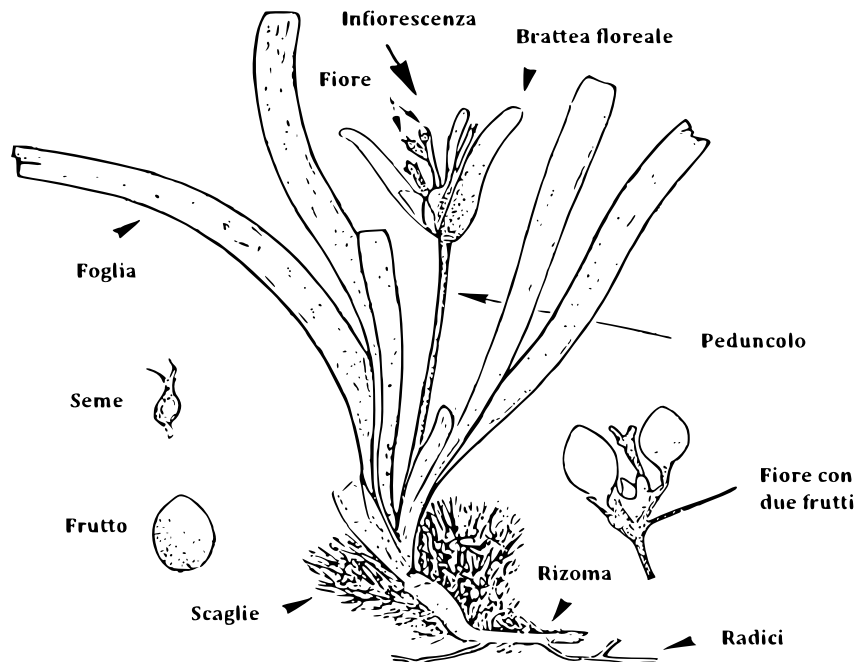


Figura 1.1: Rappresentazione schematica dei principali elementi caratterizzanti l'anatomia vegetale delle fanerogame acquatiche (Mazzella et al., 1986) modificato

Le poco appariscenti radici avventizie delle fanerogame acquatiche (Figura 1.1) dipartono dalla parte inferiore o dalla porzione basale dei rizomi. Tali strutture sono dotate a livello apicale di una cuffia radicale capace di fornire protezione alle cellule meristematiche in divisione e talvolta anche di peli radicali e di tessuti parenchimatici corticali che racchiudono al loro interno lacune aerifere e steli. Le radici assolvono la funzione di assorbimento delle sostanze nutritive dal sedimento e, insieme al rizoma da cui si sviluppano, costituiscono il sistema di ancoraggio al substrato. Il rizoma (Figura 1.1) è il fusto modificato sepolto o aderente al fondale soventemente erbaceo tipico delle fanerogame acquatiche. Tale fusto modificato è in grado di accrescersi sia orizzontalmente mediante i rizomi plagiotropi sia verticalmente grazie ai cosiddetti rizomi ortotropi. La combinazione di queste due componenti biologiche consente alle fanerogame acquatiche l'ancoraggio al substrato, l'avanzamento orizzontale della prateria e l'accrescimento verticale del singolo organismo, mettendo in luce l'elevato potenziale di crescita delle *seagrass* e la loro capacità di costituire unità funzionali interconnesse di particolare pregio ecologico. L'intricato sistema di radici e rizomi coadiuvato dalla presenza di sedimento intrappolato al loro interno origina un peculiare agglomerato strutturale denominato *matte*.



Figura 1.2: Infiorescenza di *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile, 1813. Foto di [Agostino Tommasello](#) - [Università degli Studi di Palermo](#)

Nella parte superiore del rizoma si trova invece l'apice vegetativo da cui si originano i fasci fogliari dotati di una guaina avente la funzione di proteggere le foglie più giovani e il tessuto meristematico. Le foglie più giovani sono interne e protette dalle più vecchie, che si presentano più lunghe e robuste. Indipendentemente dalla loro età le foglie assolvono la funzione fotosintetica e di assorbimento dei nutrienti presenti nell'ambiente acquatico in cui sono immerse. Grazie all'aerenchima (o tessuto aerifero) di cui sono dotate, le foglie delle fanerogame acquatiche sono capaci sia di galleggiare sia di effettuare scambi gassosi con l'ambiente esterno e di garantire un'adeguata ossigenazione della rizosfera. Le cellule epidermiche delle foglie inoltre sono dotate di organuli cellulari denominati cloroplasti ricchi di pigmenti fotosintetici (clorofilla a, clorofilla b e piccole quantità di zeaxantina, neoxantina, luteina, violaxantina, β - carotene e xantofille), di una sottile cuticola deputata all'assorbimento di nutrienti e di particolari nervature che sono alla base della distinzione tassonomica tra le diverse specie.

La riproduzione delle fanerogame acquatiche può avvenire sia per via assessuata (detta anche clonale o vegetativa) sia per via sessuata. La prima è favorita in ambienti lagunari e prende il nome di stolonizzazione, poiché nuovi rizomi si originano da quelli preesistenti dando origine a dei cloni che si espandono lateralmente originando un'intricata struttura all'interno della quale distinguere le singole unità diventa estremamente complesso. La seconda invece avviene mediante la produzione di fiori ([Figura 1.2](#)), frutti e semi e, differentemente dalla stolonizzazione che consente alle fanerogame acquatiche di espandere lo spazio occupato in seguito a colonizzazione, risulta favorita per la dispersione e la colonizzazione di nuove aree. I fiori che nella maggior parte delle specie risultano poco vistosi e di piccole dimensioni, si originano dai nodi dei rizomi. Gli stami e i pistilli possono trovarsi in fiori separati oppure sullo stesso fiore e consentono il processo di impollinazione, che può essere subaereo, efidrofilo oppure idrofilo. Come in tutte le Angiosperme il ciclo riproduttivo è aploidiplonte e prevede un'alternanza tra una generazione diploide, detta sporofito, ed una aploide, nota come

gametofito (Pasqua et al., 2011) che nelle *seagrass* risulta dimensionalmente ridotto (Rodríguez-Prieto et al., 2015). Il gametofito femminile (n) è prodotto per meiosi dell'uovo diploide ($2n$) all'interno del pistillo mentre il gametofito maschile (n) si genera per divisione mitotica dei grani di polline aploidi (n) attraverso meiosi all'interno delle antere. Il contatto tra il gametofito maschile e l'estremità superiore del pistillo induce il tubo pollinico a trasportare i gameti maschili alla cellula uovo (impollinazione), le cui fusioni producono uno zigote diploide ($2n$) (Pasqua et al., 2011). A seguito della fecondazione degli ovuli ad opera dei nuclei di polline secreti dagli stami si accrescono frutti contenenti semi di aspetto variabile nei vari generi.

1.1.2 Tassonomia e specie presenti in laguna di Venezia

1.1.2.1 Generalità

La tassonomia delle fanerogame è stata a lungo oggetto di molti cambiamenti. Attualmente, 74 specie di *seagrass* sono classificate in 13 generi (Chen et al., 2023) che rappresentano meno dell'1% di tutte le specie di piante a fiore ad oggi conosciute (Les et al., 1997; Short et al., 2011). Tre di questi generi (*Halophila*, *Posidonia* e *Zostera*) comprendono la gran parte delle specie elencate (circa il 55%), mentre il genere *Enhalus* spp. è rappresentato da una singola specie (Hemminga and Duarte, 2000). Le specie del genere *Ruppia* spp. invece, non essendo esclusivamente marine, non sono universalmente accettate come fanerogame marine bensì sono classificate come “eelgrasse”, assieme a tutte le specie vegetali che proliferano in acque dolci o salmastre (Short, 2003). Delle 74 specie di *seagrass* solamente 5 colonizzano il mar Mediterraneo: *Cymodocea nodosa* (Ucria) Asherson, 1870, *Zostera marina* Linnaeus, 1753, *Zostera noltei* Hornemann, 1832, *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile, 1813 e *Halophila stipulacea* (Forssk.) Asch., risultato di recente introduzione dal Mar Rosso. In laguna di Venezia sono state rinvenute esclusivamente le prime 3 specie a cui si aggiungono le eelgrasse *Ruppia cirrhosa* (Petagna) Grande, 1918 e *Ruppia maritima* Linnaeus, 1753.

1.1.2.2 *Cymodocea nodosa* (Ucria) Asherson, 1870

Cymodocea nodosa è una fanerogama marina sub-tropicale di medie dimensioni capace di colonizzare acque marine e ambienti di transizione ad elevata salinità ad un range di profondità molto ampio, da un metro a 30 – 40 metri. I rizomi di questa specie - di colore rossastro e caratterizzati da nodi con cicatrici anulari - affondano in sedimenti grossolani, costituendo una fitta e intricata rete che rende *Cymodocea nodosa* la specie più adatta al consolidamento del sedimento (Sfriso et al., 2010). Le foglie lineari, arrotondate e solcate da sette o più nervature hanno invece una lunghezza che varia tra i 20 e i 40 centimetri e si originano dai nodi del rizoma a ciuffi di 2 – 4. *Cymodocea nodosa* è un specie dioica con impollinazione incrociata e riproduzione eterogama ma la riproduzione sessuale è meno frequente rispetto all'accrescimento e dispersione dei rizomi.

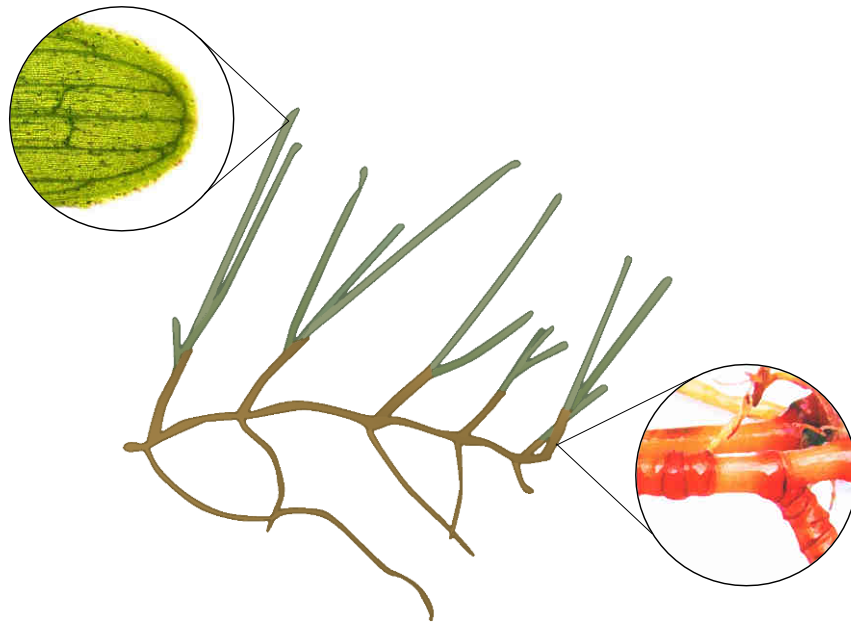


Figura 1.3: *Cymodocea nodosa* (Ucria) Asherson, 1870. Foto di Adriano Sfriso - Università Ca' Foscari di Venezia. Disegno di Radica Software Sdn Bhd. A Siemens Business (<https://vecta.io/>)

1.1.2.3 *Zostera marina* Linnaeus, 1753

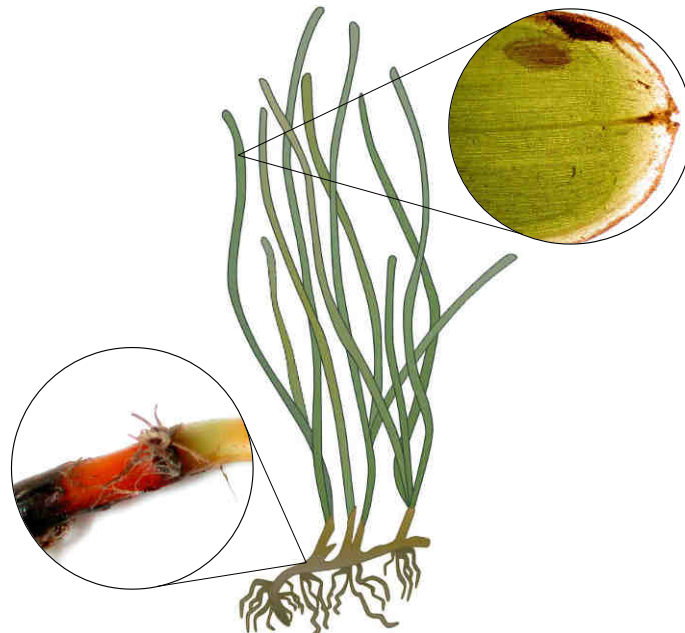


Figura 1.4: *Zostera marina* Linnaeus, 1753. Foto di Adriano Sfriso - Università Ca' Foscari di Venezia. Disegno di Radica Software Sdn Bhd. A Siemens Business (<https://vecta.io/>)

Zostera marina colonizza trasversalmente sia gli ambienti marinizzati che quelli a bassa salinità, prediligendo tuttavia quelli caratterizzati da una salinità intermedia e dalla presenza di sedimenti fini o medio-fini. Le foglie leggermente arcuate, portate da getti con un numero che varia da due a sette, hanno una larghezza di $5 - 7 \text{ mm}$, una lunghezza che può superare il metro e presentano apici arrotondati con una depressione centrale formata dalla nervatura che le percorre centralmente. Oltre alla spessa nervatura centrale le foglie di *Zostera marina* presentano anche due nervature secondarie verso la zona laterale. I rizomi, di diametro da tre a sei millimetri invece presentano un colore che varia dal verde (più superficialmente) al giallo-rosato e sono dotati di nodi e internodi senza cicatrici fogliari. A una certa distanza dalla zona di accrescimento delle foglie i rizomi diventano marcescenti e pertanto tali strutture penetrano i sedimenti solamente fino a $5 - 10 \text{ cm}$ (Sfriso and Facca, 2007). *Zostera marina* è una specie monoica in cui i fiori sono molto ridotti e a forma di spiga, mentre i frutti lunghi $3 - 5 \text{ mm}$ sono ovoido-ellissoidali, schiacciati e coriacei.

1.1.2.4 *Zostera noltei* Hornemann, 1832

Zostera noltei colonizza prevalentemente i fondali a livello medio di marea degli ambienti confinati a sedimenti fini. Strutturalmente è molto simile a *Zostera marina*, tuttavia, le dimensioni degli organi vegetali sono notevolmente inferiori.



Figura 1.5: Differenze dimensionali tra *Zostera marina* e *Zostera noltei* (Gamble et al., 2021)

Le foglie solcate da tre nervature longitudinali e portate in ciuffi di 2-5 hanno un diametro di soli 0,7 – 1,7 *mm* e una lunghezza variabile tra i 10 e i 20 centimetri (Sfriso et al., 2010). I rizomi, chiari o rosati, hanno invece un diametro di 1,2 – 2,0 *mm* e una lunghezza solamente di 10 – 15 *cm* che non consente loro di affondare in profondità nel sedimento. Anche *Zostera noltei*, come *Zostera marina*, è una fanerogama marina monoica avente fiori riuniti in uno spadice lineare e frutti con forma ellissoidale schiacciata.

1.1.2.5 *Ruppia cirrhosa* (Petagna) Grande, 1918 e *R. maritima* Linnaeus, 1753

Ruppia cirrhosa e *Ruppia maritima* differentemente dalle specie sino ad ora descritte sono annoverate all'interno delle fanerogame tipiche di acque dolci o salmastre. *Ruppia maritima* infatti tende a colonizzare i chiari delle barene mentre *Ruppia cirrhosa* ambienti parzialmente dissalati o sottoposti ad elevate fluttuazioni della salinità e sedimenti molto fini ed anossici. Le foglie di entrambe le specie sono molto esili, dotate di una singola nervatura centrale e caratterizzate da parti terminali regolarmente seghettate con numerosi dentelli apicali, spiniformi e rivolti verso l'alto (Sfriso and Facca, 2007). Anche i rizomi sono molto esili (diametro di 0,8 – 1,2 *mm*) e sono dotati di numerosi nodi ed internodi. Essi penetrano nei sedimenti fino a 5 – 7 *cm* e crescono per brevi tratti per poi diventare nerastri e marcescenti. La riproduzione avviene principalmente per stolonizzazione tramite accrescimento e diffusione dei rizomi oppure, più raramente, con produzione di fiori, frutti e semi.

1.1.3 Ecologia e ruolo dei sistemi a fanerogame

Le fanerogame acquatiche costituiscono uno dei più importanti sistemi naturali capaci di garantire un proficuo mantenimento delle dinamiche bio-ecologiche all'interno di numerosi ecosistemi marino-costieri e di transizione di tutto il mondo. La loro crescita e il loro sviluppo sono processi biunivocamente interconnessi a fattori abiotici quali la radiazione luminosa, la temperatura e la tipologia di substrato. Quasi tutte le fanerogame acquatiche infatti necessitano di un quantitativo minimo di luce che si attesta a circa il 10 – 20 % dell'irradiazione superficiale incidente (Duarte, 1991), solitamente riscontrabile a livello del piano bionomico infralitorale. Dunque importanti fattori limitanti la colonizzazione e la proliferazione delle *seagrass* sono la trasparenza delle acque, la presenza di acidi umidi, la prossimità a foci fluviali e - non da ultimo - la presenza di attività antropiche che purtroppo inquinano pesantemente numerosi ecosistemi. La velocità dei processi metabolici catalizzati da enzimi delle *seagrass* è invece influenzata dalla temperatura ambientale e ciò ha portato ad un lungo processo di adattamento delle diverse specie a ben specifici intervalli termici il cui superamento si traduce in una riduzione dei tassi fotosintetici e in conseguenti impatti negativi sulle modalità di accrescimento (Nejrup and Pedersen, 2008). Altri elementi capaci di influire sulla presenza delle praterie di fanerogame acquatiche sono tutti quei parametri chimico-fisici che, direttamente o indirettamente, alterano il chimismo dell'acqua.

Tra questi possiamo citare l'idrodinamismo (esposizione al moto ondoso e alle correnti marine), la percentuale di saturazione dell'ossigeno e le concentrazioni in acqua di nutrienti (azoto e fosforo) e delle specie inorganiche del carbonio. L'idrodinamismo infatti oltre ad essere fortemente interconnesso alla risospensione del sedimento e alla torbidità è anche responsabile del continuo rinnovamento dei composti azotati e del fosforo, assorbiti dalle fanerogame in forma disciolta; la concentrazione di carbonio invece regola attivamente il pH dell'ecosistema marino mentre un'adeguata percentuale di saturazione d'ossigeno consente alle fanerogame di svolgere il processo biochimico della fotosintesi. Inoltre visto che il sedimento per le *seagrass* non è univocamente un piano di ancoraggio, bensì anche la fonte dominante di nutrienti, la chimica e la natura del substrato sono degli altri importanti fattori che regolano fortemente lo sviluppo di questi produttori primari. La crescita delle fanerogame acquatiche è infine regolata anche da fattori di tipo biotico quali il *grazing* da parte di invertebrati o di specie ornitiche e i complessi meccanismi di interazione biologica quali la competizione interspecifica e la competizione intraspecifica.

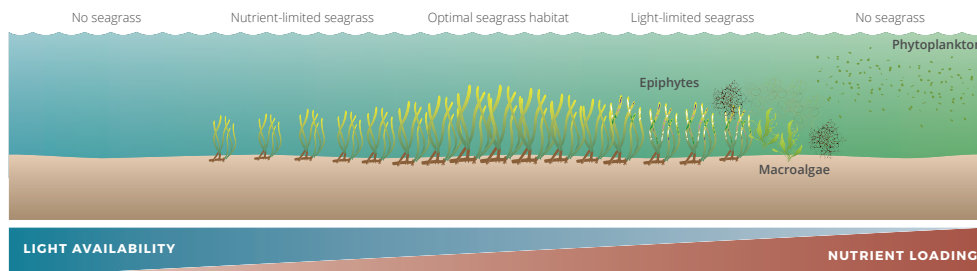


Figura 1.6: Effetto della concentrazione di nutrienti (azoto e fosforo) e del quantitativo di radiazione luminosa sulle fanerogame acquatiche (Dennison et al., 2016)

Le fanerogame acquatiche dunque si accrescono in ambienti marino-costieri e di transizione salubri e per tale motivazione esse sono considerate un vero e proprio indicatore della qualità delle acque marino-costiere, in conformità alla Direttiva Europea 2000/60/CE (*Water Framework Directive*, WFD), recepita nell'ordinamento nazionale Italiano tramite il Decreto Legislativo 152/2006 che istituisce un quadro di riferimento per l'azione comunitaria in materia di acque ai fini della tutela e gestione delle risorse idriche. Le *seagrass* non sono unicamente dei produttori primari che si accrescono e che si riproducono in ambienti di buona qualità, bensì si tratta di Angiosperme capaci di fornire un ventaglio estremamente variegato di servizi ecosistemici. Anzitutto le fanerogame acquatiche sono considerate uno dei produttori primari di maggiore rilievo all'interno degli ecosistemi marino-costieri (Duarte et al., 2013) e dunque sono capaci di sequestrare ingenti quantitativi di anidride carbonica e di rilasciare enormi quantità di ossigeno. Si stima infatti che le praterie di *seagrass* producano più biomassa del loro fabbisogno e che - nonostante occupino meno dello 0,2% dell'area globale degli oceani - siano in grado di sequestrare circa il 10% ($27,4 TgC \cdot yr^{-1}$) del carbonio globale all'interno del loro sedimento producendo fino a 20 litri di ossigeno al giorno per metro quadrato (Duarte, 2002).

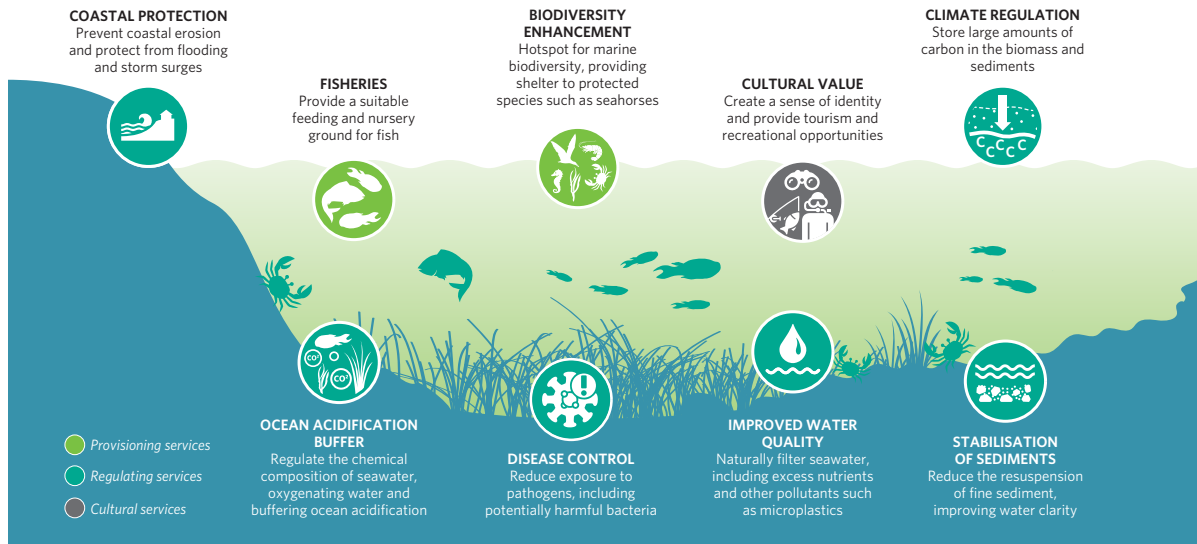


Figura 1.7: Servizi ecosistemici forniti dalle praterie di *seagrass* (Gamble et al., 2021)

L'elevata produttività delle praterie di *seagrass* rende queste vere e proprie foreste marine non solo il punto di partenza di una strutturata rete alimentare bensì anche il substrato per molte epifite e, visto il ridotto idrodinamismo, un habitat di *nursery* per diverse specie animali spesso associate in modo esclusivo a questo tipo di ambiente. La complessa struttura morfologica dell'apparato rizomiale e fogliare delle praterie di fanerogame acquatiche le rende dunque un serbatoio di biodiversità mediante la creazione di una moltitudine di microhabitat stabili adatti ad una molteplicità di specie animali e vegetali. Anche la limpidezza della colonna d'acqua è un aspetto fortemente interconnesso alla colonizzazione dei fondali da parte delle fanerogame acquatiche. Le foglie infatti captano il sedimento sospeso favorendone la sedimentazione mentre il denso apparato rizomiale consente la compattazione e la stabilizzazione del fondale limitando i fenomeni erosivi e di risospensione e dunque riducendo drasticamente gli effetti avversi associati alla torbidità. Infine le fanerogame forniscono anche servizi ecosistemici legati all'assetto del territorio costiero. Le lunghe foglie sono infatti in grado di attenuare significativamente l'energia del moto ondoso mentre l'intricato sistema rizomi-radici (*matte*) consente alle *seagrass* di trattenere i sedimenti marini impedendone la dispersione. A tutto ciò si somma il beneficio attribuibile agli accumuli di foglie morte di fanerogame che spesso formano masse imponenti sulle spiagge antistanti (*banquette*) che non solo ospitano al loro interno una ben strutturata e ricca comunità di specie ma che contemporaneamente proteggono il sistema costiero sottostante dalle mareggiate invernali limitando sensibilmente l'erosione costiera.

1.1.4 Impatti antropici e normative per la conservazione e il ripristino

I numerosi servizi ecosistemici assolti dalle praterie di fanerogame (Figura 1.7) rendono questi ambienti marino-costieri degli ecosistemi prioritari da proteggere e da tutelare ma, nonostante ciò, i *seagrass bed* possono essere attualmente collocati tra gli ecosiste-

mi più minacciati sull'intero pianeta Terra con tassi di perdita globale che sono passati dallo 0,9% negli anni Quaranta del secolo scorso sino al 7,0% verso le fine del XX secolo (Waycott et al., 2009). Da uno studio condotto da Duarte et al. (2013) a livello europeo tra il 1869 e il 2016 circa un terzo della superficie occupata da fanerogame acquatiche è andata perduta con un'inversione di tendenza nell'estensione e nella densità delle praterie solamente in alcuni siti. L'allarmante situazione in cui versano le praterie di fanerogame è da attribuirsi direttamente o indirettamente ad una crescente antropizzazione non sostenibile.

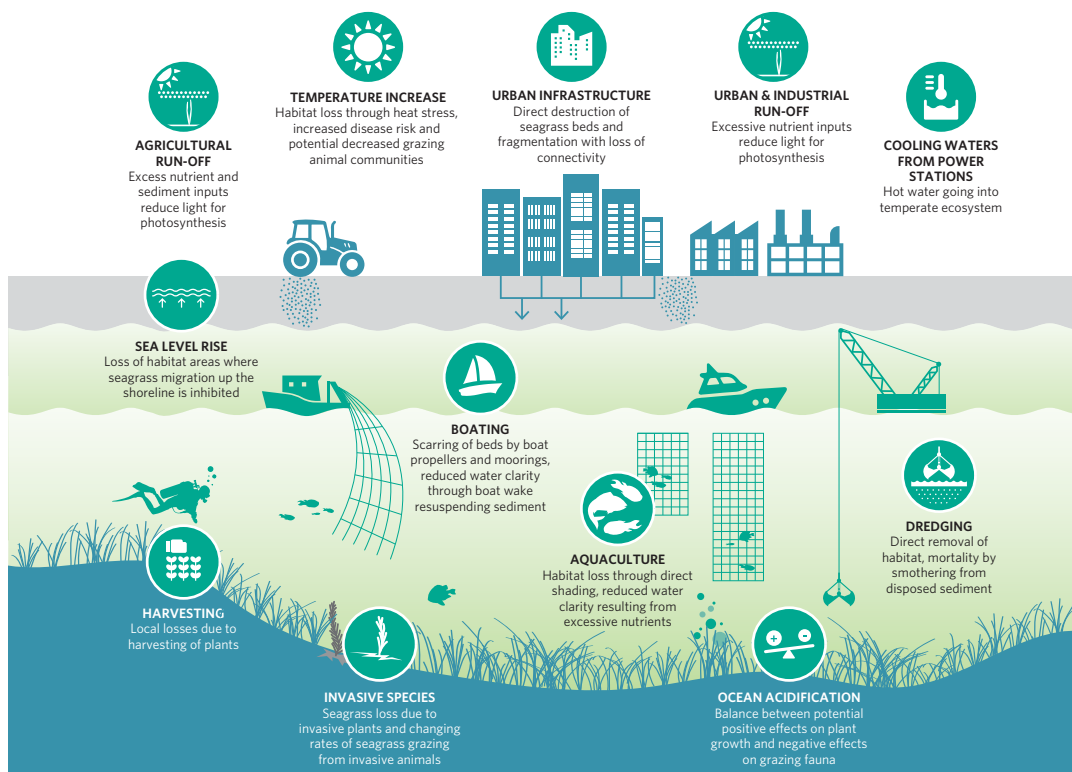


Figura 1.8: Principali sorgenti di stress che minacciano gli habitat a fanerogame acquatiche (Gamble et al., 2021)

Le principali sorgenti di stress che minacciano gli habitat a fanerogame (Figura 1.8) possono essere suddivise in attività che causano un impatto diretto sulle praterie e attività, altrettanto dannose, che agiscono indirettamente. Le prime possono avvenire in aree dove le fanerogame sono presenti e portano ad un immediato degrado e comprendono la pesca a strascico, l'ancoraggio, la costruzione di strutture costiere (e.g. porti e frangiflutti), gli scarichi diretti e di dilavamento, il turismo stagionale e gli impianti di acquacoltura; tra le seconde si possono invece annoverare tutte quelle attività che influenzano l'ambiente circostante alterando significativamente la qualità delle acque quali lo sversamento di idrocarburi o di inquinanti di altro genere, le attività agricolo-industriali, l'urbanizzazione costiera, il sovrasfruttamento della pesca e l'incremento in atmosfera dei gas serra.

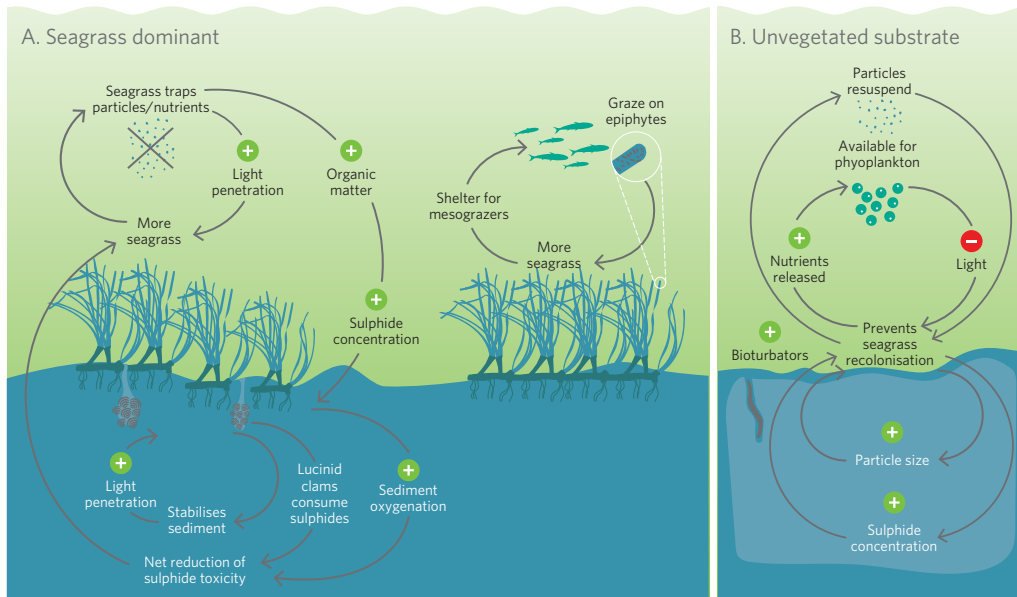


Figura 1.9: Feedback nei sistemi a fanerogame acquatiche (Maxwell et al., 2017)

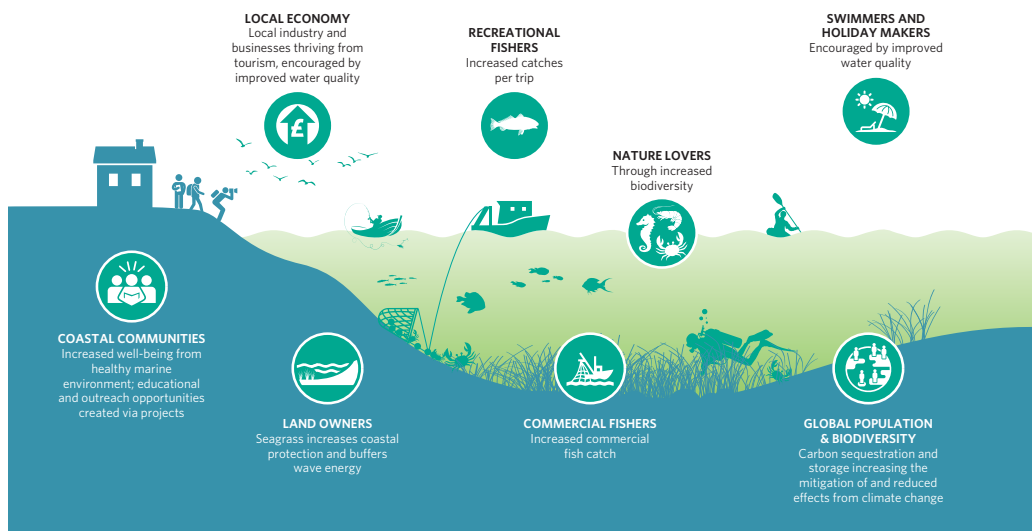


Figura 1.10: Benefici socio-economici associati al ripristino delle praterie di fanerogame acquatiche (Gamble et al., 2021)

Le praterie di fanerogame acquatiche dunque sono habitat estremamente vulnerabili agli impatti antropici e, allo stesso tempo, si tratta di ambienti naturali di notevole pregio ecologico. Queste due caratteristiche hanno portato all'inserimento dei *seagrass bed* all'interno della lista degli habitat prioritari della Direttiva 92/43/CEE del Consiglio Europeo. La perdita dell'area occupata dalle praterie di fanerogame ha infatti come conseguenza un calo netto e retroattivamente accentuato della qualità ecologica (Figura 1.9) mentre il ripristino, la conservazione e la salvaguardia di questi ambienti sono delle vere e proprie *nature based solution* che permettono di fornire molteplici e diversificati benefici socio-economici aumentando contemporaneamente il pregio ecologico dell'area (Figura 1.10).

1.2 Il bioaccumulo di metalli pesanti

1.2.1 La *Water Framework Directive*

Attualmente, il Decreto Legislativo Italiano n. 152/2006 sulle “Norme in materia ambientale” - successivamente incorporato all’interno del Testo Unico Ambientale (TUA), aggiornato al 6 settembre 2013 (DPR 59/2013) - recepisce le Direttive Comunitarie n. 61/1996 e n. 60/2000 nota anche come “*Water Framework Directive*” (WFD), ed è finalizzato a promuovere adeguati livelli di qualità della vita umana tramite la messa in atto di adeguate procedure di regolamentazione della gestione delle acque superficiali, di transizione e costiere. Gli obiettivi cardine della Direttiva 2000/60/CE, anche conosciuta come Direttiva Quadro sulle Acque, sono:

- prevenire l’ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e delle zone umide associate;
- promuovere un utilizzo sostenibile dell’acqua basato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili;
- assicurare la progressiva riduzione dell’inquinamento delle acque sotterranee e prevenire il loro ulteriore inquinamento;
- contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità ([Todo and Sato, 2002](#)).

Ad oggi la *Water Framework Directive* si è dimostrata uno strumento legislativo capace di introdurre un approccio innovativo basato su una procedura di valutazione olistica dello stato di qualità dei corpi idrici che tiene conto in modo integrato sia degli elementi di qualità idromorfologica e fisico-chimica sia degli aspetti squisitamente biologici che nella classificazione dello stato ecologico assumono addirittura un ruolo predominante. In ottemperanza alla *Water Framework Directive* infatti lo stato ecologico dei corpi idrici vuole essere una vera e propria misura dell’attività umana sugli ecosistemi acquatici ottenuta combinando Elementi di Qualità Biologica (*EQB*) quali la presenza e l’abbondanza delle diverse specie dei macroinvertebrati bentonici, delle macrofite, del fitoplancton, del fitobenthos e dei pesci con parametri chimico-fisici e idromorfologici a sostegno dei primi. Pragmaticamente a partire dai risultati ottenuti dalle attività di monitoraggio degli *EQB* la direttiva prevede il calcolo del grado di deviazione dalle condizioni di riferimento (*Ecological Quality Ratios - EQR*) ottenibile rapportando i valori dei parametri biologici riscontrati in un dato corpo idrico superficiale con i valori constatabili nelle condizioni di riferimento applicabili al medesimo bacino idrologico. Il rapporto è espresso come valore numerico compreso tra 0 ed 1 (5 classi): i valori prossimi all’unità tendono allo stato ecologico elevato, quelli prossimi allo 0 allo stato ecologico pessimo. Le condizioni di riferimento sono inerenti unicamente agli Elementi di Qualità Biologica, mentre per gli elementi di qualità idromorfologica e fisico-chimica

la *Water Framework Directive* considera solamente le condizioni relative allo stato ecologico elevato. Dunque, note le condizioni di riferimento, i sistemi di monitoraggio possono essere utilizzati per misurare di quanto le condizioni ecologiche del corpo idrico sono state alterate dalle pressioni, cioè di quanto si siano allontanate dalle relative condizioni di riferimento. L'obiettivo finale della *Water Framework Directive* è il raggiungimento dello stato ecologico buono di tutti i corpi idrici europei entro il 2027 (van Kats et al., 2022).

1.2.2 Gli elementi metallici in tracce

1.2.2.1 Generalità

All'interno dell'Allegato X della *Water Framework Directive*, importante strumento legislativo mirato alla gestione e alla tutela delle acque, sono elencate le sostanze pericolose prioritarie, selezionate tra quelle che comportano un rischio grave per l'ambiente acquatico e indirettamente per la salute umana. Tra le specie chimiche da monitorare al fine di salvaguardare e migliorare le condizioni dell'ambiente e l'utilizzazione accorta e razionale delle risorse naturali vi sono anche i comunemente noti "metalli pesanti". Etimologicamente un metallo pesante (o *heavy metal*) potrebbe essere definito come un elemento della tavola periodica appartenente alla categoria dei metalli avente un peso specifico sufficientemente elevato, tuttavia è scientificamente risaputo che tale proprietà fisica non risulta in alcun modo chimicamente correlabile con la tossicità dell'elemento a cui essa si riferisce. Pourret et al. (2021) propongono dunque di sostituire il termine "*heavy metal*" con "*potentially toxic element*" oppure con "*trace metal element*" tenendo sempre a mente il principio secondo il quale l'effetto di una qualsiasi sostanza sui sistemi viventi è sempre una conseguenza diretta della concentrazione disponibile per le cellule. Inoltre le tipiche proprietà chimico-fisiche dei metalli pesanti, quali il carattere cationico con diversi stati di ossidazione e l'elevata attitudine a formare complessi molecolari, fa includere nell'elenco dei metalli pesanti anche elementi come l'arsenico, che pur non essendo classificati come metalli presentano proprietà simili a quelle dei metalli in senso stretto. Più nel dettaglio i *potentially toxic element* (e.g. Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, Ti, Zn e V) sono dunque definiti come elementi con una densità maggiore di $5,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ generalmente con comportamento cationico, con bassa solubilità dei loro idrati, con una spiccata capacità di formare complessi e diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di *pH*. Nonostante si tratti spesso di elementi in tracce, l'inquinamento da *potentially toxic element* è preoccupante e purtroppo di difficile valutazione a causa del complesso comportamento di queste specie negli ecosistemi acquatici (Greger, 2004; Guilizzoni, 1991). In questi ambienti infatti solamente una frazione ridotta degli elementi metallici in tracce è presente in forma cationica, mentre diverse sono le forme che essi possono avere con ligandi organici ed inorganici (Talarico, 2006) che, inevitabilmente, ne alterano l'articolato meccanismo di bioaccumulo ulteriormente amplificato dall'elevato grado di residenza di questi elementi di tossicità (Bargagli, 1998). Il complessamento degli elementi metallici in tracce con

leganti organici infatti può favorire l'interazione di metalli disciolti con il particolato e quindi la sua sedimentazione determinando un aumento della loro concentrazione nel sedimento, con possibili effetti che potrebbero trasferirsi lungo la catena trofica. In generale, in un ambiente inalterato la maggior parte dei metalli pesanti si trova in concentrazioni molto basse rappresentando la composizione geologica naturale (Malik et al., 2010) tuttavia durante le ultime decadi le quantità di contaminanti immessi nell'ambiente dall'uomo sono andate sempre più aumentando, fino a raggiungere livelli di allerta che hanno richiesto studi approfonditi e interventi legislativi significativi. Gli effetti associati all'utilizzo indiscriminato dell'ambiente come ricettacolo delle scorie delle attività umane si rilevano notevolmente più marcati soprattutto in bacini semi-chiusi a lento ricambio idrico come la laguna di Venezia che funge da vero e proprio corpo ricevente per le acque di scarico di tutta una serie di attività produttive e di insediamenti urbani che comprendono:

- le città di Venezia e Chioggia, i litorali, le isole lagunari in gran parte prive di rete fognaria e di impianti di depurazione;
- le due zone industriali ed il sito energetico di Porto Marghera;
- l'industria della lavorazione del vetro dell'isola di Murano;
- i comuni dell'entroterra veneto che scaricano le loro acque nei corsi d'acqua scolanti in laguna;
- il transito di natanti e di navi che immettono in laguna i prodotti di scarico derivati dalla combustione incompleta del carburante oltre alle eventuali perdite di idrocarburi (Guerzoni and Raccanelli, 2003).

1.2.2.2 Chimismo e biodisponibilità

Negli ambienti acquatici i sedimenti costituiscono i principali bacini di accumulo per i composti inorganici e organici potenzialmente tossici e, in determinate condizioni fisico-chimiche, tale matrice ambientale su cui proliferano le praterie di fanerogame acquatiche può divenire un importante fonte di inquinamento continuo per gli ecosistemi estuarini (Bennett et al., 2012) e marino-costieri. Gli elementi metallici in tracce immessi nei sistemi idrici infatti durante il loro trasporto sono inizialmente equamente ripartiti tra la fase acquosa e quella sedimentaria; tuttavia a causa del loro assorbimento, del verificarsi della reazione di idrolisi e della concomitante co-precipitazione, soltanto una piccola frazione di ioni metallici liberi rimane in soluzione mentre la maggior parte si deposita nei sedimenti con tassi variabili dipendentemente dalle caratteristiche tessiturali, dal contenuto di materia organica, dalla composizione mineralogica e dall'ambiente deposizionale (Trento and Alvarez, 2006). La biodisponibilità in laguna di Venezia degli elementi metallici in tracce dunque si traduce inevitabilmente nell'assorbimento di queste specie chimiche da parte degli organismi sia animali che vegetali. In tossicologia con il termine bioaccumulo (o accumulo biologico) ci si riferisce proprio

a quel fenomeno di accumulo irreversibile di una sostanza nei tessuti degli organismi viventi ed è quantificato dal fattore di bioaccumulo (*BioAccumulation Factor - BAF*), definito come il rapporto tra la concentrazione della sostanza chimica nell'organismo e la concentrazione nell'ambiente esterno. Il bioaccumulo delle sostanze tossiche può avvenire sia direttamente dall'ambiente in cui l'organismo vive sia attraverso l'ingestione lungo le catene trofiche oppure in entrambi i modi. Nel primo caso il fenomeno viene definito bioconcentrazione mentre nel secondo caso biomagnificazione (APAT, 2006). Lo studio dell'impatto delle sostanze tossiche sugli organismi viventi risulta fondamentale poiché da un lato, differentemente dai metodi di analisi chimico-fisici delle matrici ambientali, consente di determinare la reale biodisponibilità delle sostanze tossiche e dall'altro perché fornisce uno strumento empirico efficace ed efficiente destinato alla tutela della biodiversità e al mantenimento dei servizi ecosistemici che essa fornisce alla nostra società. In particolar modo le fanerogame acquatiche essendo produttori primari alla base della rete trofica ubiquitariamente diffusi e capaci di assorbire i *trace metal element* sia dal sedimento (attraverso i loro apparati radicali) sia dalla colonna d'acqua (mediante i loro germogli) (Martin et al., 2022), sono universalmente riconosciute dalla comunità scientifica come dei preziosi bioindicatori anche perché la concentrazione di questi elementi di tossicità nei loro tessuti talvolta riflette quella riscontrata nell'ambiente circostante (Bonanno and Orlando-Bonaca, 2017; Govers et al., 2014; Kilminster et al., 2014; Lee et al., 2019; Orth et al., 2017).

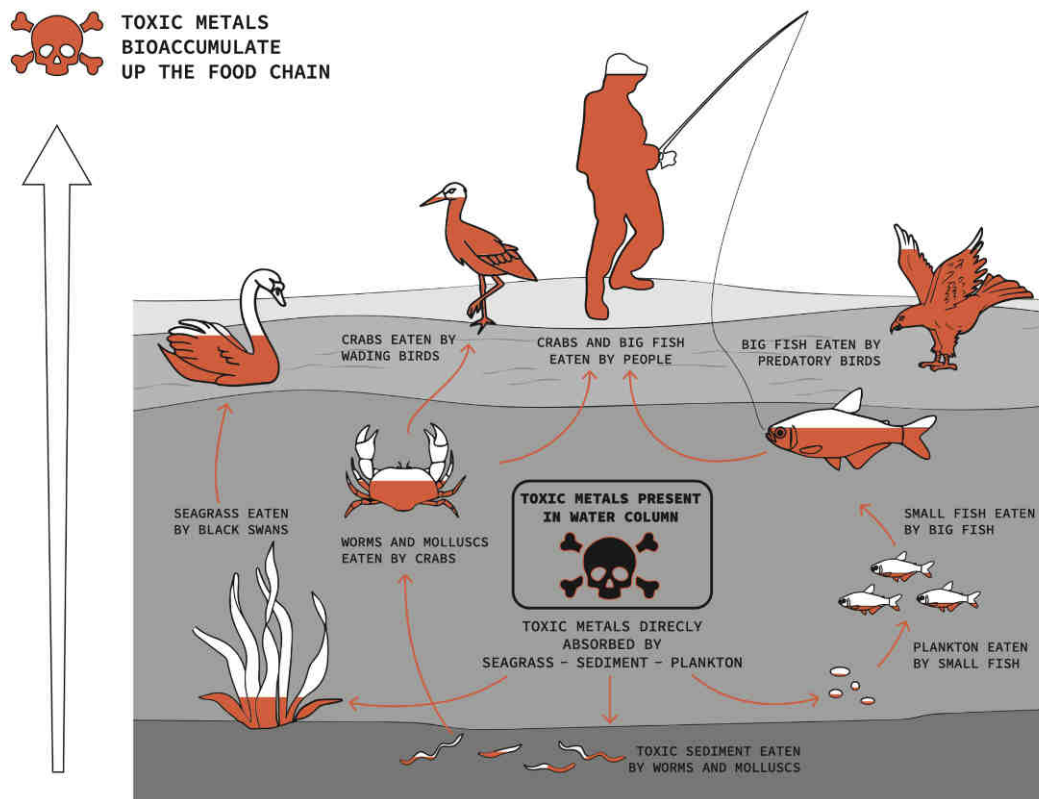


Figura 1.11: Bioaccumulo e biomagnificazione (Winn et al., 2020) (<https://www.hcec.org.au/out-of-the-ashes-ii>)

In accordo con Brito et al. (2016) l'elevata capacità di bioaccumulo delle fanerogame acquatiche può essere attribuita alla presenza nella parete cellulare di queste Angiosperme di numerosi gruppi funzionali idrossilici, carbossilici e solfati capaci di fungere da veri e propri siti di complessamento per cationi di metalli e di metalloidi. Le praterie di fanerogame acquatiche dunque sono sistemi biologici capaci di influenzare significativamente il *budget* dei metalli in traccia e le loro concentrazioni immagazzinate all'interno dei differenti comparti ambientali (Wahbeh, 1984). Analogamente alle Angiosperme terrestri alcuni elementi metallici in tracce quali lo zinco, il nichel, il ferro e il manganese, sono anche importanti micronutrienti per le *seagrass* e il loro *uptake* avviene sfruttando un complesso meccanismo metabolico in due passaggi che consiste in un iniziale adsorbimento ionico passivo (Solís et al., 2008) seguito da un lento assorbimento (attivo o passivo) delle sostanze peptidiche nelle pareti delle cellule (Lyngby and Brix, 1982; Schlacher-Hoenlinger and Schlacher, 1998). In aggiunta vi sono molteplici *trace metal element* privi di qualsivoglia funzionalità biochimica caratterizzati da un grado di tossicità più o meno elevato dovuto alla possibilità di assumere più stati d'ossidazione, alla loro capacità di dare origine a complessi e alla contestuale affinità con i gruppi tiolici (SH) degli aminoacidi e delle proteine. L'*uptake* degli elementi metallici in tracce delle fanerogame varia sensibilmente con le specie metalliche coinvolte come funzione di un'intricata moltitudine di fattori di natura morfo-fisiologica e chimico-fisica. Ad esempio, essendo due elementi ampiamente coinvolti nel metabolismo enzimatico durante la crescita e la fotosintesi, lo zinco e il manganese sono più frequentemente accumulati nelle foglie e vengono dunque rimineralizzati durante la loro caduta, mentre altri metalli, quali il piombo e il rame, sono maggiormente accumulati nelle radici e nei rizomi, essendo più facilmente sepolti ed eventualmente accumulati nei sedimenti (De Lacerda, 1994). Inoltre il grado e la velocità con cui i *trace metal element* sono assorbiti attivamente dalle fanerogame acquatiche è indubbiamente dipendente dalla loro mobilità e dalla loro speciazione all'interno dei sedimenti che, a loro volta, vengono alterate sia da parametri abiotici quali il potenziale di ossido-riduzione e la salinità sia dai processi squisitamente biologici che si instaurano all'interfaccia acqua-sedimento. Negli ambienti acquatici di transizione come la laguna di Venezia il potenziale redox - modificato dalla variazione dei tassi di deposizione del particolato, dai processi di riduzione batterica dei solfati, dalla biodegradazione della materia organica e dalla risospensione dei sedimenti (Zaldívar et al., 2008) - da un lato può favorire l'ossidazione dei complessi metallici e il loro conseguente rilascio nell'acqua interstiziale e dall'altro può indurre una riduzione netta della biodisponibilità dei metalli. La salinità tipicamente caratterizzante gli ambienti lagunari invece facilita l'incremento della concentrazione dei complessi stabili clorurati il cui chimismo li rende tossicologicamente rilevanti e contemporaneamente solubili in ambienti caratterizzati da una salinità intermedia. Infine, come anticipato, anche gli aspetti biologici giocano un ruolo chiave nel determinare la distribuzione di un elemento nelle sue diverse specie chimiche. All'interno degli ecosistemi infatti non sono solamente i parametri chimico-fisici a influire

sulle comunità biologiche bensì sono anche queste ultime a modificare l'ambiente fisico in cui vivono. Le fanerogame, ad esempio, sono in grado di modificare la granulometria, la capacità di scambio cationico, il contenuto di sostanza organica e i potenziali redox del sedimento rilasciando anche in modo selettivo i metalli, in base alle loro necessità fisiologiche che possono variare più o meno marcatamente a seconda della specie (Gopi et al., 2020; Martin et al., 2022).

1.2.2.3 Traslocazione e omeostasi

Dopo aver bioaccumulato gli elementi metallici in tracce le fanerogame acquatiche solitamente mettono in atto una serie di meccanismi biochimici quali la traslocazione e l'omeostasi atti a garantire l'immagazzinamento e la detossificazione di tutte quelle specie metalliche potenzialmente dannose. La traslocazione è definibile come il processo di redistribuzione di materiale da un luogo all'altro all'interno di una pianta e può avere un andamento basipeto (dalle foglie ai rizomi o alle radici) oppure ad acropeto (dai rizomi o dalle radici alle foglie). Malea and Haritonidis (1999) hanno riscontrato e descritto il verificarsi della traslocazione di alcuni *trace metal element* dalle radici ai germogli di *Cymodocea nodosa* e, più recentemente, Aljhdali and Alhassan (2020) sono giunti a risultati simili studiando il bioaccumulo sulla specie *Cymodocea serrulata* (R. Brown) Ascherson & Magnus, 1870. Indipendentemente dalla capacità di traslocazione di un qualsiasi elemento metallico in tracce sono state identificate due strategie di base con cui le fanerogame sono capaci di tentare di limitare le problematiche associate ad un afflusso eccessivo di metalli: l'esclusione e il processo irreversibile di immagazzinamento del metallo in eccesso in una forma inerte (Langston and Spence, 1995). Un altro meccanismo che consente alle *seagrass* di regolare attivamente l'*uptake* degli elementi metallici in tracce favorendo la detossificazione è il rilascio dei *trace metal element* dai tessuti vegetali epigei o ipogeï all'ambiente circostante mediante meccanismi molecolari, che controllano il delicato bilancio tra afflusso ed efflusso noto come omeostasi (Moir, 2002).

1.3 Scopo della tesi

L'acqua è una risorsa primaria per la vita degli organismi viventi e per il complesso delle attività economico-produttive e delle relazioni sociali, tuttavia il suo smodato sfruttamento non sostenibile e il concomitante aumento delle fonti d'inquinamento associato alla crescente urbanizzazione e industrializzazione sta seriamente minacciando la qualità di questa importante matrice ambientale. La *Water Framework Directive* - normativa finalizzata alla prevenzione-riduzione dell'inquinamento e al miglioramento delle condizioni degli ecosistemi acquatici - attribuisce un'importanza prioritaria ai parametri biologici come elementi qualitativi di base per definire lo stato ecologico delle acque superficiali. Le procedure tecnico-analitiche che hanno consentito la stesura del seguente elaborato di tesi sono state intraprese con la finalità di evidenziare l'eventuale

capacità delle praterie di fanerogame della laguna di Venezia di fungere da affidabili indicatori biologici della reale biodisponibilità dei metalli pesanti in tracce, elementi spiccatamente tossici con diverso stato di ossidazione presenti nella crosta terrestre in quantità inferiori allo 0,1% generalmente caratterizzati da un comportamento cationico, da una bassa solubilità dei loro idrati e da una discreta capacità di formare complessi. In totale sono stati selezionati sette siti di campionamento eterogeneamente distribuiti sul bacino lagunare dando maggior risalto a quelle porzioni di ambiente di transizione più prossime a potenziali sorgenti puntuali o diffuse degli analiti. Per ciascun sito di campionamento sono state empiricamente valutate le caratteristiche granulometrico-tessiturali del sedimento lagunare e le relative concentrazioni dei *trace metal element* della suddetta matrice ambientale che ecologicamente costituisce la fonte abiotica principale dalla quale le *seagrass* sono in grado di bioaccumulare questi elementi di tossicità. I risultati ottenuti dall'analisi dei parametri chimico-fisici della componente abiotica sono dunque stati correlati con le concentrazioni dei *trace metal element* rivenute negli organi ipogei ed epigei di diverse specie di fanerogame con l'obiettivo di identificare l'eventuale correlazione tra la qualità dell'ambiente fisico e il quantitativo delle specie chimiche d'interesse nei tessuti delle Angiosperme della laguna di Venezia.

2 | Materiali e metodi

Sommario

2.1	Area di studio	35
2.2	Campionamento e conservazione dei campioni	38
2.3	Analisi di laboratorio	39
2.3.1	Analisi del contenuto di metalli pesanti nelle fanerogame acquatiche	39
2.3.2	Analisi dei parametri ambientali dei sedimenti	44
2.3.2.1	Determinazione della densità e dell'umidità	44
2.3.2.2	Determinazione delle concentrazioni di carbonio e azoto	44
2.3.2.3	Determinazione della granulometria	45
2.3.2.4	Analisi del contenuto di metalli pesanti	46
2.4	<i>Data analysis</i>	47
2.4.1	Indici di contaminazione del sedimento	47
2.4.1.1	<i>Enrichment Factor Index</i> (EF)	48
2.4.1.2	<i>Geo-accumulation Index</i> (I_{geo})	48
2.4.1.3	<i>Trace Element Pollution Index</i> (TEPI)	49
2.4.2	<i>Modified Potential Ecological Risk Index</i> (MRI)	49
2.4.3	Fattori di bioaccumulo e di traslocazione	50
2.4.3.1	<i>BioAccumulation Factor</i> (BAF)	50
2.4.3.2	<i>Translocation Factor</i> (TF)	51
2.4.4	Metodi statistici per l'analisi dei dati	51

2.1 Area di studio

La laguna di Venezia è un complesso e dinamico socio-ecosistema a carattere salmastro sito lungo la costa nord-occidentale del mar Adriatico (45°24'N, 12°20'E - WGS 84) originatosi per effetto dei detriti portati dai fiumi e dalle maree a partire da 6000 anni fa (Brambati et al., 2003; Gatto and Carbognin, 1981). Tale *human-oriented ecosystem* si estende per circa 50 km di lunghezza e 10 km di ampiezza con una superficie del bacino di circa 550 km², di cui, all'incirca l'80% è coperto da

acqua, il 10% da barene (caratteristiche nel Mediterraneo per essere presenti quasi esclusivamente nell'Alto Adriatico) e - escludendo i lidi - circa il 5% da isole (Camatti et al., 2021). Più dell'85% della superficie lagunare è caratterizzata da profondità inferiori ai due metri, mentre circa il 10% è costituita da canali aventi una profondità pari o maggiore a cinque metri (Tagliapietra et al., 2009). La laguna di Venezia è connessa al mare mediante tre bocche di porto (Lido, Malamocco e Chioggia) che permettono il ricambio e la circolazione idrodinamica di circa il 60% dell'acqua lagunare ogni 12 ore. Tale dinamicità viene tuttavia periodicamente perturbata dalle temporanee ma continue chiusure del MOSE, sistema di dighe mobili finalizzato alla difesa della città di Venezia e della sua laguna dal fenomeno dell'acqua alta. Tognin et al. (2022) hanno evidenziato come il MOSE non sia solamente in grado di ridurre l'apporto di sedimenti sulle barene bensì anche di favorire la risospensione dei sedimenti sui bassifondi ad opera delle onde da vento e l'interramento dei canali lagunari causando dunque un generale appiattimento delle morfologie lagunari con potenziali conseguenze negative per l'intero ecosistema lagunare.

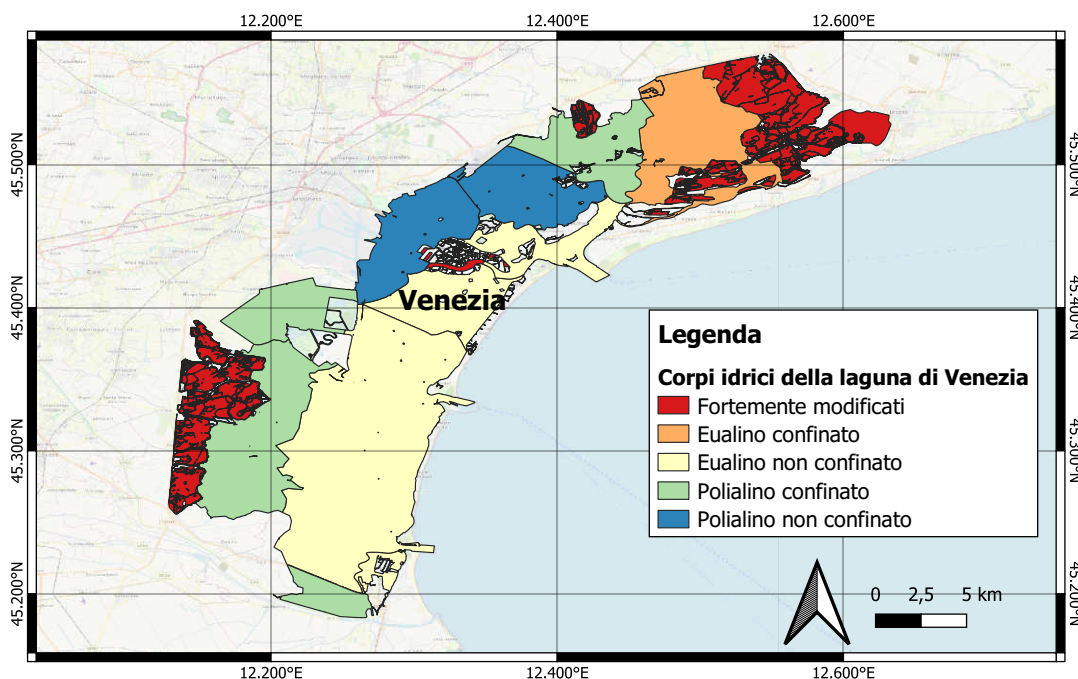


Figura 2.1: Mappa dei corpi idrici della laguna di Venezia. CC-BY 3.0 (La rete di monitoraggio - Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (Arpav) - <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acqua/acque-di-transizione/laguna-di-venezia/la-rete-di-monitoraggio>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con Quantum GIS

La notevole diversità di morfologie, unitamente all'ampia variabilità dei parametri chimico-fisici in laguna, favoriscono l'esistenza di numerosi habitat, popolati da una grande varietà di forme di vita che si sono adattate alla frequente mutabilità delle condizioni. Al fine di garantire un'adeguata procedura di monitoraggio di questo

importante socio-ecosistema del nord Italia sono state definite delle condizioni di riferimento tipo-specifiche che hanno consentito di suddividere la laguna di Venezia in quattro differenti tipi (Figura 2.1):

- laguna costiera, microtidale, di grandi dimensioni, polialina confinata;
- laguna costiera, microtidale, di grandi dimensioni, polialina non confinata;
- laguna costiera, microtidale, di grandi dimensioni, eualina confinata;
- laguna costiera, microtidale, di grandi dimensioni, eualina non confinata.

a loro volta organizzati - in relazione alle pressioni, ad aspetti chimico-fisici e alle condizioni idrodinamiche - in corpi idrici che costituiscono una vera e propria unità fisica di riferimento per la classificazione dello stato ecologico e dello stato chimico (Arpav, 2020).

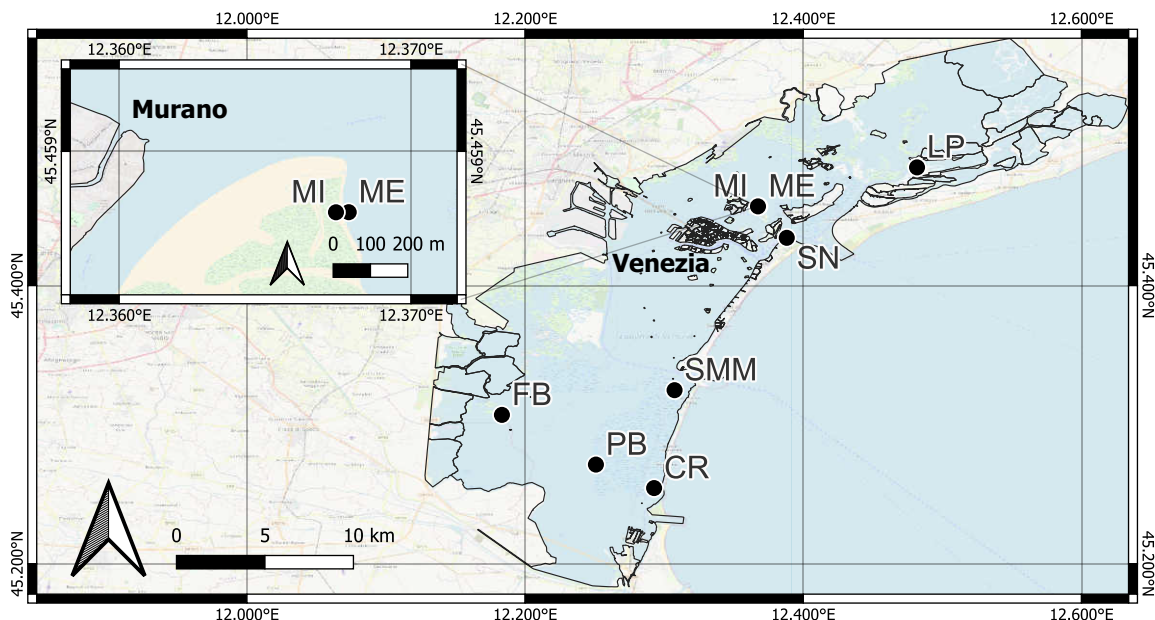


Figura 2.2: Siti di campionamento in laguna di Venezia. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - <https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con Quantum GIS

La laguna di Venezia è dunque un ambiente estremamente eterogeneo che annovera al suo interno ambienti marini ed estuarini, barene, velme ma anche aree soggette a intense pressioni antropiche quali il centro storico della città metropolitana di Venezia e il celebre sito industriale di Porto Marghera (Ravera, 2000). L'elevata eterogeneità della laguna di Venezia ha reso quindi necessario lo svolgimento di una procedura di campionamento sufficientemente differenziata con particolare interesse per le aree considerate maggiormente soggette a potenziali impatti antropici negativi assoggettabili

al rilascio di metalli pesanti. Nel complesso sono stati selezionati sette differenti siti di campionamento (Figura 2.2): San Nicolò (SN) (45°26'03.5"N 12°23'17.3"E - WGS 84), Santa Maria del Mare (SMM) (45°19'29.1"N 12°18'26.8"E - WGS 84), Ca' Roman (CR) (45°15'15.7"N 12°17'33.8"E - WGS 84), Petta di Bò (PB) (45°16'16.5"N; 12°15'03.2"E - WGS 84), Lio Piccolo (LP), Foce Brenta (FB) (45°18'25.2"N 12°10'59.9"E - WGS 84) e Murano (MR) (45°30'93.0"N 12°25'48.7"E - WGS 84). Il sito di campionamento di SMM - ubicato in prossimità della bocca di porto degli Alberoni - si estende da Malamocco a Chioggia e dalla linea di costa alle zone più interne e barenose; si tratta di una località lagunare caratterizzata da un elevato stato ecologico imputabile all'elevata idrodinamica, alle ridotte concentrazioni di nutrienti, alla presenza di estese praterie di *Cymodocea nodosa* e alla completa assenza di specie tionitrofile (Sfriso and La Rocca, 2005). Il secondo sito di campionamento ossia quello di SN è posizionato in prossimità della bocca di porto di Lido fuori dal canale di San Nicolò in una zona particolarmente soggetta ai reflui urbani del centro storico di Venezia (Juhmani et al., 2020) in cui però è presente *Cymodocea nodosa* in associazione con un ecosistema particolarmente variegato all'interno del quale coesistono anche macroalghe ed epifite. La stazione PB è invece situata in zone confinate della laguna caratterizzate da una profondità che varia da 0,20 metri a un metro dove proliferano specie di fanerogame marine quali *Zostera marina* e *Zostera noltei* (Sfriso and Facca, 2007). Il quarto sito di campionamento (CR) si estende lungo l'estremità meridionale dell'isola di Pellestrina e - trovandosi in una posizione prossimale alla bocca di porto di Chioggia dove gli impatti antropici sono minimi - il suo studio consente di rilevare cambiamenti ambientali della zona con una discreta sensibilità (Sfriso and Facca, 2007). Presso il sito di campionamento MR sono stati effettuati due diversi campionamenti: il primo è stato svolto in una stazione interna (Murano interna (MI)) ad una barena della zona dominata da *Zostera noltei* mentre il secondo (Murano esterna (ME)) all'esterno di questa tipica morfologia lagunare su cui era presenta *Zostera marina*. Entrambe queste stazioni sono ovviamente soggette agli sversamenti delle numerose fabbriche dell'omonima isola veneziana famosa in tutto mondo per la plurisecolare attività artigianale che produce il vetro di Murano. La sesta stazione (FB) è invece ubicata in vicinanza dalla foce del fiume Brenta che costituisce un sito dell'Alto Adriatico italiano particolarmente soggetto a numerose e differenziate pressioni antropiche. Infine il sito di campionamento LP è situato in un grazioso borgo circondato dalle valli da pesca a nord di Cavallino Treporti e dell'ultima bocca di porto della laguna di Venezia, immerso in un ambiente unico al mondo per paesaggio: una piccola oasi della laguna veneta composta da un insieme di minuscole isole collegate da una delle piste ciclabili più belle d'Italia.

2.2 Campionamento e conservazione dei campioni

In ciascuna delle stazioni d'interesse ubicate in prossimità degli otto siti di campionamento riportati in Figura 2.2 sono stati raccolti campioni di sedimento e delle specie di fanerogame acquatiche presenti nell'area. I campionamenti nelle differenti località

sono stati effettuati in periodi diversi. Nello specifico per SMM, SN, CR e PB sono stati utilizzati campioni risalenti all'agosto 2021, per LP campioni prelevati a dicembre 2021 mentre per le stazioni di MR e FB sono stati eseguiti campionamenti durante i mesi invernali del 2022. Il prelievo delle piante acquatiche e del sedimento lagunare è stato effettuato mediante l'ausilio di una benna di Van Veen in acciaio inox, un campionatore di semplice utilizzo e di largo impiego efficace su ogni tipo di sedimento e che, essendo costruito in acciaio inossidabile, non influisce in alcun modo sulle concentrazioni delle specie metalliche. I campioni sono stati conservati all'interno di contenitori di materiale plastico opportunamente sigillati e siglati sino all'arrivo in laboratorio. Successivamente i campioni di sedimento sono stati immediatamente riposti in freezer ad una temperatura di $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ per la conservazione mentre i campioni di fanerogame acquatiche, prima di essere posti in un luogo idoneo alla conservazione, hanno subito una procedura di separazione. Nello specifico le foglie delle piante acquatiche caratteristiche della laguna di Venezia sono state divise dalle radici e dai rizomi e, una volta fatto ciò, le strutture epigee ed ipogee delle fanerogame acquatiche sono state accuratamente lavate con dell'acqua, inserite in contenitori adeguati e riposte in freezer.

2.3 Analisi di laboratorio

2.3.1 Analisi del contenuto di metalli pesanti nelle fanerogame acquatiche

I campioni di fanerogame acquatiche delle diverse stazioni oggetto di studio previo scongelamento sono stati liofilizzati tramite il liofilizzatore *5PASCAL modello LIO5P - CDL Consorzio Distribuzione Laboratorio* ($T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ mbar}$). Terminato il processo di liofilizzazione le foglie e le strutture ipogee delle piante acquatiche lagunari sono state finemente triturate utilizzando un semplice macino elettrico con lame in acciaio inox con lo scopo di rendere i campioni adatti alla determinazione del contenuto totale dei metalli in tracce. A questo punto è stato necessario sottoporre i campioni a digestione. L'obiettivo primario della digestione è quello di mineralizzare completamente la matrice evitando la perdita di campione e la sua contaminazione. La tecnica è molto versatile e il tipo di reagenti utilizzati, la quantità di energia e di tempo necessari possono variare a seconda della matrice analizzata e dello scopo dello studio. Il digestore a microonde utilizzato per questo studio è l'*Ethos UP Milestone*, uno strumento costituito da un'unità realizzata da pannelli in acciaio aventi uno spessore di tre millimetri rivestiti in teflon al fine di garantire protezione contro l'attacco di prodotti chimici quali acidi e solventi. La cavità dello strumento, irradiata da due generatori di microonde posti in parallelo, ha un volume di 70,5 litri e ospita al suo interno un carosello multiposizione da 15 posti (reattori) ad alta pressione. Ciascun reattore è costituito da diversi elementi quali un mantello esterno, un bicchiere costruito in teflon ad alta densità, un coperchio e una molla.



Figura 2.3: Digestore a microonde *Ethos UP Milestone*. CC-BY 4.0 (<https://www.milestonesrl.com/>)

In ogni reattore dell'*Ethos UP Milestone* (Figura 2.3) - previa procedura di *cleaning* dello strumento che consente un'adeguata pulizia del digestore - è stato inserito un quantitativo noto (100 – 300 mg) dei campioni di fanerogame acquatiche oggetto di analisi e una soluzione di HNO_3 (al 65 % Suprapur per analisi in tracce - Sigma-Aldrich®) e H_2O_2 (al 30 % Suprapur per analisi in tracce - Sigma-Aldrich®) in rapporto 4 : 2. All'interno dell'*Ethos UP Milestone* infatti gli elementi in traccia vengono estratti dalla matrice grazie all'attacco di acidi forti, che sono anche ossidanti forti. L' HNO_3 in ambiente acido può ridursi a diossido o monossido di azoto mentre il perossido di idrogeno non solo ossida le specie chimiche presenti mobilitandone i metalli contenuti, ma elimina parte dei fumi di monossido e diossido di azoto, ossidandoli nuovamente ad acido nitrico e nitroso (Natalie and Cliff, 2005). I reattori sono dunque stati inseriti all'interno del digestore a microonde e lo strumento è stato messo in funzione selezionando il programma *Dried Plant Tissue* (vedasi Tabella 2.1). Per il lavaggio dello strumento e della vetreria è stata utilizzata acqua ultrapura Milli-Q® con resistività 18,2 $M\Omega \cdot \text{cm}$ a 25 °C. Per ciascun campione sono state effettuate tre repliche.

Tabella 2.1: Metodo *Dried Plant Tissue*. *La potenza del sistema deve essere settata in conformità con quanto riportato nella sezione “Impostazioni della potenza” (<https://www.milestonesrl.com/>)

Massa del campione e reagenti			
Massa del campione	Fino a 500 mg		
Reagenti	9 mL HNO_3		
	1 mL H_2O_2		
Programma del microonde			
<i>Step</i>	Tempo	<i>T2</i>	Potenza*
1	00:20:00	210 °C	1800 W
2	00:15:00	210 °C	1800 W

Impostazioni della potenza

3 o meno reattori	800 W
4-8 reattori	1200 W
9-15 reattori	1800 W

Una volta conclusa la digestione e dopo aver lasciato raffreddare i reattori, i campioni sono stati portati a volume in matracci da 25 mL e quindi trasferiti in appositi contenitori in teflon. Per il controllo dell'accuratezza e della precisione, è stato anche mineralizzato (utilizzando la stessa procedura dei campioni) il *Certified Reference Material Tomato leaves NIST1573A* (Tabella A.1) certificato per i seguenti elementi: alluminio (Al), antimonio (Sb), arsenico (As), bario (Ba), boro (B), bromo (Br), cadmio (Cd), calcio (Ca), cesio (Cs), cloro (Cl₂), cromo (Cr), cobalto (Co), rame (Cu), gadolinio (Gd), afnio (Hf), idrogeno (H), iodio (I), ferro (Fe), lantanio (La), magnesio (Mg), manganese (Mn), mercurio (Hg), molibdeno (Mo), nichel (Ni), potassio (K), rubidio (Rb), samario (Sm), scandio (Sc), selenio (Se), argento (Ag), sodio (Na), stronzio (Sr), zolfo (S), torio (Th), uranio (U), vanadio (V) e zinco (Zn).

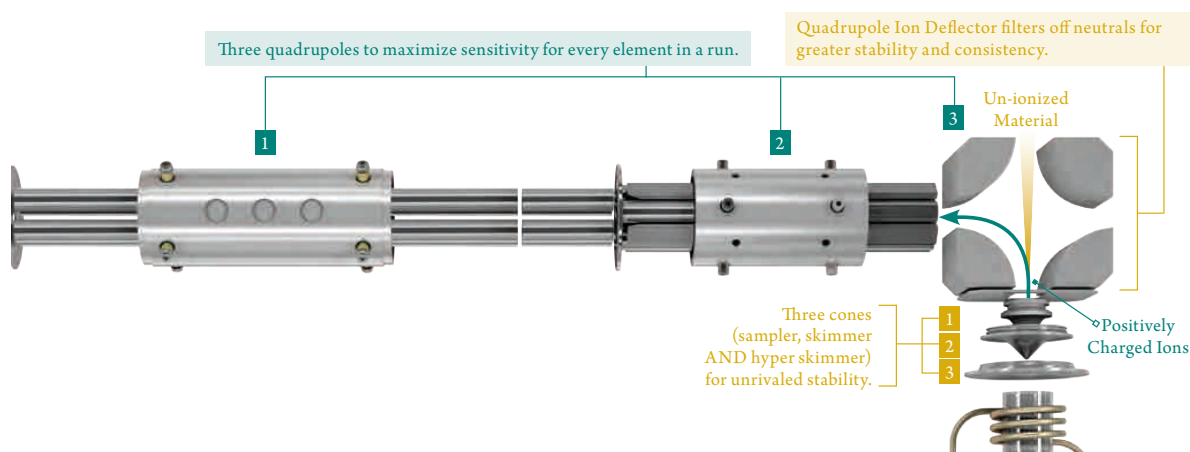


Figura 2.4: Schema del multi-quadrupolo del *NexION 350 ICP-MS*. CC-BY 4.0 (<https://www.perkinelmer.com/it>)

Dopo aver sottoposto i campioni a digestione tramite microonde è stato dunque possibile determinare la concentrazione delle specie metalliche bioaccumulate dalle fanerogame acquatiche all'interno dei tessuti epigei ed ipogeï mediante l'utilizzo della spettroscopia di emissione ottica per gli elementi maggiori (Ca, Al, Fe, P, S, Mg, K, Na e Si) e della spettroscopia di massa per i restanti analiti (As, Cr, V, Co, Ni, Mn, Sr, Ga, Cs, Rb, Li, Cd, Cu, Zn, Ba, Be, Pb, Mo, Sb e Sn). La spettroscopia di massa è una tecnica analitica impiegata sia per l'identificazione di sostanze sconosciute sia per l'analisi in tracce di sostanze che si basa sulla conversione delle specie chimiche, tramite una torcia al plasma, in ioni i quali vengono anzitutto separati sulla base del loro rapporto massa su carica ($\frac{m}{z}$) e successivamente diretti ad un trasduttore che converte il numero (abbondanza) di ioni in un segnale elettrico (Glish and Vachet, 2003). In questo studio è stato utilizzato lo strumento *NexION 350 ICP-MS*. Il *NexION 350 ICP-MS* è uno

strumento basato su un multi-quadrupolo progettato in modo innovativo con la finalità di rimuovere le interferenze più complesse nell'analisi *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. I tre quadrupoli del *NexION 350 ICP-MS* sono evidenziati in [Figura 2.4](#). Il *Quadrupole Ion Deflector* funge da analizzatore elettrostatico deviando il fascio di ioni di 90 gradi verso la *Quadrupole Universal Cell* in maniera selettiva impedendo che le specie neutre e i fotoni raggiungano il rivelatore. La *Quadrupole Universal Cell* è capace di rimuovere le interferenze spettrali (siano esse spettroscopiche o di matrice) sfruttando una delle tre seguenti modalità: la *reaction mode (DRC)* per analisi di elementi a elevata sensibilità in traccia con intense interferenze spettrali isobariche, la *standard mode* per campioni senza interferenze significative oppure la *collision mode (KED)* per campioni con semplici interferenze poliatomiche ([PerkinElmer, 2015](#)). Per questo studio è stato utilizzato il sistema di controllo delle interferenze poliatomiche *Kinetic Energy Discrimination (KED)* basato sull'utilizzo di elio in *collision mode*. Infine il *Transmission Analyzer Quadrupole* è un quadrupolo realizzato in una lega metallica costituito da quattro barre cilindriche parallele tra loro disposte simmetricamente rispetto ad un asse centrale. A ciascuna coppia simmetrica di barre viene applicato un voltaggio di pari intensità ma di segno opposto. Il segno della carica delle due coppie di barre viene invertito a intervalli brevi e regolari inducendo una traiettoria elicoidale degli ioni dipendente dalla loro massa e, contestualmente, dalla carica che essi possiedono. Solamente gli ioni caratterizzati da un rapporto $\frac{m}{z}$ adeguato riescono a percorrere la traiettoria che consente loro di attraversare l'*analyzing quadrupole* e di raggiungere il *detector*.



Figura 2.5: Immagine dell'ICP-MS *NexION 350 ICP-MS*. [CC-BY 4.0 \(https://www.perkinelmer.com/it\)](https://www.perkinelmer.com/it)

L'aspirazione dei campioni avviene attraverso un apposito sistema costituito da un carrello autocampionatore dotato di pompa peristaltica programmabile attraverso il software che controlla lo strumento. Una volta aspirati, i campioni vengono nebulizzati in due passaggi: una prima fase di nebulizzazione avviene mediante un apposito apparato denominato *nebulizer* e permette la formazione di un aerosol primario mentre la seconda fase prevede l'introduzione dell'aerosol neoformato nella *spray chamber*. Il nebulizzato viene dunque inviato alla torcia al plasma che consente di ionizzare gli

elementi contenuti nel campione in modo inversamente proporzionale all'energia di ionizzazione dei singoli elementi; con il termine plasma ci si riferisce al gas ionizzato, costituito da atomi e da una significativa quantità di elettroni e ioni, tale da conferire al plasma caratteristiche di reattività ai campi elettrici ed elettromagnetici (Jarvis et al., 1992). Infine i campioni dopo essere stati vaporizzati, atomizzati e ionizzati vengono inviati al complesso sistema multi-quadrupolo precedentemente descritto e quindi il segnale analitico viene letto da un *detector* che converte il numero (abbondanza) di ioni in un segnale elettrico.

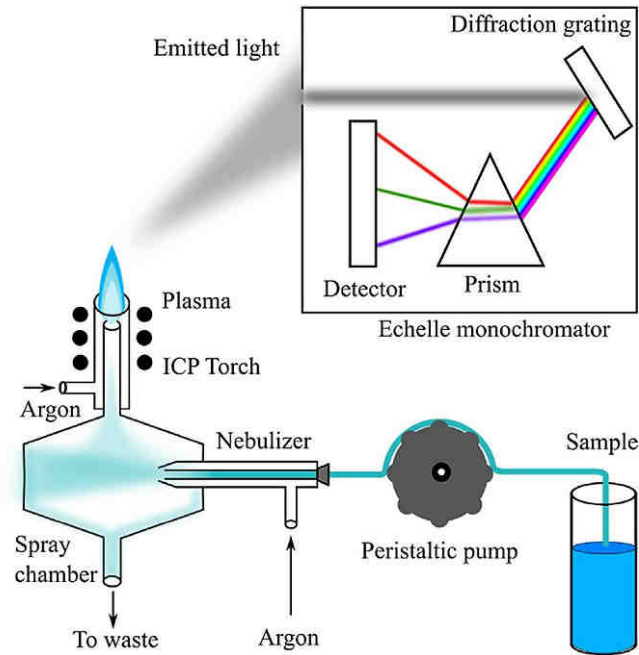


Figura 2.6: Schema di un *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)* (Cherevko and Mayrhofer, 2017)

Per la determinazione analitica delle concentrazioni degli elementi maggiori è stata invece sfruttata la spettrometria ottica di emissione impiegando l'*ICP-OES Optima 5300 DV* (Figura 2.6) all'interno del quale un'aliquota di ciascun campione viene aspirata dalla pompa peristaltica e trascinata attraverso un tubo capillare per mezzo di un flusso di un gas inerte verso il nebulizzatore ultrasonico dove viene efficacemente convertita in aerosol. Le particelle del sistema colloidale neogenereato di più grandi dimensioni vengono trattenute all'interno della camera di nebulizzazione mentre quelle caratterizzate da un diametro sufficientemente contenuto sono fatte fluire in direzione di una torcia al plasma indotto a radio frequenza. Nel plasma l'aerosol viene quindi vaporizzato e i relativi atomi e ioni vengono eccitati raggiungendo un livello energetico superiore al loro *ground state*. Quando questi ultimi ritornano allo stato fondamentale per via diretta oppure attraverso livelli energetici intermedi sono indotti ad emettere una radiazione elettromagnetica caratteristica per ogni elemento la cui intensità a specifiche lunghezze d'onda viene misurata da un apposito rilevatore al fine di determinare la concentrazione degli analiti di interesse.

2.3.2 Analisi dei parametri ambientali dei sedimenti

2.3.2.1 Determinazione della densità e dell'umidità

La determinazione della densità di un sedimento è una procedura laboratoriale di estrema importanza in quanto essa consente di ottenere informazioni riguardanti le variazioni trofiche e del livello di inquinamento di un ambiente e, contestualmente, permette di ipotizzare la tipologia di organismi dell'ipofauna e dell'epifauna che vi potrebbero proliferare. La densità di un sedimento viene fisicamente definita come la massa di sedimento sull'unità di volume e, generalmente, ci si riferisce alla massa del sedimento umido. Tuttavia, ben più importante è considerare la densità a secco cioè la quantità espressa in peso secco per unità di volume in quanto tale metrica consente di normalizzare le concentrazioni dei nutrienti e degli inquinanti. Per la determinazione della densità dei sedimenti sono stati utilizzati dei crogiolotti in porcellana di massa nota il cui volume è stato ricavato attraverso misure di massa con acqua distillata (resistività $18,2 M\Omega \cdot cm$ a $25\text{ }^\circ C$) in una bilancia tecnica (Sfriso et al., 2021). Con delle palettine d'acciaio i sedimenti, dopo essere stati scongelati, sono stati trasferiti nei crogioli e omogenizzati prestando attenzione a rimuovere conchiglie e altri materiali. Il materiale in eccesso oltre il bordo è stato dunque asportato. Successivamente i crogioli sono stati puliti accuratamente con della carta da laboratorio e pesati. I crogioli contenenti i campioni sono stati quindi posti in un portacrogioli e inseriti in stufa a $110\text{ }^\circ C$ per circa 24 ore al fine di garantirne l'essiccamento. Infine i crogioli sono stati ripesati. Avendo la tara, il volume, il peso del sedimento umido e quello del sedimento secco è stato dunque possibile ricavare sia la densità del sedimento umido sia la densità del sedimento secco che l'umidità percentuale. Per ciascuna stazione di campionamento la determinazione della densità del sedimento e dell'umidità è stata effettuata in doppio e come risultato è stato utilizzato il valore medio delle due misure.

2.3.2.2 Determinazione delle concentrazioni di carbonio e azoto

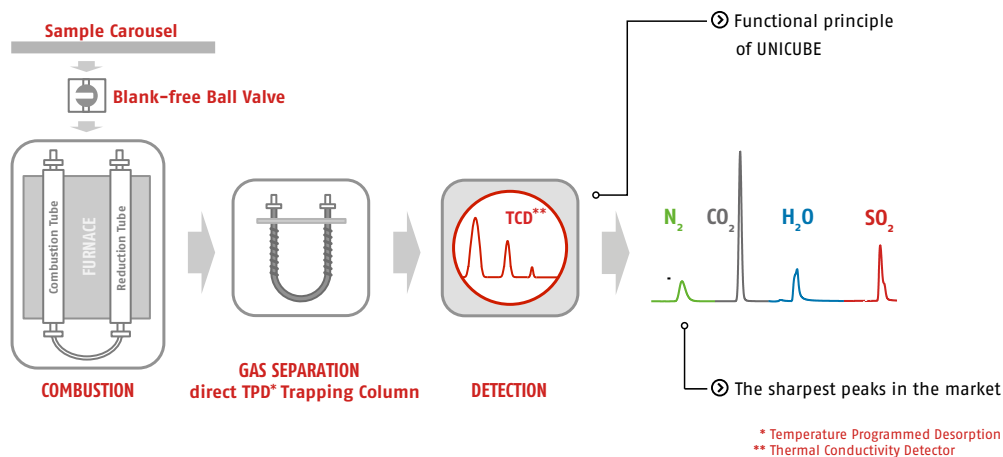


Figura 2.7: Schema dell'UNICUBE trace. CC-BY 4.0 (<https://www.elementar.com/it/>)

Le concentrazioni di carbonio e azoto nei sedimenti sono state determinate strumentalmente utilizzando l'*UNICUBE trace* un analizzatore elementare che utilizza una combustione ad alta temperatura con un limite di rilevamento di $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Nello specifico all'interno dello strumento è montato un forno, per la determinazione quantitativa tramite ossidazione, seguita da riduzione, intrappolamento, separazione cromatografia e rivelazione con rivelatore a termo conducibilità. La combustione del campione avviene in un reattore con temperatura di esercizio pari a $900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con una combustione in cui si raggiungono i $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.7). Prima di inserire i campioni all'interno dello strumento la frazione organica di carbonio è stata rimossa ponendo i sedimenti in muffola a $440 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore. I campioni così trattati sono stati analizzati all'*UNICUBE trace* determinando le concentrazioni di azoto, di carbonio inorganico e, per differenza, di carbonio organico in percentuale di massa. Per l'accuratezza dei dati è stato utilizzato uno standard di riferimento (*Soil standard 5M*) a concentrazione nota avente valori di carbonio e azoto simili a quelle dei campioni analizzati (vedasi Tabella A.3). Per ciascun campione sono state effettuate tre repliche.

2.3.2.3 Determinazione della granulometria

L'analisi granulometrica dei sedimenti è stata effettuata utilizzando un *Mastersizer 3000* che sfrutta il principio della diffrazione laser per il quale le particelle di campione sospese in acqua all'interno di una cella trasparente colpite da un fascio laser diffrangono la luce ad angoli correlati alla loro dimensione (Sommerfeld, 1964) e il segnale analitico viene letto da un rilevatore (*detector*). Le particelle di più grandi dimensioni infatti tendono a diffondere la radiazione luminosa ad angoli di riflessione minori, mentre le particelle di dimensioni più piccole la diffondono ad angoli maggiori.



Figura 2.8: Pulverisette 14. CC-BY 4.0 (<https://www.fritsch-italy.it/>)



Figura 2.9: *Mastersizer 3000*. CC-BY 4.0 (<https://www.malvernpanalytical.com/en>)

Lo strumento usato in questo studio è in grado di analizzare campioni compresi in un intervallo dimensionale da $0,01 \mu\text{m}$ a $3,5 \text{ mm}$. Poiché i campioni oggetto di studio erano costituiti da una miscela di acqua, sedimento e frammenti di strutture conchigliere essi sono stati essiccati in stufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, disgregati - prima utilizzando un mortaio e un pestello e poi un mulino *Pulverisette 14* - e quindi accuratamente setacciati. Il *Pulverisette 14* (Figura 2.8) è dotato di un rotore circolare dentato e di un setaccio circolare intercambiabile che, per effetto della forza centrifuga, consentono di sminuzzare il sedimento e di depositarlo in un recipiente di raccolta non appena il diametro delle particelle non diviene minore dell'apertura della maglia del setaccio. Infine, dopo aver macinato accuratamente il sedimento, la frazione fine e la frazione grossolana dei campioni sono state analizzate tramite il *Mastersizer 3000* (Figura 2.9) utilizzando l'intervallo di misura $0,01 \mu\text{m} - 2 \text{ mm}$.

2.3.2.4 Analisi del contenuto di metalli pesanti

La determinazione delle concentrazioni di metalli nei campioni di sedimento oggetto di studio è stata effettuata utilizzando la stessa procedura analitica impiegata per le fanerogame acquatiche (Sezione 2.3.1) sfruttando tuttavia reagenti differenti per la fase di digestione a microonde e selezionando ovviamente un programma differente per il funzionamento dell'*Ethos UP Milestone*. Prima di sottoporre i campioni a digestione a microonde essi sono stati scongelati, liofilizzati e polverizzati utilizzando un mortaio e un pestello di porcellana. Successivamente al sedimento lagunare pretrattato è stata rimossa la frazione più grossolana tramite l'ausilio combinato di una coppia di setacci in acciaio e del *Pulverisette 14* mentre la materia organica caratterizzante i campioni non è stata asportata poiché tale componente costituisce inequivocabilmente una potenziale sorgente di *trace metal element* per le praterie di fanerogame acquatiche. Al fine di garantire un'adeguata digestione del sedimento in ogni reattore dell'*Ethos UP Milestone* è stata inserita una quantità nota di campione (50 mg) e una soluzione di acido fluoridrico (HF 47 – 51 % Suprapur per analisi in tracce - Sigma-Aldrich®), acqua ossigenata (H_2O_2 30 % Suprapur per analisi in tracce - Sigma-Aldrich®) e acqua regia

(costituita di una parte di acido nitrico concentrato e tre di acido cloridrico concentrato - Sigma-Aldrich®) in rapporto 4 : 1 : 1, quindi lo strumento è stato avviato selezionando il programma *BCS 300 (Soil)* (vedasi [Tabella 2.2](#)). A questo punto i digestati sono stati portati a volume in matracci da 50 mL e trasferiti in appositi contenitori in teflon per la conservazione. Per il controllo dell'accuratezza e della precisione del metodo è stato analizzato il *Certified Reference Material Inorganics in Marine Sediment NIST2702* ([Tabella A.2](#)) certificato per i seguenti elementi: alluminio (Al), antimonio (Sb), arsenico (As), bario (Ba), cadmio (Cd), cerio (Ce), cromo (Cr), cobalto (Co), lantanio (La), piombo (Pb), manganese (Mn), nichel (Ni), fosforo (P), potassio (K), rubidio (Rb), scandio (Sc), sodio (Na), stronzio (Sr), torio (Th), vanadio (V) e zinco (Zn). Il materiale certificato è stato trattato ed analizzato allo stesso modo dei campioni.

Tabella 2.2: Metodo *BCS 300 (Soil) method*. *La potenza del sistema deve essere settata in conformità con quanto riportato nella sezione “Impostazioni della potenza” (<https://www.milestonesrl.com/>)

Massa del campione e reagenti			
Massa del campione	Fino a 250 mg		
Reagenti	7 mL HNO ₃ 3 mL HF		
Programma del microonde			
<i>Step</i>	<i>Tempo</i>	<i>T2</i>	<i>Potenza*</i>
1	00:20:00	210 °C	1800 W
2	00:15:00	210 °C	1800 W
Impostazioni della potenza			
3 o meno reattori	800 W		
4-8 reattori	1200 W		
9-15 reattori	1800 W		

2.4 Data analysis

2.4.1 Indici di contaminazione del sedimento

Al fine di identificare il livello di contaminazione del sedimento lagunare ci si è serviti di appositi indici elaborati con la finalità di mettere in relazione le concentrazioni dei *trace metal element* nella matrice oggetto di studio con valori di *background* locali. Ai fini di questo studio come concentrazioni naturali di fondo sono stati utilizzati - ove possibile - i valori medi della laguna di Venezia nei primi 5 centimetri di sedimento ([Zonta et al., 2018](#)) e, in alternativa, le concentrazioni medie nella crosta terrestre continentale superiore proposte da [Rudnick and Gao \(2014\)](#). Gli indici di contaminazione del sedimento selezionati sono stati calcolati per tutte quelle specie chimiche ritenute da [Roberts et al. \(2008\)](#) potenzialmente impattanti le comunità costiere (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr e As).

2.4.1.1 *Enrichment Factor Index* (EF)

L'*Enrichment Factor Index* (EF) è un indice ampiamente utilizzato per la valutazione della presenza e della relativa intensità dei fenomeni di deposizione naturale o antropica dei *trace metal element* (Gong et al., 2008). Affinché l'EF possa fornire un rapido confronto del grado di anomalia di un qualsiasi campione è necessario normalizzare i dati in modo tale da minimizzare la variabilità causata dalla differente granulometria e composizione mineralogica del sedimento (Zhang and Shan, 2008). Tale procedura prevede di tener conto della concentrazione di una qualsiasi specie chimica che si ritiene scarsamente influenzata dagli apporti antropici nell'area di studio; alcuni elementi utilizzati a questo scopo sono Fe e Al (Luoping et al., 2007), Li e Cs (Pereira et al., 2008) oppure Mn e Sc (Salati and Moore, 2010). Per questo studio si è deciso di utilizzare l'alluminio come specie metallica di riferimento (*reference element*). Matematicamente l'*Enrichment Factor Index* risulta pari a:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{Al}}\right)}{\left(\frac{B_i}{B_{Al}}\right)} \quad (2.1)$$

dove C_i e B_i sono rispettivamente la concentrazione del *trace metal element* misurata nel sedimento e il suo valore di *background* mentre C_{Al} e B_{Al} rappresentano le medesime variabili riferite al *reference element* identificato in questo studio (Al). Sulla base del valore di EF possono essere identificate sette differenti classi i cui intervalli sono schematizzati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Classi di contaminazione sulla base dell'*Enrichment Factor Index* (EF)

Classe	Intervallo	Stato
1	$EF \leq 1$	Praticamente non arricchito
2	$1 < EF \leq 3$	Da non arricchito a moderatamente arricchito
3	$3 < EF \leq 5$	Moderatamente arricchito
4	$5 < EF \leq 10$	Da moderatamente a fortemente arricchito
5	$10 < EF \leq 25$	Fortemente arricchito
6	$25 < EF \leq 50$	Da fortemente a estremamente arricchito
7	$EF > 50$	Estremamente arricchito

2.4.1.2 *Geo-accumulation Index* (I_{geo})

Il *Geo-accumulation Index* (I_{geo}) è un altro indice di contaminazione del sedimento calcolato rispetto ai valori naturali di fondo matematicamente pari a (Muller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C^i}{1,5 \cdot B^i} \right) \quad (2.2)$$

dove C^i è la concentrazione dell'elemento i-esimo nell'orizzonte di sedimento superficiale e B^i è il valore di *background* di Zonta et al. (2018) o di Rudnick and Gao (2014).

In base al valore assunto da I_{geo} il sedimento può rientrare in una delle sette classi di contaminazione riportate in [Tabella 2.4](#).

Tabella 2.4: Classi di contaminazione sulla base del *Geo-accumulation index* (I_{geo})

Classe	Intervallo	Stato
1	$I_{geo} \leq 0$	Praticamente incontaminato
2	$0 < I_{geo} \leq 1$	Da non contaminato a moderatamente contaminato
3	$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderatamente contaminato
4	$2 < I_{geo} \leq 3$	Da moderatamente a fortemente contaminato
5	$3 < I_{geo} \leq 4$	Fortemente contaminato
6	$4 < I_{geo} \leq 5$	Da fortemente a estremamente contaminato
7	$EF > 5$	Estremamente contaminato

2.4.1.3 Trace Element Pollution Index (TEPI)

Il *Trace Element Pollution Index* (TEPI), differentemente dagli indici di contaminazione del sedimento sino ad ora descritti, fornisce una stima della contaminazione combinata di più *trace metal element*. In accordo con [Richir and Sylvie \(2014\)](#) il *TEPI* risulta pari a:

$$TEPI = (Cf_1 \cdot Cf_2 \cdot \dots \cdot Cf_n)^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

dove Cf_n è dato dal rapporto tra la concentrazione della specie metallica nel campione e la concentrazione naturale di fondo del medesimo metallo ricavati da [Zonta et al. \(2018\)](#) oppure da [Rudnick and Gao \(2014\)](#). In base a questo indice un sito può essere classificato come: non inquinato ($TEPI \leq 1$), moderatamente inquinato ($1 < TEPI \leq 2$), fortemente inquinato ($2 < TEPI \leq 3$) o estremamente inquinato ($TEPI > 3$).

2.4.2 Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)

Il *Risk Index* (RI) elaborato da [Hakanson \(1980\)](#) è un indice di rischio che stima il potenziale rischio ecologico causato dai *trace metal element* come sommatoria dei *Potential Ecological Risk Index* (E) delle specie metalliche d'interesse:

$$RI = \sum_{i=1}^{n=n} (E_r^i) = \sum_{i=1}^n \left[T_r^i \cdot \left(\frac{C_s^i}{C_n^i} \right) \right] \quad (2.4)$$

dove T_r^i è il *biological toxicity factor* del metallo i-esimo ([Hakanson, 1980](#)), C_s^i la concentrazione del *trace metal element* del campione e C_n^i la concentrazione di fondo della specie metallica i-esima. Recenti studi condotti da [Duodu et al. \(2017\)](#) hanno tuttavia evidenziato e rivelato l'inadeguatezza dell'*RI* dovuta al fatto che tale indice utilizzi un semplice fattore di contaminazione per descrivere il complesso sistema sedimentato. [Duodu et al. \(2016\)](#) hanno dunque messo a punto un nuovo indice denominato *Modified Potential Ecological Risk Index* (MRI) la cui dipendenza dall'*EF* consen-

te la normalizzazione del risultato e l'ottenimento di una migliore stima del rischio. Matematicamente l' MRI risulta pari a:

$$MRI = \sum_{i=1}^n (E_r^i) = \sum_{i=1}^n (T_r^i \cdot EF^i) \quad (2.5)$$

dove i valori di T_r^i di Ni, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn risultano essere rispettivamente 5, 30, 5, 5, 2 e 1. [Duodu et al. \(2016\)](#) sulla base del valore di MRI hanno identificato quattro classi di rischio che sono schematizzate in [Tabella 2.5](#).

Tabella 2.5: Classi di contaminazione sulla base del *Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)*

Classe	Intervallo	Stato
1	$MRI \leq 95$	Rischio potenziale basso
2	$95 < MRI \leq 190$	Rischio potenziale moderato
3	$190 < MRI \leq 380$	Rischio potenziale considerevole
4	–	Rischio potenziale elevato
5	$MRI > 380$	Rischio potenziale molto elevato

2.4.3 Fattori di bioaccumulo e di traslocazione

A partire dai risultati ottenuti dalle analisi spettrofotometriche degli elementi nei tessuti delle fanerogame acquatiche e nel sedimento si è proceduto al calcolo del *BioAccumulation Factor (BAF)* e del *Translocation Factor (TF)* al fine di identificare i processi di traslocazione messi in atto dalle fanerogame acquatiche e di valutare l'eventuale relazione esistente tra il valore medio di concentrazione di un dato elemento nel sedimento e il valore medio di concentrazione determinato nei tessuti viventi. Tale procedura è stata applicata per gli elementi solitamente analizzati in letteratura quali As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn ([Boutahar et al., 2021](#); [Jeong et al., 2021](#)).

2.4.3.1 *BioAccumulation Factor (BAF)*

Il BAF è definito come il rapporto intercorrente tra la concentrazione della sostanza chimica all'interno dell'organismo considerato C_a e la concentrazione della medesima sostanza nel sedimento C_b ([Mountouris et al., 2002](#)):

$$BAF = \frac{C_a}{C_b} \quad (2.6)$$

In questo lavoro di tesi si è scelto di calcolare tale indice in riferimento sia al contenuto degli elementi negli organi epigei sia al loro contenuto all'interno degli organi ipogei delle fanerogame acquatiche al fine di identificare l'eventuale relazione esistente tra i livelli di concentrazione nel sedimento e quelli nei differenti tessuti biologici.

2.4.3.2 *Translocation Factor (TF)*

Il TF (Deng et al., 2004) è un parametro capace di stimare la mobilità di una data specie chimica internamente ai tessuti vegetali. Matematicamente dunque il TF - dato dal rapporto fra la concentrazione dell'elemento nella parte epigea TF_{leaf}^i e quella misurata nelle radici TF_{root}^i - fornisce una misura dell'abilità dell'organismo di traslocare una qualsiasi specie chimica dalla radice agli organi epigei:

$$TF = \frac{TF_{leaf}^i}{TF_{root}^i} \quad (2.7)$$

2.4.4 Metodi statistici per l'analisi dei dati

Per fornire un'interpretazione più completa della capacità delle fanerogame acquatiche di bioaccumulare nei propri tessuti gli elementi maggiori e in tracce sono state calcolate differenti matrici di correlazione tramite il software *R* (Kassambara, 2023; R Core Team, 2022; Wei and Simko, 2021) utilizzando l'indice di correlazione per ranghi di Spearman (Kendall, 1948). Per tutti i test è stato usato un livello di significatività di $p - value$ di 0,05. Il coefficiente di correlazione di Spearman - a differenza del coefficiente di Pearson - è un indice non parametrico. Questo significa che prima di calcolarlo non è necessario fare ipotesi sulla distribuzione delle due variabili; l'indice di correlazione di Spearman si utilizza quindi per valutare la direzione e la forza della relazione tra due variabili quando le ipotesi di normalità e di linearità dell'indice di correlazione di Pearson non sono soddisfatte. Come tutti i test non parametrici inoltre l'indice di correlazione di Spearman, basandosi sui ranghi, è molto meno influenzato dagli *outlier* e quindi viene principalmente utilizzato quando le ipotesi parametriche non sono pienamente soddisfatte.

3 | Risultati e discussioni

Sommario

3.1	Caratterizzazione del sedimento	53
3.1.1	Composizione granulometrico-tessiturale, densità a secco e umidità del sedimento	53
3.1.2	Chimismo del sedimento	56
3.1.2.1	<i>Ternary Diagram</i> di alcuni elementi maggiori . .	56
3.1.2.2	Composizione media del sedimento lagunare . .	57
3.1.2.3	Indici di contaminazione del sedimento	64
3.1.2.3.1	<i>Enrichment Factor Index (EF)</i>	64
3.1.2.3.2	<i>Geo-accumulation Index (I_{geo})</i>	65
3.1.2.3.3	<i>Trace Element Pollution Index (TEPI)</i>	66
3.1.2.4	<i>Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)</i> .	67
3.2	Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche . .	68
3.2.1	Composizione media dei tessuti epigei ed ipogei delle fanerogame acquatiche	68
3.2.2	Risultati spazializzati	72
3.3	Fattori di bioaccumulo e di traslocazione	78
3.3.1	<i>BioAccumulation Factor</i>	78
3.3.2	<i>Translocation Factor</i>	79
3.4	Metodi statistici per l'analisi dei dati	81

3.1 Caratterizzazione del sedimento

3.1.1 Composizione granulometrico-tessiturale, densità a secco e umidità del sedimento

Dai risultati ottenuti dall'analisi dei sedimenti lagunari superficiali eseguita tramite l'ausilio del *Mastersizer 3000* traspare un'elevata eterogeneità tra i diversi siti di campionamento eterogeneamente distribuiti nell'area di studio.

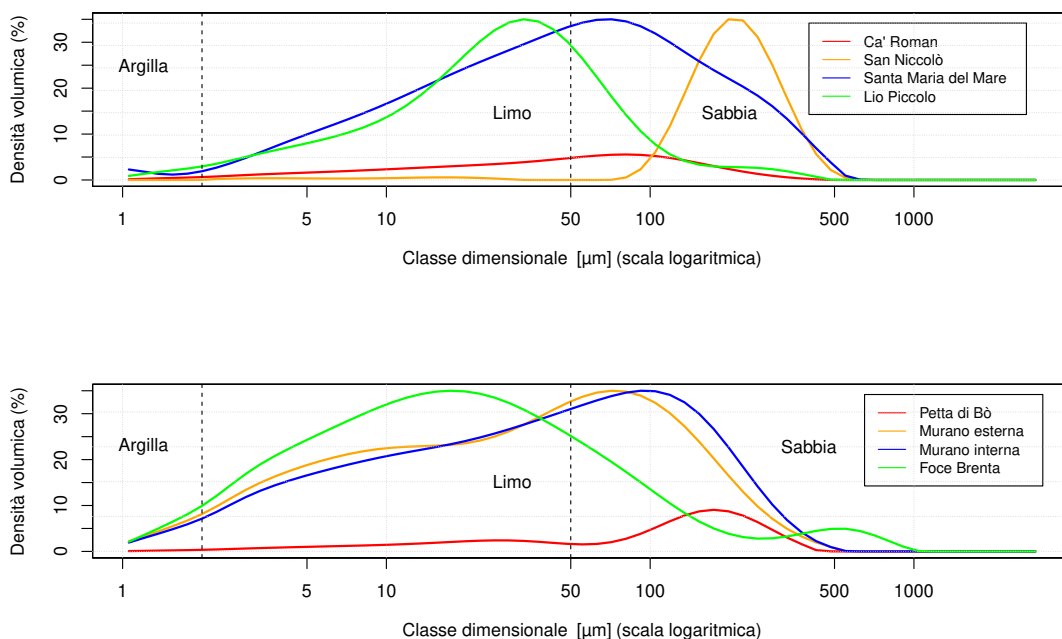


Figura 3.1: Composizione granulometrico-tessiturale del sedimento nelle diverse stazioni di campionamento. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)

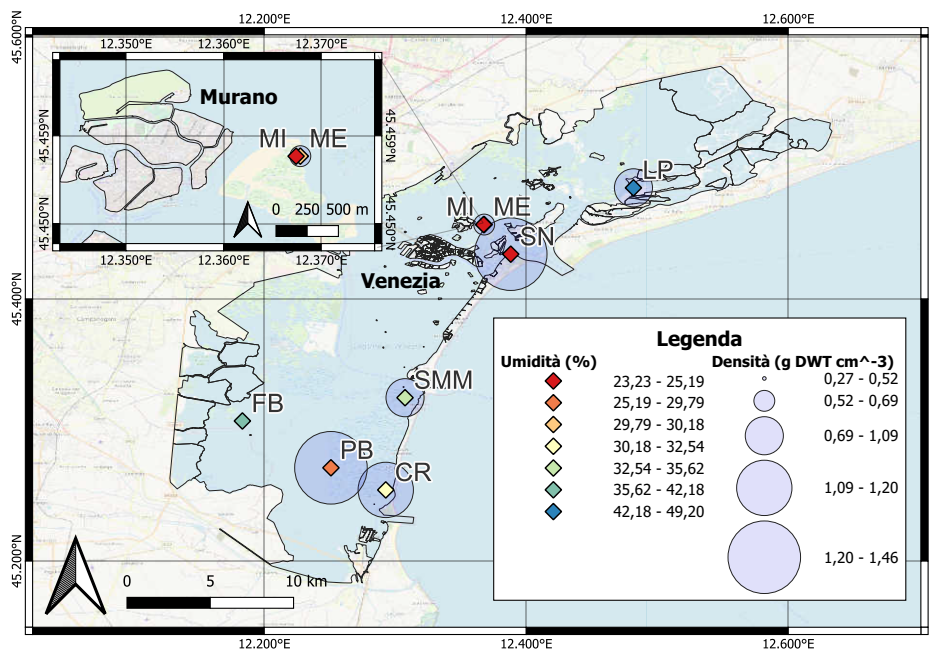


Figura 3.2: Densità del sedimento secco ed umidità nelle diverse stazioni oggetto di studio. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - <https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con Quantum GIS

Più nel dettaglio l'analisi dei dati granulometrico-tessiturali (Figura 3.1) evidenzia una progressiva diminuzione del diametro del sedimento lagunare procedendo dalle zone limitrofe alle bocche di porto - dove ha luogo l'intenso interscambio dell'acqua lagunare con quella marina - verso le regioni più interne dove l'energia delle maree viene sensibilmente smorzata dal restringimento delle sezioni dei canali e dalle variazioni morfologiche e di profondità del fondale. Le stazioni aventi una maggiore densità volumica (%) di frazione sabbiosa ($2\text{ mm} - 62,5\ \mu\text{m}$ - Wentworth (1922)) infatti sono risultate SN ($\simeq 97\%$) in prossimità della bocca di porto di Lido, PB ($\simeq 65\%$) e, in modo minore, SMM ($\simeq 42\%$) e CR ($\simeq 40\%$) nell'isola di Pellestrina mentre la minore capacità di trasporto del sedimento è stata responsabile della rilevante presenza della frazione argilloso-siltosa riscontrata in FB ($\simeq 83\%$) e parzialmente nelle due stazioni situate nella barena ubicata in prossimità della città di Murano. La distribuzione granulometrica della stazione di MR non è da attribuirsi unicamente alla sua marcata distanza da una delle tre bocche di porto della laguna di Venezia bensì anche alla particolare tipologia di ambiente naturale e alle condizioni idrodinamiche che contraddistinguono il sito di campionamento. I sedimenti che costituiscono le barene infatti sono tipicamente sedimenti fini la cui permanenza è ulteriormente favorita da specie alofite capaci di espellere sali dai loro tessuti aumentando la salinità dell'acqua e favorendo implicitamente la flocculazione dei solidi sospesi (Allen, 2000). La maggior percentuale di frazione sabbiosa nella parte più interna della barena rispetto alla limitrofa zona esterna invece potrebbe essere attribuita al fatto che tale formazione non ha origini naturali bensì - com'è possibile desumere da fotografie satellitari ottenibili dal *software Google Earth Pro* - è frutto di attività di ripascimento risalenti indicativamente al 2010. La differente pezzatura del sedimento registrata nelle differenti località della laguna di Venezia è un parametro essenziale per la corretta comprensione delle variazioni trofiche e del livello di inquinamento potenzialmente riscontrabili in tali ambienti. Più un sedimento è fine infatti maggiore risulta essere la sua capacità di trattenere nutrienti e inquinanti poiché la superficie relativa delle particelle fini è molto più elevata di quella dei sedimenti sabbiosi (Sfriso et al., 2021). Con l'unica eccezione di LP la composizione granulometrica del sedimento campionato nelle diverse stazioni oggetto di studio riflette il dato ottenuto dall'analisi della densità di tale matrice ambientale. L'andamento medio della densità a secco e dell'umidità (Figura 3.2) è riportato rispettivamente in $g \cdot cm^{-3}$ e in percentuale (%). Si nota che l'intervallo di densità a secco va da un minimo di $0,27\ g \cdot cm^{-3}$ (FB) ad un massimo di $1,46\ g \cdot cm^{-3}$ (SN) mentre quello dell'umidità percentuale varia da un minimo di $23,2\%$ (SN) ad un massimo di $49,2\%$ (LP). I siti di campionamento caratterizzati da un maggior quantitativo di frazione sabbiosa si sono dunque rivelati anche quelli con una maggiore densità del sedimento a peso secco e con minor umidità percentuale. Man mano che ci si allontana dalle bocche di porto si evidenzia invece un incremento dell'umidità e un marcato decremento della densità a secco del sedimento strettamente associati alle differenze granulometriche riscontrabili sul bacino della laguna di Venezia.

3.1.2 Chimismo del sedimento

3.1.2.1 Ternary Diagram di alcuni elementi maggiori

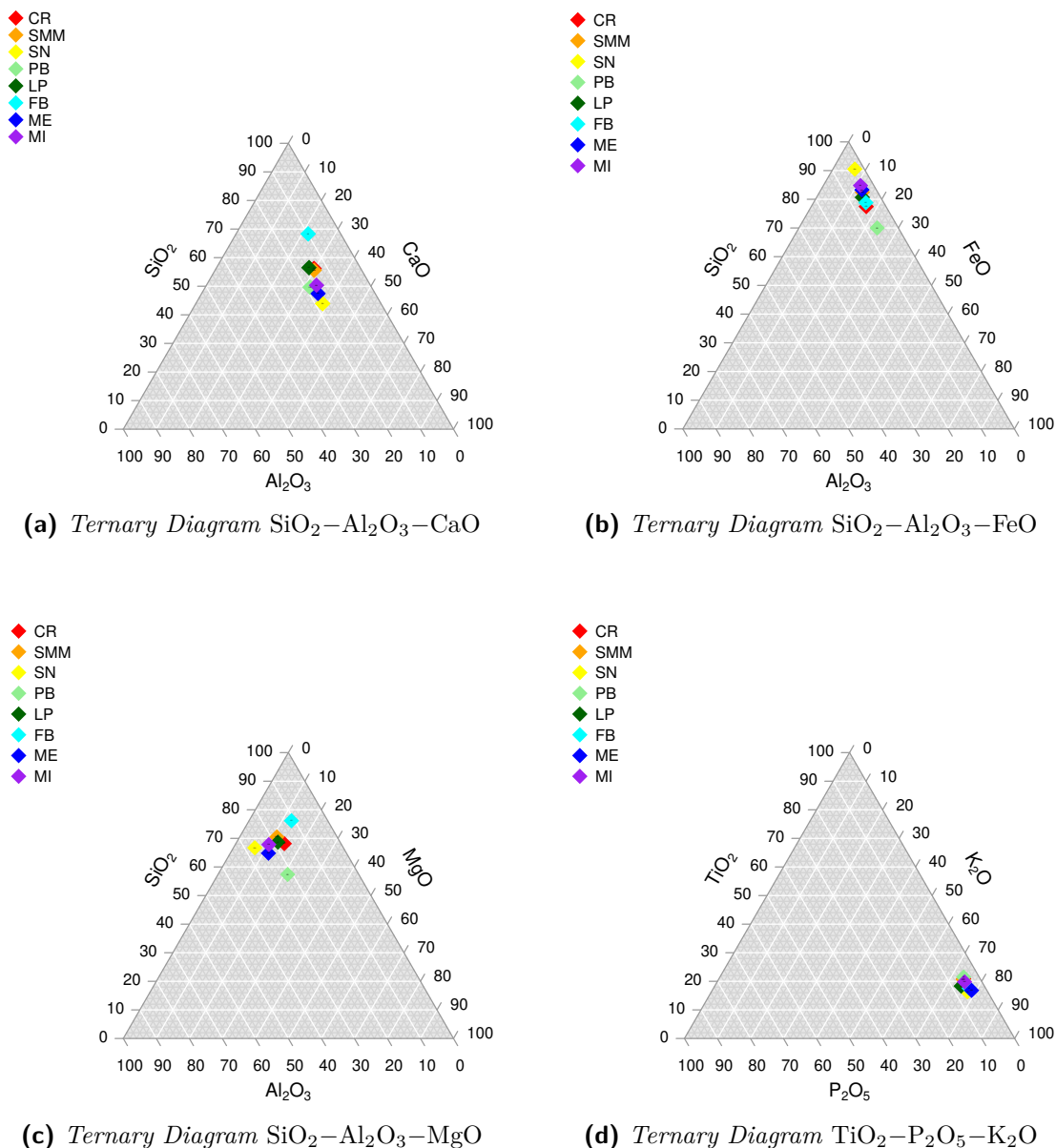


Figura 3.3: Ternary Diagram di alcuni elementi maggiori nel sedimento lagunare superficiale. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022) utilizzando i package “devtools” (Wickham et al., 2022) e “Ternary” (Smith, 2017)

L’eterogeneità spaziale del sedimento appurata per parametri chimico-fisici quali la composizione granulometrico-tessiturale, la densità a secco e la percentuale di umidità non è stata tuttavia riscontrata sui rapporti tra le concentrazioni degli elementi maggiori espressi come ossidi (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, ...) schematizzati in Figura 3.3 tramite l’ausilio di diagrammi ternari ossia rappresentazioni su un triangolo equilatero di un sistema costituito da tre variabili la cui somma risulta costante (100%). Analizzando i risultati riportati in Figura 3.3 appare evidente che i sedimenti analizzati sono

estremamente simili l'uno all'altro eccezion fatta per la stazione di LP dove si è riscontrata una maggior frazione di Si a discapito di Ca e Al nonostante solitamente siano i sedimenti del bacino meridionale della laguna di Venezia ad essere arricchiti in specie silicatiche (Lucchini et al., 2002). Piccole differenze sono inoltre state evidenziate nei rapporti $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}$.

3.1.2.2 Composizione media del sedimento lagunare

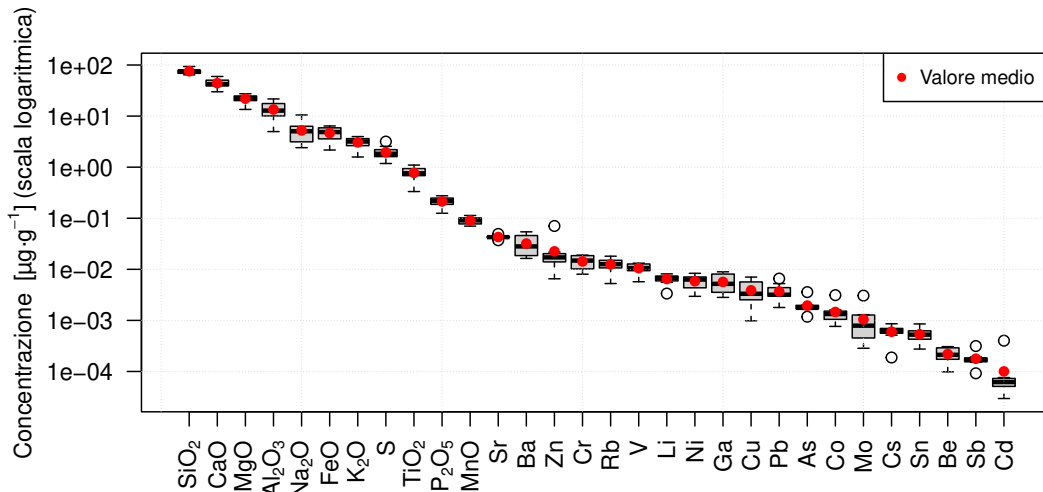


Figura 3.4: Boxplot concentrazioni medie in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (in scala logaritmica) degli elementi maggiori (espressi come ossidi) e degli elementi in tracce ordinate in modo decrescente sulla base della mediana. Il valore medio è stato contrassegnato tramite un punto di colore rosso. [Dati elaborati con R \(R Core Team, 2022\)](#)

Tabella 3.1: Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori (espressi come ossidi) e in tracce ordinate in modo decrescente sulla base della mediana

Elemento	Media [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Dev std. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Min. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Max. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]
<i>SiO₂</i>	141,2	35,9	93,7	208,8
<i>CaO</i>	125,5	22,1	91,6	150,2
<i>MgO</i>	51,9	7,1	38,8	58,9
<i>Al₂O₃</i>	27,1	13,4	9,3	47,3
<i>Na₂O</i>	15,6	9,0	6,3	32,8
<i>FeO</i>	14,0	6,2	5,9	23,8
<i>K₂O</i>	9,4	3,7	4,6	15,7
<i>S</i>	7,7	3,5	4,2	13,3
<i>TiO₂</i>	1,7	0,7	0,7	2,6
Elemento	Media [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Dev std. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Min. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Max. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
<i>P₂O₅</i>	357	129	193	533
<i>MnO</i>	274	59	217	368
<i>Sr</i>	167	23	131	204

<i>Ba</i>	126	64	58	235
<i>Zn</i>	91	102	23	336
<i>Cr</i>	60	15	32	79
<i>Rb</i>	47	22	19	86
<i>V</i>	41	16	20	63
<i>Ni</i>	25	7	12	35
<i>Li</i>	24	9	12	39
<i>Ga</i>	22	11	10	42
<i>Cu</i>	15	11	3	34
<i>Pb</i>	14	9	6	31
<i>As</i>	8	4	5	17
<i>Co</i>	6	4	3	15
<i>Mo</i>	4	4	1	13
<i>Cs</i>	2	1	1	4
<i>Sn</i>	2	1	1	4
<i>Be</i>	0,8	0,4	0,3	1,5
<i>Sb</i>	0,7	0,4	0,3	1,5
<i>Cd</i>	0,4	0,6	0,1	1,9

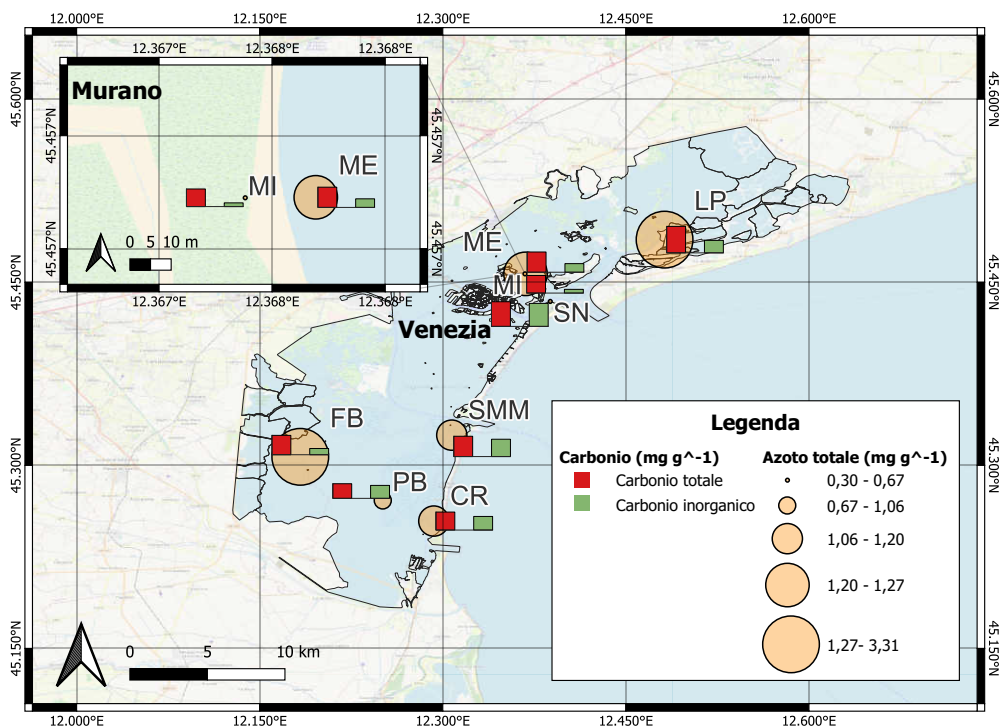
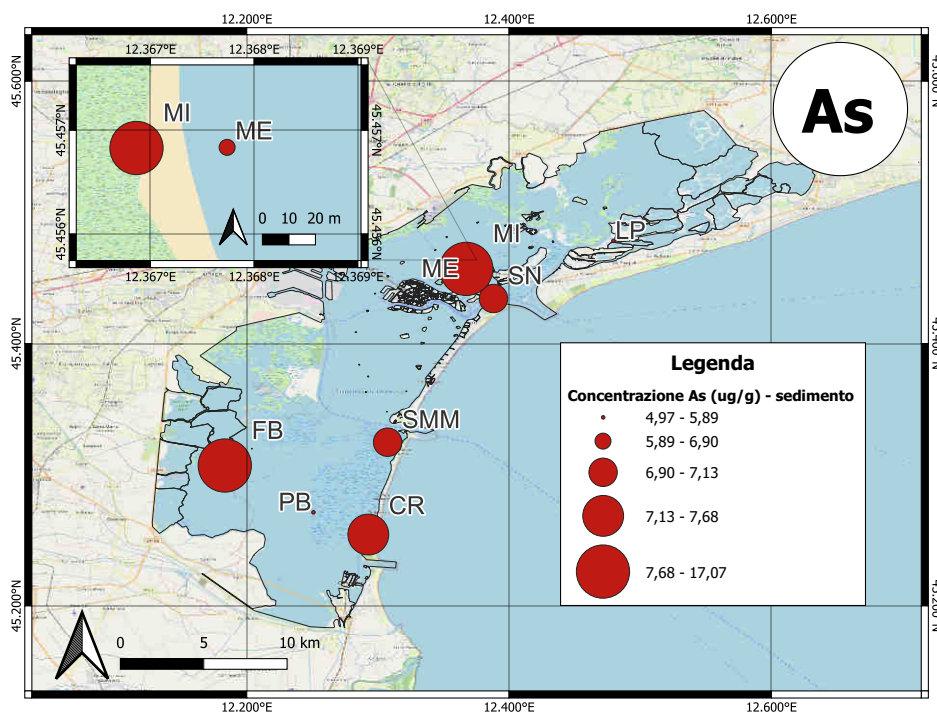


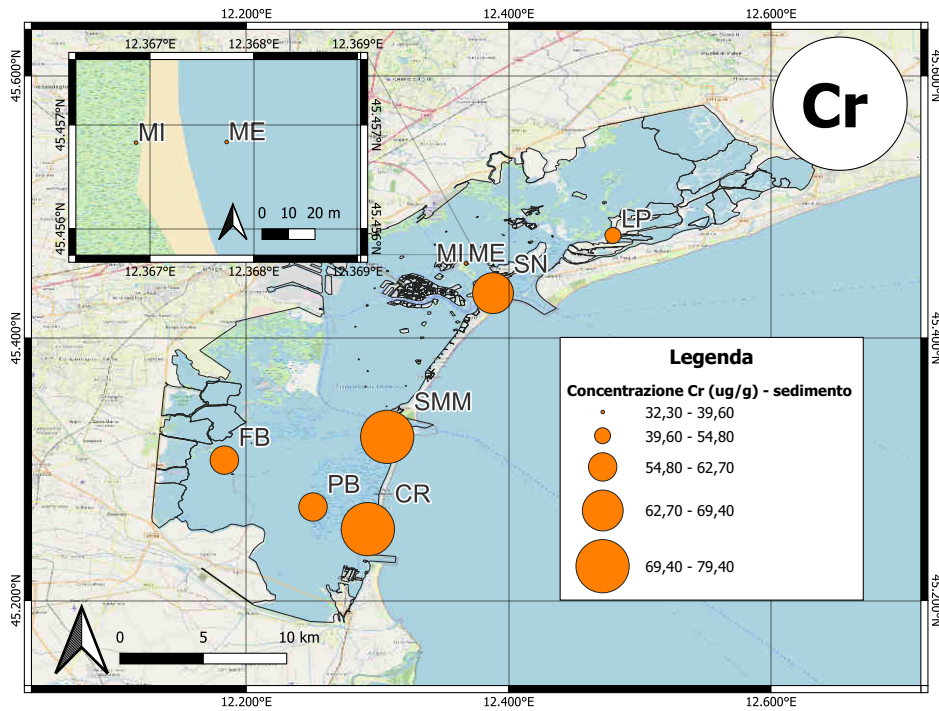
Figura 3.5: Concentrazioni di carbonio (totale e inorganico) e di azoto espresse in $mg \cdot g^{-1}$. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - <https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con *Quantum GIS*

Da una prima analisi della composizione chimica del sedimento lagunare è inoltre emerso che l'ordine e il valore medio delle concentrazioni degli elementi maggiori (espressi come ossidi) e in tracce considerati (Figura 3.4 e Tabella 3.1) non mette in luce marcati scostamenti con le caratteristiche geochimico-mineralogiche medie riscontrate da Lucchini et al. (2002) in località con caratteristiche simili. Le mappe di distribuzione del carbonio inorganico confermano invece la dominanza del carbonio organico descritta da Sfriso et al. (2021) nel sedimento del bacino centro-settentrionale della laguna di Venezia attorno al centro storico della città e nello spartiacque dell'isola del Lido. Analogamente i risultati relativi all'azoto totale mettono in risalto le maggiori concentrazioni riscontrate anche da Sfriso et al. (2020) nel sedimento superficiale del bacino sud-occidentale e nella porzione settentrionale della laguna. L'andamento medio delle concentrazioni di carbonio e di azoto nei sedimenti lagunari superficiali sono espresse in $mg \cdot g^{-1}$ in Figura 3.5. Si nota che l'intervallo di carbonio totale varia da un minimo di $54,3 mg \cdot g^{-1}$ (PB) ad un massimo di $98,2 mg \cdot g^{-1}$ (LP) e che quello di carbonio inorganico varia da $13,8 mg \cdot g^{-1}$ (MI) a $85,4 mg \cdot g^{-1}$ (SN). La maggiore concentrazione di azoto totale è stata invece misurata presso LP ($3,31 mg \cdot g^{-1}$) mentre il valore più basso è stato riscontrato in località SN ($0,30 mg \cdot g^{-1}$).

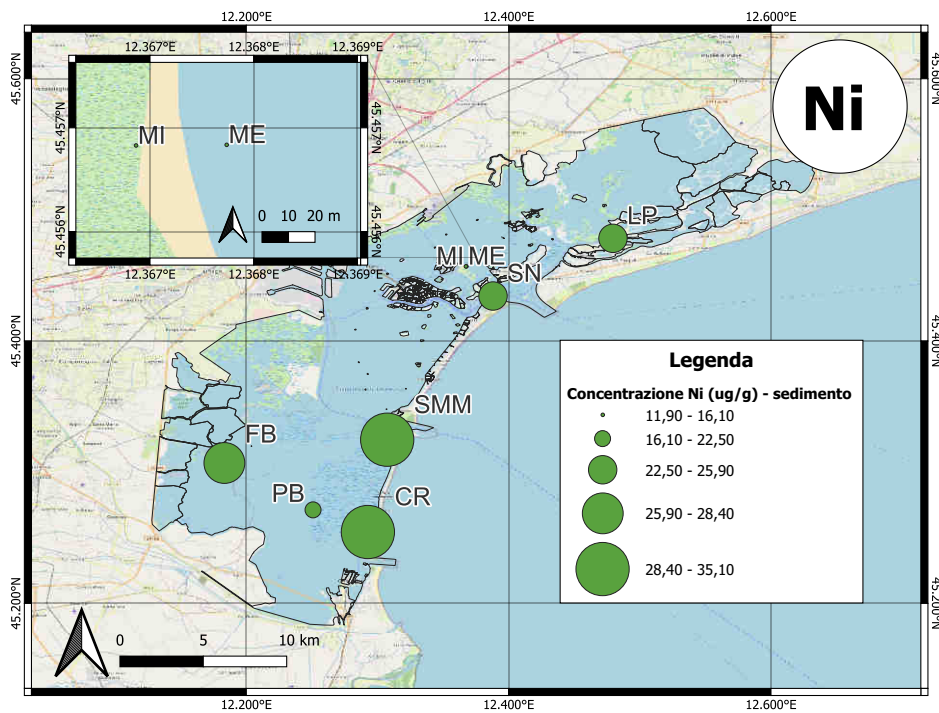
I risultati spazializzati per le diverse specie chimiche più frequentemente analizzate (As, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb) - poiché ritenute strettamente correlate alle attività industriali passate e presenti dell'area di Porto Marghera - non evidenziano scostamenti significativi dalle concentrazioni medie dell'intero bacino lagunare ottenute da Masiol et al. (2014) e da Zonta et al. (2018).



(a) Concentrazioni medie di As espresse in $\mu g \cdot g^{-1}$

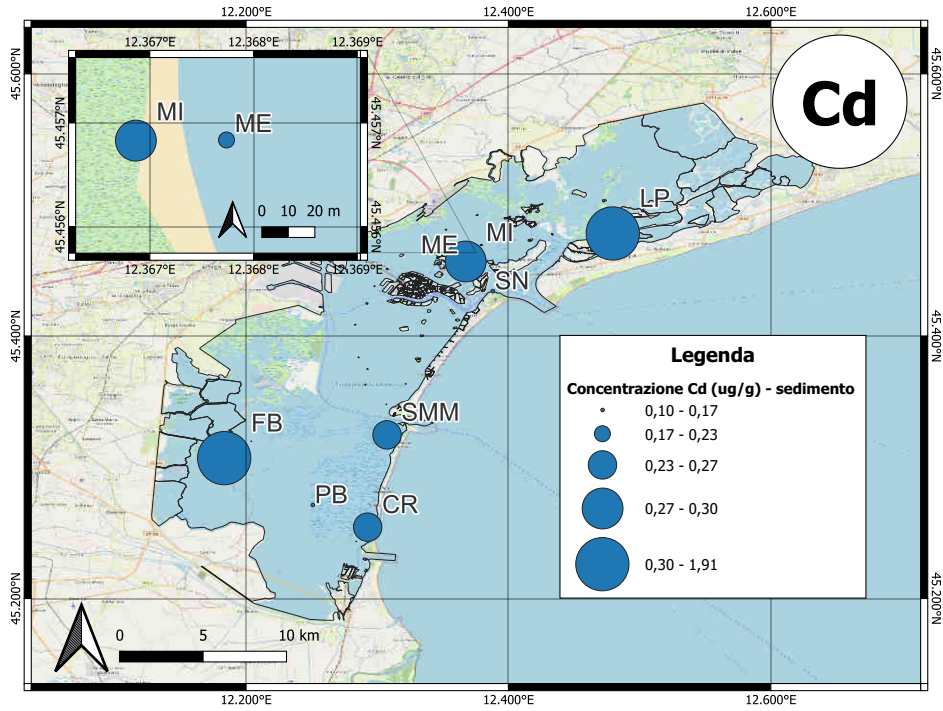


(b) Concentrazioni medie di Cr espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

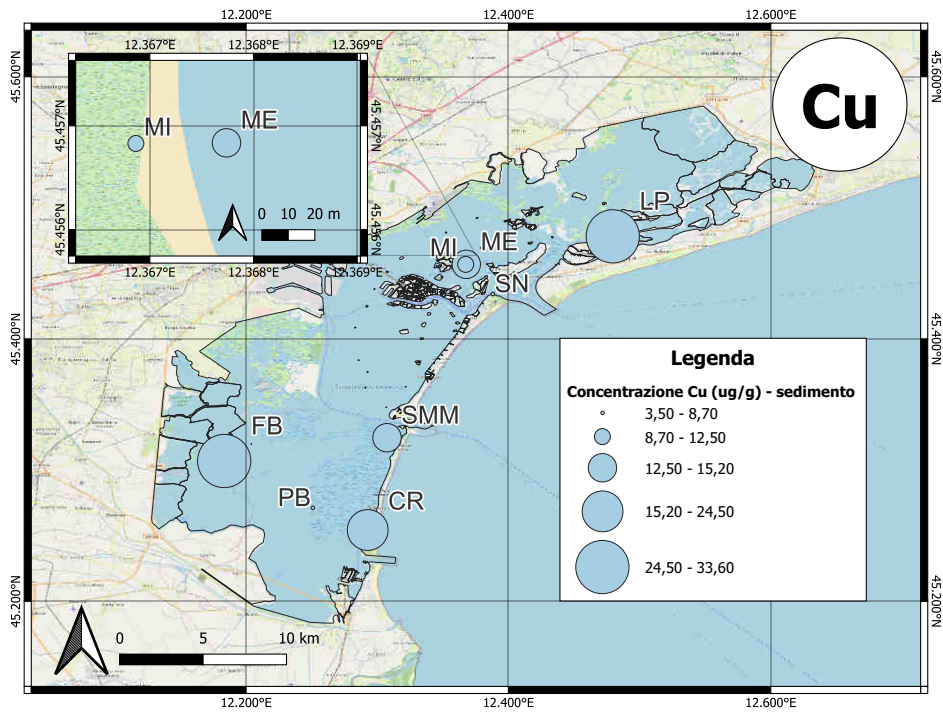


(c) Concentrazioni medie di Ni espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

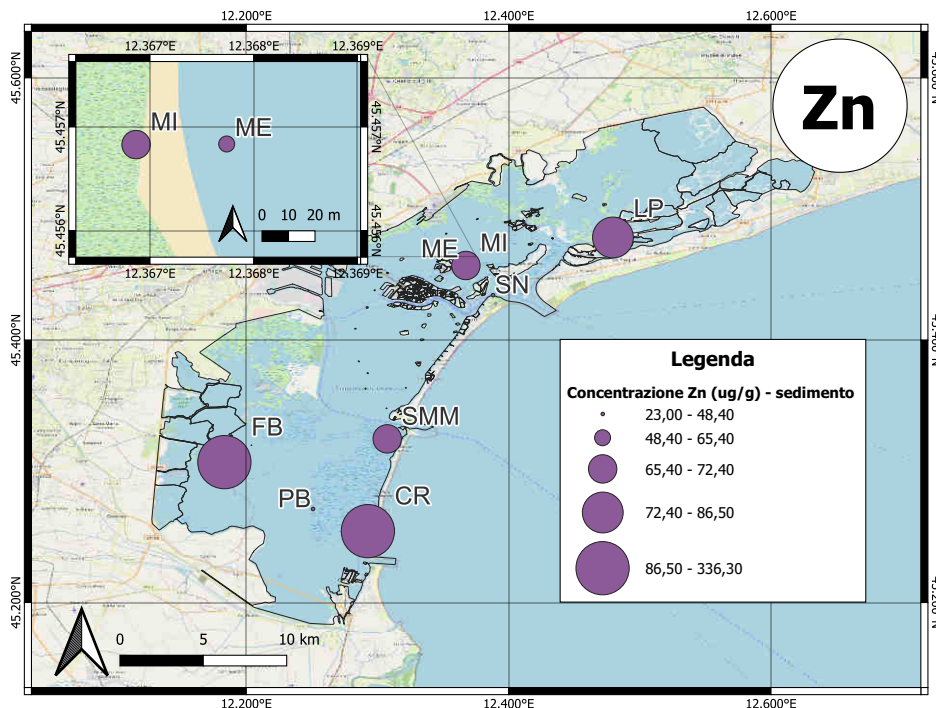
3.1. Caratterizzazione del sedimento



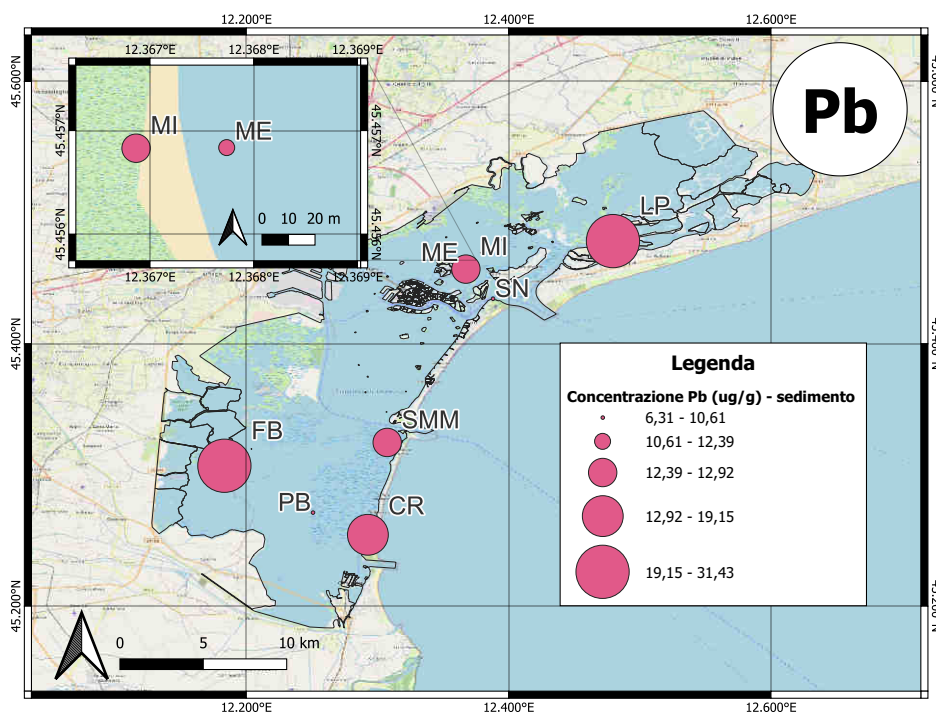
(d) Concentrazioni medie di Cd espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(e) Concentrazioni medie di Cu espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(f) Concentrazioni medie di Zn espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(g) Concentrazioni medie di Pb espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Figura 3.6: Concentrazioni medie di As, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - <https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con Quantum GIS

Le maggiori concentrazioni di As sono state riscontrate nel sedimento del settore sud-occidentale della laguna di Venezia con un picco di $17,1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ nella stazione FB probabilmente dovuto alla presenza di detriti vegetali ricchi in gruppi funzionali contenenti zolfo, caratterizzati da un'elevata affinità chimica per l'arsenico in condizioni anossiche. La minor concentrazione di As è stata invece riscontrata presso LP ($4,07 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) sita nel bacino settentrionale dell'ecosistema lagunare. Un andamento spaziale analogo è stato osservato anche per la maggior parte degli altri elementi considerati quali Cr, Ni, Cd e Zn, mentre concentrazioni elevate ma non preoccupanti (in accordo con le *Sediment Quality Guidelines* della *National Oceanic and Atmospheric Administration*; Long et al. (1995)) di Cu e Pb sono state riscontrate anche nella stazione LP sita nella zona settentrionale della laguna di Venezia. Gli intervalli di variazione di questi analiti e le relative stazioni di campionamento sono schematizzate in [Tabella 3.2](#):

Tabella 3.2: Intervallo di variazione delle concentrazioni in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ di As, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn e Pb

	Valore minimo [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Valore massimo [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
As	4,97 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (LP)	17,07 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (FB)
Cr	32,34 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (MI)	79,40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (CR)
Ni	11,93 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (MI)	35,14 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (CR)
Cd	0,10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (SN)	1,91 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (FB)
Cu	3,47 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (SN)	33,61 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (FB)
Zn	23,01 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (SN)	333,26 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (FB)
Pb	6,31 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (SN)	31,43 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (FB)

In questo importante ecosistema di transizione le principali fonti degli analiti considerati sono certamente attribuibili all'estesa area industriale di Porto Marghera, alle isole abitate tra cui il centro storico della città di Venezia, all'industria del vetro di Murano, alle emissioni delle imbarcazioni e al bacino scolante (Collavini et al., 2005; Zonta et al., 2018) interessato dall'attraversamento di numerosi corsi d'acqua, fra i quali il Sile, il Brenta e il Bacchiglione. Tale distribuzione spaziale delle concentrazioni degli elementi analizzati - controllata anche dalle caratteristiche granulometrico-tessiturali del sedimento e dalla circolazione delle maree (Lucchini et al., 2001) - non è esclusivamente associabile alla vicinanza di fonti contaminanti nel settore meridionale della laguna di Venezia bensì anche ai contributi derivanti dagli *input* atmosferici. Cochran et al. (1998) hanno infatti evidenziato come gli *input* atmosferici rappresentino il contributo dominante di Pb verso i sedimenti di tutta la laguna di Venezia, di Zn verso i sedimenti della laguna nord e un contributo di Cu e Ni pari rispettivamente a $\leq 30\%$ e $\leq 40\%$ nell'intero bacino lagunare. Le emissioni antropogeniche di specie metalliche includono un'ampia varietà di fonti, quali l'agricoltura, l'estrazione mineraria, la combustione di carbone e di petrolio, la produzione di ceramica e di vetro, il traffico stradale ma anche l'incenerimento dei rifiuti (Morabito et al., 2020). In particolar modo *potentially toxic element* come As, Cd, Pb, Cr, Co e Cu sono emessi dalla combustione

del carbone, mentre Ni e Pb sono emessi principalmente dalla combustione del petrolio (Bool et al., 1996) e il Ni viene anche ritenuto da Officer and Huntley (1998) e da Zhao et al. (2013) un importante tracciante delle emissioni del traffico navale. Cu, Zn e Pb inoltre sono spesso associati alle emissioni del traffico e alla polvere stradale (Contini et al., 2012; Han et al., 2011).

3.1.2.3 Indici di contaminazione del sedimento

3.1.2.3.1 *Enrichment Factor Index (EF)* Dai valori medi di EF di ciascuna stazione normalizzati per il contenuto di Al nel sedimento - come suggerito in Luoping et al. (2007) - emerge che le specie analizzate (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd) che mostrano un maggior arricchimento superficiale sono Cr ($\overline{EF}_{Cr} = 1,56$) e Cd ($\overline{EF}_{Cd} = 1,50$), per i quali è possibile ipotizzare un apporto antropico importante rispetto al valore naturale di fondo ottenuto da Zonta et al. (2018) o, se non disponibile, da Rudnick and Gao (2014) (vedasi Sezione 2.4.1).

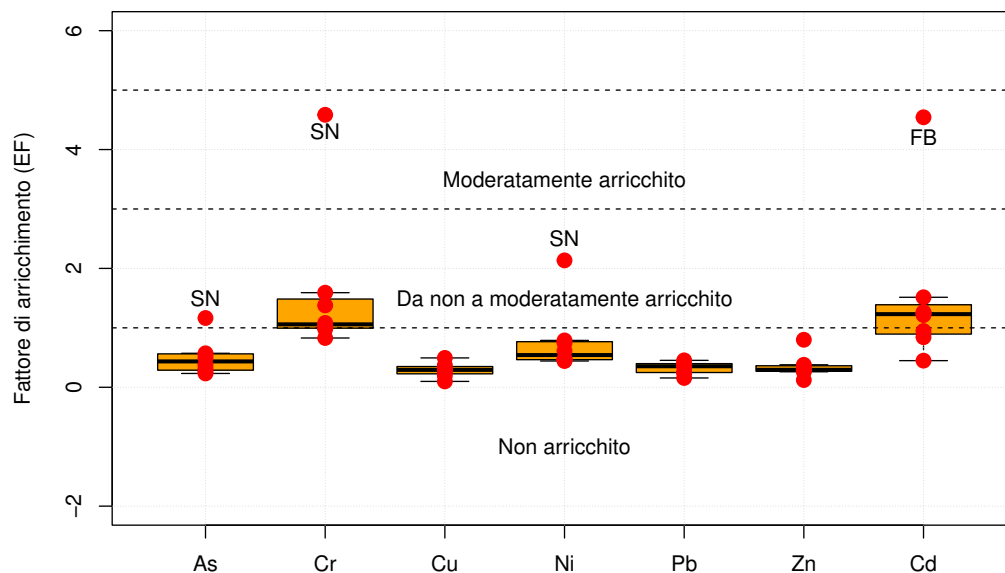


Figura 3.7: Fattore di arricchimento superficiale medio normalizzato per il contenuto di Al. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)

Una possibile causa dell'accumulo di questi elementi nel sedimento lagunare superficiale è da attribuirsi agli attuali scarichi industriali e alle sorgenti tributarie che costituiscono un'importante fonte di inquinanti per l'intera laguna di Venezia. Le possibili sorgenti di Cr e Cd sono ovviamente molteplici. Tra le principali è sicuramente possibile annoverare l'industria del vetro di Murano dove il cadmio viene utilizzato per realizzare i colori rosso, arancione e giallo. A questa si aggiungono gli argini e i terreni paludosi che in passato sono stati riempiti utilizzando scarti industriali misti a ceneri di pirite arricchite in As e Cd, gli *input* atmosferici ma anche i prodotti di scarto dell'industria conciaria (e non solo) che raggiungono la laguna di Venezia venendo trasportati sino alla foce di numerosi sistemi fluviali (Berti et al., 2015). In ogni caso dalla Figura 3.7 emerge che a ciascun analita, nella maggior parte delle stazioni

oggetto di studio, possa essere attribuito un EF che farebbe rientrare la stazione associata all'interno della classe “non arricchito” ($EF \leq 1$) o tutt'al più nella classe “da non arricchito a moderatamente arricchito” ($1 < EF \leq 3$); solamente la stazione SN per il Cr e la stazione FB per il Cd sono caratterizzate da un EF maggiore di tre che ne determina uno stato “moderatamente arricchito” e dunque l'esistenza di una situazione non naturale. Nello specifico nella stazione SN è stato riscontrato un EF per il Cr pari a 4,59 mentre nella stazione FB un EF per il Cd pari a 4,54. La stazione SN è stata inoltre l'unica a presentare fattori di arricchimento maggiori dell'unità per metalli quali As ($EF_{As} = 1,16$) e Ni ($EF_{Ni} = 2,14$).

3.1.2.3.2 Geo-accumulation Index (I_{geo}) I risultati ottenuti dall'applicazione del *Geo-accumulation Index*, utilizzando come valori di riferimento i valori di *background* di Zonta et al. (2018) o di Rudnick and Gao (2014) (vedasi Sezione 2.4.1), riflettono parzialmente quelli ricavati utilizzando l' EF .

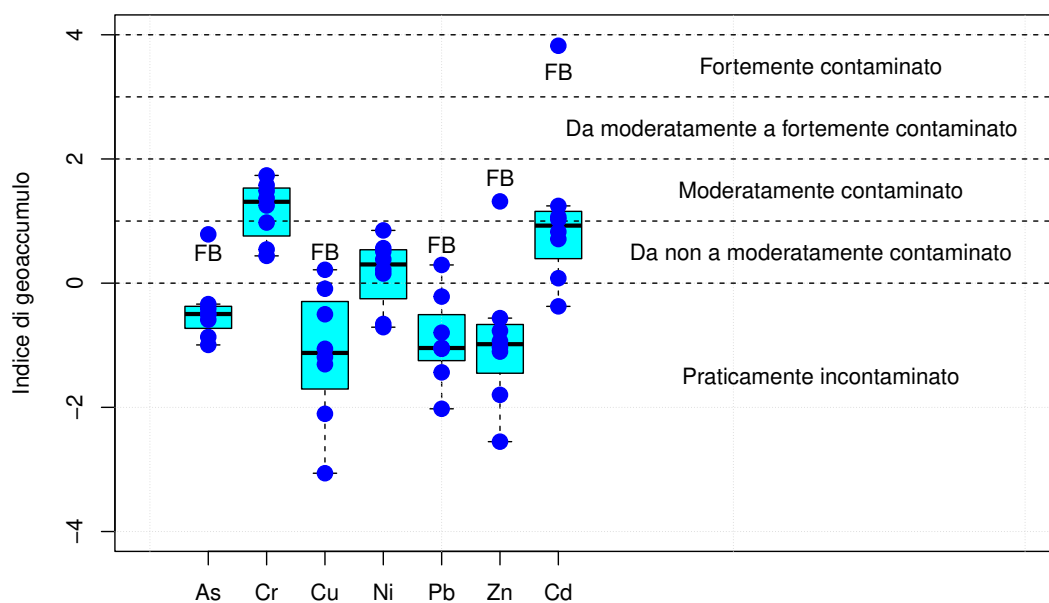


Figura 3.8: *Geo-accumulation Index* medio di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)

Per elementi quali As, Cu, Pb e Zn infatti la maggior parte delle stazioni campionate presenta un $I_{geo} \leq 0$ e dunque il loro sedimento può essere definito “praticamente incontaminato” (Figura 3.8). L'unico sito di campionamento che sia per l'As, sia per il Cu, sia per il Pb che per lo Zn rientra all'interno della classe “da non a moderatamente contaminato” è FB dove è stato evidenziato un $I_{geo}(As) = 0,78$, un $I_{geo}(Cu) = 0,22$, un $I_{geo}(Pb) = 0,29$ e un $I_{geo}(Zn) = 1,32$. La quasi totalità dei siti di campionamento presenta invece un $0 < I_{geo} \leq 1$ per il Ni e dunque per tale analita il sedimento lagunare rientra nella classe “da non a moderatamente contaminato”. Le sole stazioni nelle quali il *Geo-accumulation Index* calcolato per il Ni è risultato negativo sono state MI

$(I_{geo}(Ni) = -0,71)$ e ME ($I_{geo}(Ni) = -0,66$). Analogamente a quanto visto per l' EF , anche l' I_{geo} mette in risalto come le maggiori contaminazioni antropiche rispetto ai valori naturali di fondo possano essere attribuite principalmente a Cd ($\overline{I_{geo}}(Cd) = 1,05$) e Cr ($\overline{I_{geo}}(Cr) = 1,17$). Per entrambi questi metalli pesanti infatti la quasi totalità delle stazioni analizzate può essere ascritta tutt'al più alla classe “da non a moderatamente contaminato” ma alcune anche alla classe “moderatamente contaminato” e per il Cd la stazione FB viene addirittura classificata come “fortemente contaminata” ($I_{geo}(Cd) = 3,82$). In ogni caso è necessario tenere a mente che, come evidenziato da [Brady et al. \(2015\)](#) e da [Jeong et al. \(2021\)](#), essendo il *Geo-accumulation Index* un indice logaritmico la sua applicazione è maggiormente adatta a contesti nei quali l'arricchimento risulta significativamente elevato poiché la sensibilità dell' I_{geo} tende ad essere ridotta a bassi livelli di contaminazione.

3.1.2.3.3 Trace Element Pollution Index (TEPI) Dai risultati ottenuti dall'applicazione del *Trace Element Pollution Index* - che consente di evidenziare l'eventuale arricchimento dovuto all'azione combinata di più metalli pesanti - emerge che il sedimento della maggior parte dei siti di campionamento rientri o nella classe “non inquinato” (SN e PB) oppure all'interno della classe “moderatamente inquinato” (CR, SMM, LP, ME e MI) e che la condizione peggiore possa essere attribuita inequivocabilmente alla stazione posta in prossimità della foce del fiume Brenta ($TEPI = 3,42$) e dunque al carico inquinante veicolato da tale fiume ([Visentin, 2013](#)).

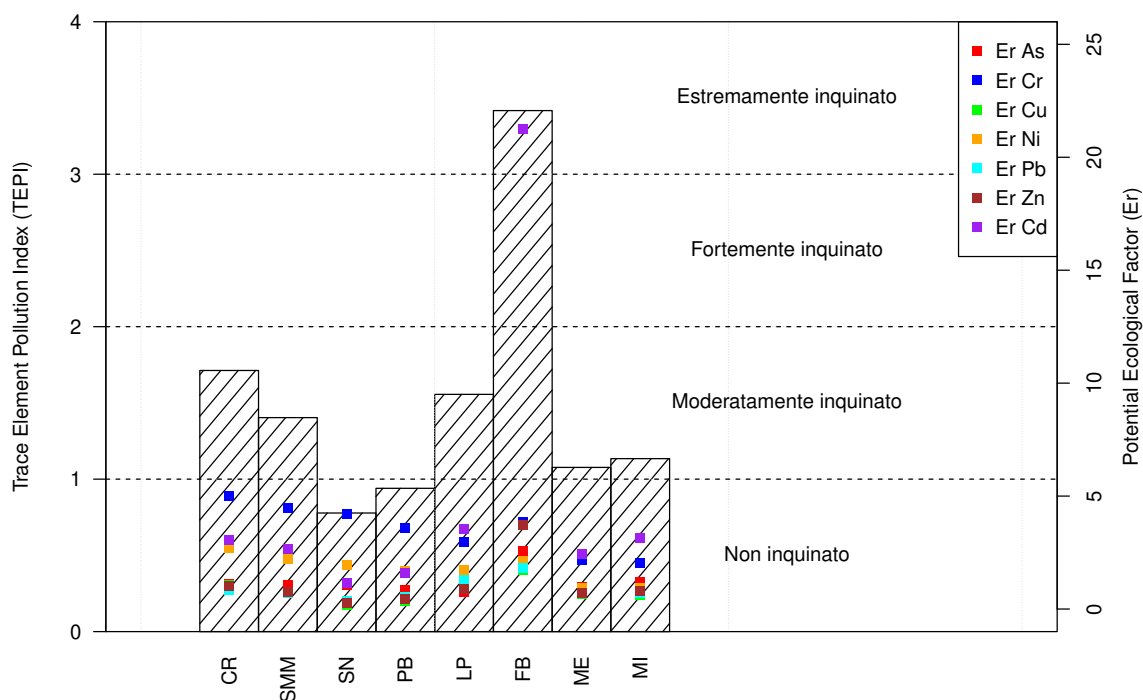


Figura 3.9: *Trace Element Pollution Index* medio normalizzato per il contenuto di Al e contributo del *Potential Ecological Risk Coefficient* Er_i di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)

I valori di *background* utilizzati per il calcolo di questo indice sono analoghi a quelli impiegati per la stima dell'*EF* e dell'indice di geoaccumulo (Rudnick and Gao, 2014; Zonta et al., 2018), tuttavia bisogna tenere in considerazione che dipendentemente dalle specie chimiche utilizzate per ottenere il *TEPI* è possibile sottostimare o sovrastimare il carico inquinante; elementi aventi valori inferiori o uguali al valore naturale di fondo tendono infatti a ridurre l'effetto di specie chimiche aventi valori superiori a quelli di *background*. Indipendentemente dalle sue intrinseche limitazioni anche il *Trace Element Pollution Index* - analogamente agli altri indici di contaminazione del sedimento valutati in questo studio - evidenzia come i sedimenti superficiali della laguna di Venezia - e in particolar modo quello nella stazione FB - siano caratterizzati da una contaminazione dovuta principalmente a Cd e Cr e solo parzialmente a Ni.

3.1.2.4 Modified Potential Ecological Risk Index (MRI)

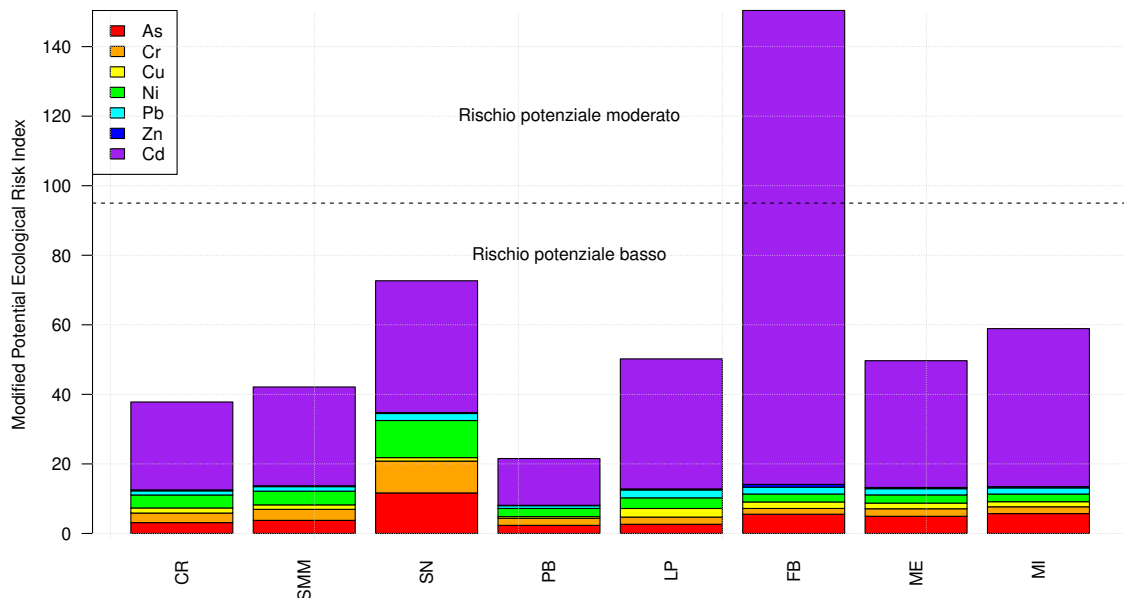


Figura 3.10: *Modified Potential Ecological Risk Index* nelle diverse stazioni oggetto di studio. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022)

Il *Modified Potential Ecological Risk Index* - che consente la valutazione del rischio combinato per le comunità biologiche attribuibile agli elementi in tracce - riflette quanto già appurato dal calcolo degli indici di contaminazione del sedimento. La quasi totalità delle stazioni lagunari rientra infatti all'interno della classe "rischio potenzialmente basso" mentre il sito di campionamento al quale può essere associata la situazione di maggior rischio ("rischio potenziale moderato") - principalmente dovuta alla presenza di Cd - è quello maggiormente influenzato dagli apporti fluviali (FB) e da altre potenziali fonti inquinanti. Le analisi spettrofotometriche del sedimento lagunare e la loro elaborazione tramite indici di contaminazione e di valutazione del rischio combinato per le comunità biologiche hanno dunque evidenziato come per la maggior parte degli

analiti le stazioni analizzate non risultino arricchite con l'unica importante eccezione di Cd e Cr ai quali deve essere posta particolare attenzione. Il risultato ottenuto da tale studio deve tuttavia tenere in considerazione che per il Cr il calcolo degli indici sopracitati è stato eseguito utilizzando come valore di fondo il valore medio della laguna di Venezia nei primi 5 centimetri di sedimento (Zonta et al., 2018) mentre per il Cd è stata utilizzata la concentrazione media proposta da Rudnick and Gao (2014). Le maggiori criticità riscontrate nella stazione FB invece sono ulteriormente confermate dal confronto dei risultati ottenuti in questo studio con gli *Effect Range-Low* (ERL) e con gli *Effect Range-Median* (ERM) proposti all'interno delle *Sediment Quality Guidelines* della *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Long et al., 1995). Mentre per tutte le altre stazioni sono state evidenziate concentrazioni di poco superiori all'*Effect Range-Low* ma sempre minori dell'*Effect Range-Median* solamente per il Ni nella stazione FB sono state rivelate concentrazioni maggiori dell'*Effect Range-Low* anche per As, Cd e Zn e una concentrazione di poco inferiore all'*Effect Range-Low* per il Cu.

3.2 Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche

3.2.1 Composizione media dei tessuti epigei ed ipogeï delle fanerogame acquatiche

La composizione chimica media dei tessuti ipogeï ed epigeï delle fanerogame acquatiche riscontrata nelle diverse stazioni del bacino lagunare non ha evidenziato significative differenze con i dati pubblicati in letteratura. Dal *database* progettato e sviluppato da Vonk et al. (2018) contenente dati su 1.126 campioni di tessuti fogliari afferenti a 25 diverse specie di fanerogame acquatiche provenienti da 28 Paesi differenti sparsi in tutto il mondo è infatti emerso che le concentrazioni medie delle principali specie chimiche tendano a seguire il seguente ordine $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Mn} > \text{Zn}$. Nonostante Vonk et al. (2018) sottolineino che le concentrazioni di Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si e Zn siano maggiormente dipendenti da fattori ambientali rispetto alla storia evolutiva della singola specie l'ordine di questi elementi riscontrato nei tessuti fogliari delle fanerogame acquatiche della laguna di Venezia è risultato quasi del tutto sovrapponibile a quello di Vonk et al. (2018). L'elevata concentrazione di elementi metallici quali Na e Mg è quasi sicuramente da attribuire alla salinità che contraddistingue l'ecosistema della laguna di Venezia (20 – 35 *PSU* - Zirino et al. (2014)). Il Na viene infatti tipicamente accumulato nelle foglie delle fanerogame acquatiche affinché sia possibile il mantenimento di un'adeguata pressione osmotica e, nello specifico, tale elemento viene soventemente immagazzinato all'interno dei vacuoli cellulari al fini di minimizzare i danni associabili al processo citosolico (Carpaneto et al., 1997).

3.2. Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche

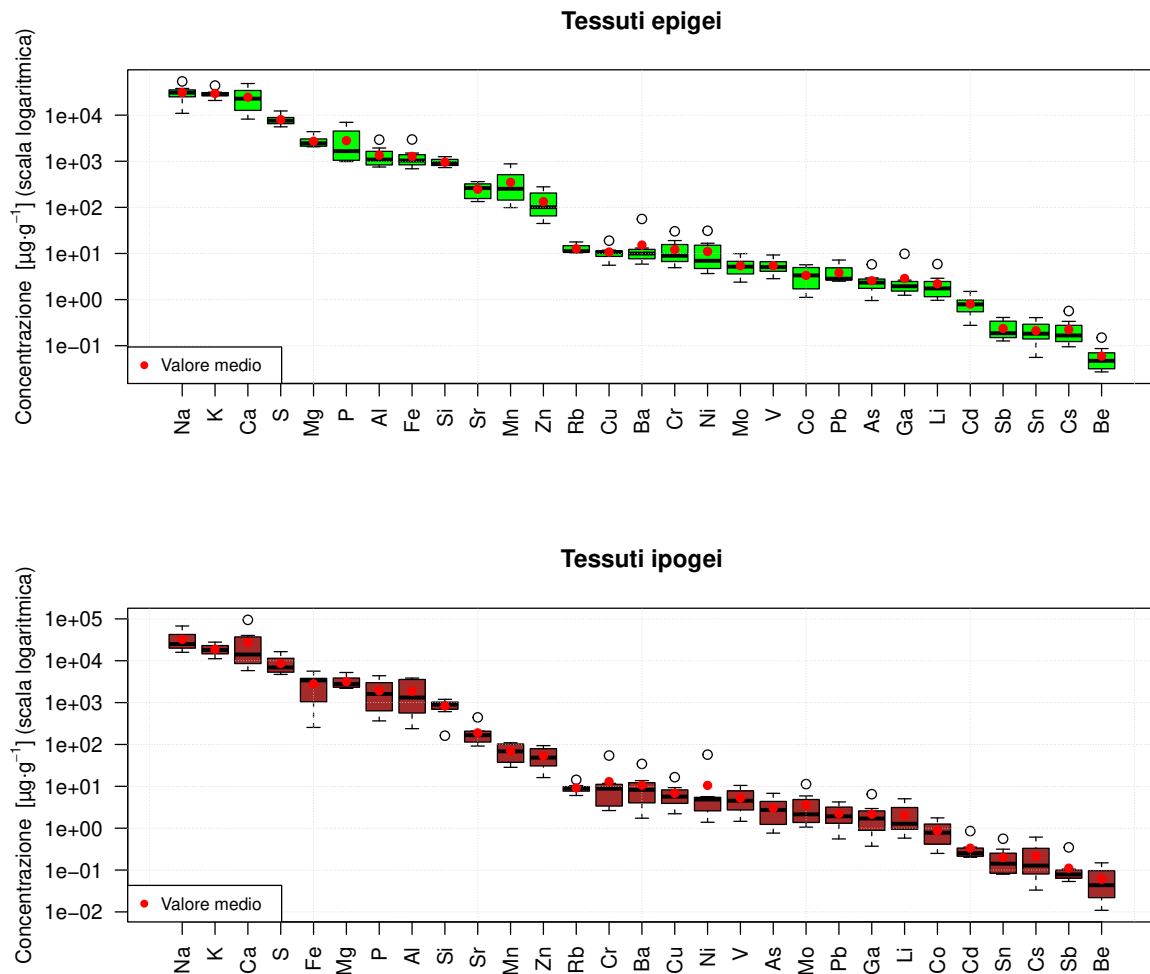


Figura 3.11: Concentrazioni medie in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ degli elementi maggiori e degli elementi in tracce ordinate in modo decrescente (sulla base della mediana) nei tessuti epigei ed ipogei delle fanerogame acquatiche. [Dati elaborati con R \(R Core Team, 2022\)](#)

Per superare gli effetti negativi dello stress osmotico oltre al Na le fanerogame acquatiche sono tipicamente caratterizzate anche da alti livelli intracellulari di K ([Touquette, 2007](#)) che, dalle analisi condotte in questo studio, è risultato un altro elemento dominante i tessuti fogliari delle fanerogame acquatiche della laguna di Venezia ([Figura 3.11](#)). Le elevate concentrazioni di Mg e Fe (metalli aventi un ruolo centrale rispettivamente nella biochimica della clorofilla e nel processo della catena di trasporto degli elettroni [Marschner \(2011\)](#)) ma anche quelle di Ca (a cui contribuiscono anche le specie calcaree ([Enríquez and Schubert, 2014](#); [Hadi and Karimi, 2012](#); [Marba et al., 2006](#))) si sono rivelate quasi del tutto sovrapponibili ai valori medi globali pubblicati da [Vonk et al. \(2018\)](#). Infine la presenza di S potrebbe essere dovuta da un lato alla dominanza negli ecosistemi lagunari del processo metabolico di riduzione del solfato rispetto alla metanogenesi e dall'altro all'importanza delle sostanze polisaccaridiche solfatate presenti nella parete cellulare che consentono la facilitazione della ritenzione idrica ([Holmer et al., 2005, 2009](#)).

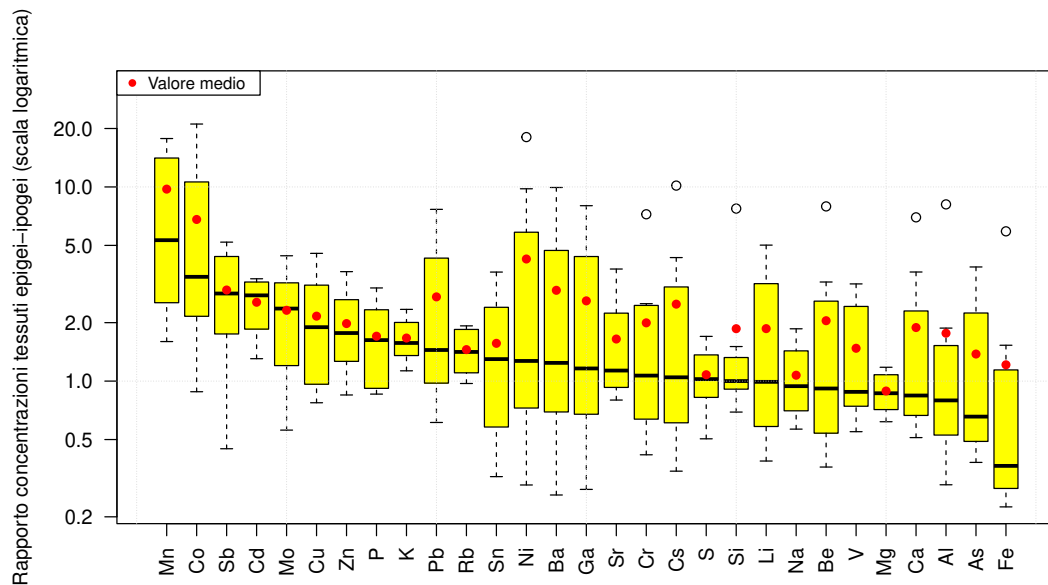


Figura 3.12: Rapporto concentrazioni medie tessuti epigei-tessuti ipogei in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (scala logaritmica) degli elementi maggiori e degli elementi in tracce ordinato in modo decrescente sulla base della mediana. [Dati elaborati con R \(R Core Team, 2022\)](#)

L'ordine della maggior parte degli elementi riscontrato nelle foglie delle fanerogame acquatiche è risultato quasi del tutto sovrapponibile a quello caratterizzante i tessuti epigei (Figura 3.12) come dimostrato da altri studi pubblicati in letteratura tra cui quello condotto da Govers et al. (2014). Le piccole differenze riscontrabili tra i tessuti epigei e quelli ipogei delle fanerogame acquatiche potrebbero essere in prima analisi ascrivibili ad elementi coinvolti nei processi di ossido-riduzione la cui esposizione e il cui assorbimento possono essere fortemente dipendenti dalle caratteristiche chimico-fisiche del sedimento dove le fanerogame acquatiche si accrescono.

Tabella 3.3: Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori e in tracce nei tessuti epigei delle fanerogame acquatiche

Elemento	Media [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Dev std. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Min. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Max. [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]
Na	30,8	12,3	11,0	53,8
K	29,5	6,6	21,8	43,8
Ca	24,5	14,2	8,2	48,5
S	8,0	2,1	5,6	12,3
Mg	2,8	0,8	2,0	4,4
P	2,8	2,3	1,0	7,0
Al	1,3	0,75	0,74	2,9
Fe	1,3	0,7	0,7	2,9
Si	1,0	0,2	0,7	1,3
Elemento	Media [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Dev std. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Min. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]	Max. [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
Sr	239	206	134	362

3.2. Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche

Mn	349	267	99	878
Zn	130	63	45	279
Rb	12	10	9	18
Cu	10	6	5	19
Ba	9	11	6	13
Cr	12	14	4	30
Ni	11	12	3	31
Mo	6	4	2	10
V	5	6	3	7
Co	3	1	1	6
Pb	3	2	2	7
As	2	1	1	3
Ga	2	2	1	3
Li	2	2	1	3
Cd	0,8	0,3	0,2	1,5
Sb	0,3	0,1	0,1	0,4
Sn	0,2	0,2	0,1	0,3
Cs	0,2	0,2	0,1	0,3
Be	0,05	0,07	0,03	0,09

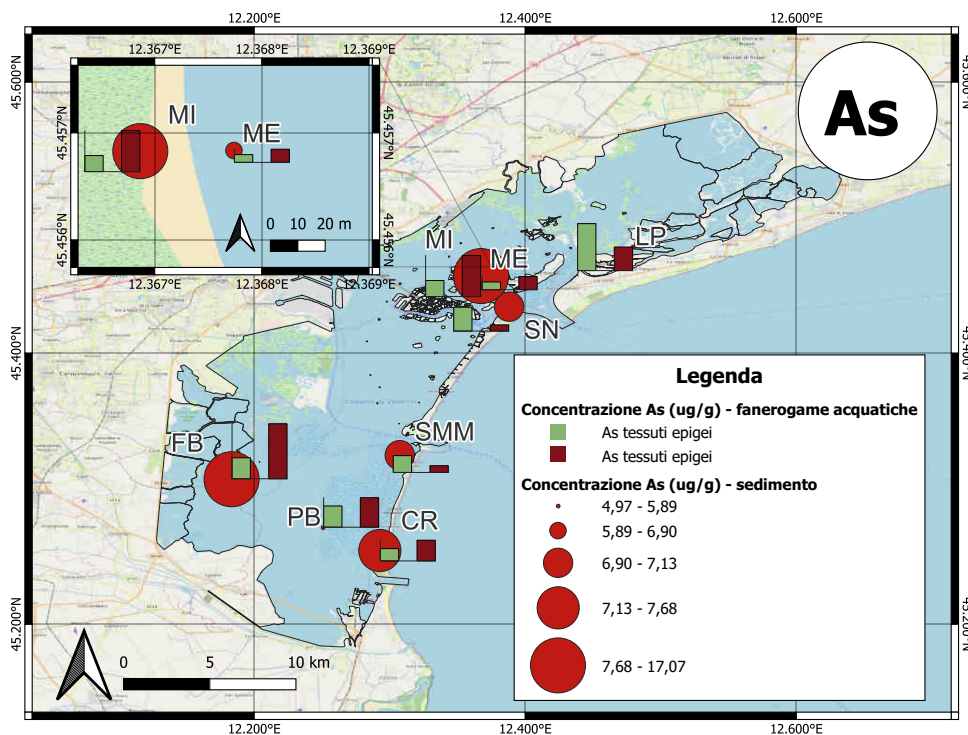
Tabella 3.4: Concentrazioni medie, deviazioni standard e valori minimo e massimo degli elementi maggiori e in tracce nei tessuti ipogei delle fanerogame acquatiche

Elemento	Media [$mg \cdot g^{-1}$]	Dev std. [$mg \cdot g^{-1}$]	Min. [$mg \cdot g^{-1}$]	Max. [$mg \cdot g^{-1}$]
Na	32,3	17,6	15,9	67,6
K	18,8	6,2	11,2	27,8
Ca	27,5	30,0	5,8	94,8
S	8,6	4,7	4,7	16,5
Fe	2,8	1,9	0,3	5,6
Mg	3,2	1,1	2,2	5,2
P	1,9	1,5	0,4	4,4
Al	1,9	1,5	0,2	3,9
Si	0,8	0,3	0,2	1,2
Elemento	Media [$\mu g \cdot g^{-1}$]	Dev std. [$\mu g \cdot g^{-1}$]	Min. [$\mu g \cdot g^{-1}$]	Max. [$\mu g \cdot g^{-1}$]
Sr	196	115	91	443
Mn	53,3	28,21	16,17	94
Zn	73	33	28	109,77
Rb	10	3	6	16
Cr	14	17	3	54
Ba	17	19	2	56
Cu	8	5	2	17
Ni	11	19	1	57

V	6	4	1	10
As	3	2	1	7
Mo	3	3	1	11
Pb	2,9	2,2	0,6	7,2
Ga	3,2	3,3	0,4	9,8
Li	2,6	2,2	0,6	5,9
Co	0,9	0,5	0,3	1,8
Cd	0,3	0,2	0,2	0,9
Sn	0,2	0,2	0,1	0,6
Cs	0,27	0,24	0,03	0,61
Sb	0,09	0,03	0,05	0,16
Be	0,07	0,06	0,01	0,15

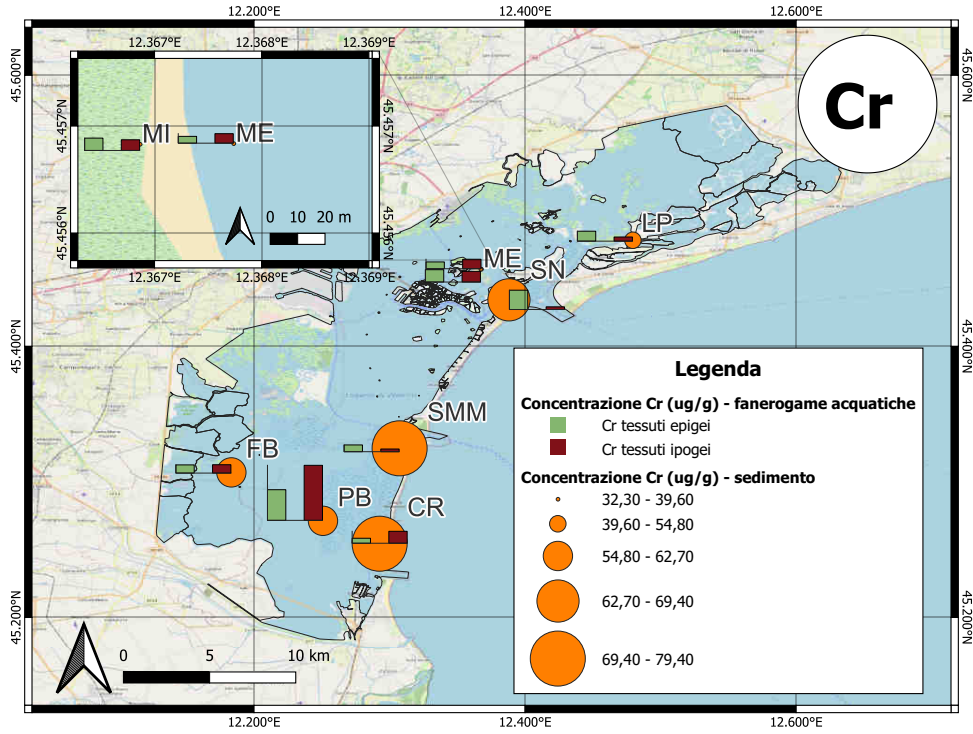
3.2.2 Risultati spazializzati

Dalla spazializzazione delle concentrazioni nei tessuti epigei ed ipogei delle specie solitamente analizzate in letteratura quali As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn (Boutahar et al., 2021; Jeong et al., 2021) è emersa da un lato un'elevata eterogeneità tra le diverse stazioni di campionamento e dall'altro un apparente scostamento rispetto ai valori caratterizzanti il sedimento lagunare.

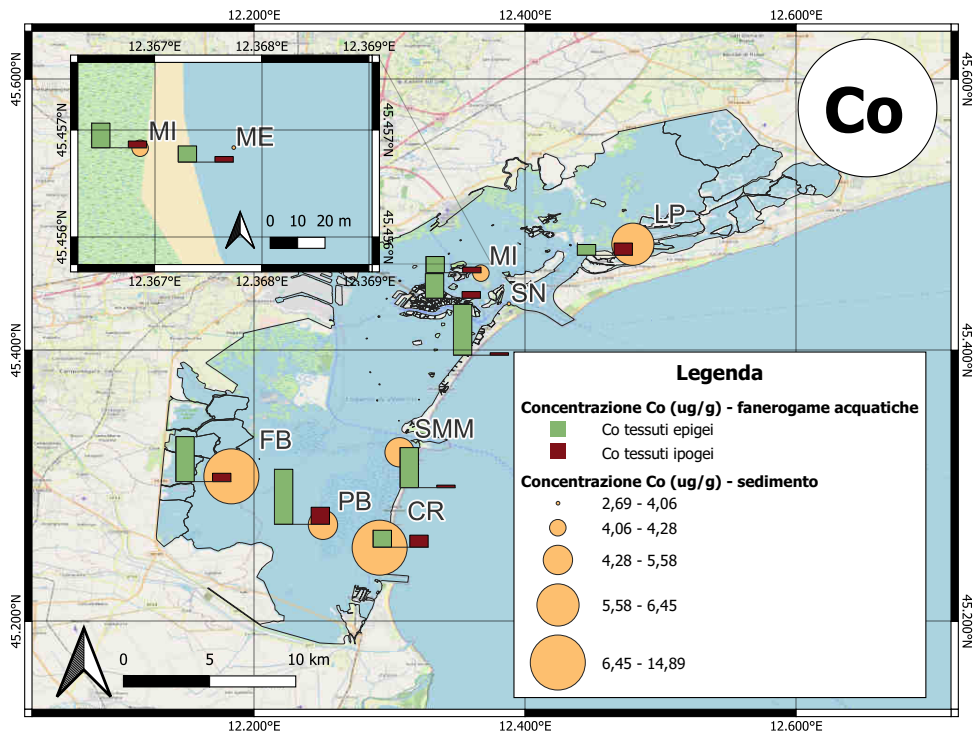


(a) Concentrazioni medie di As nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu g \cdot g^{-1}$

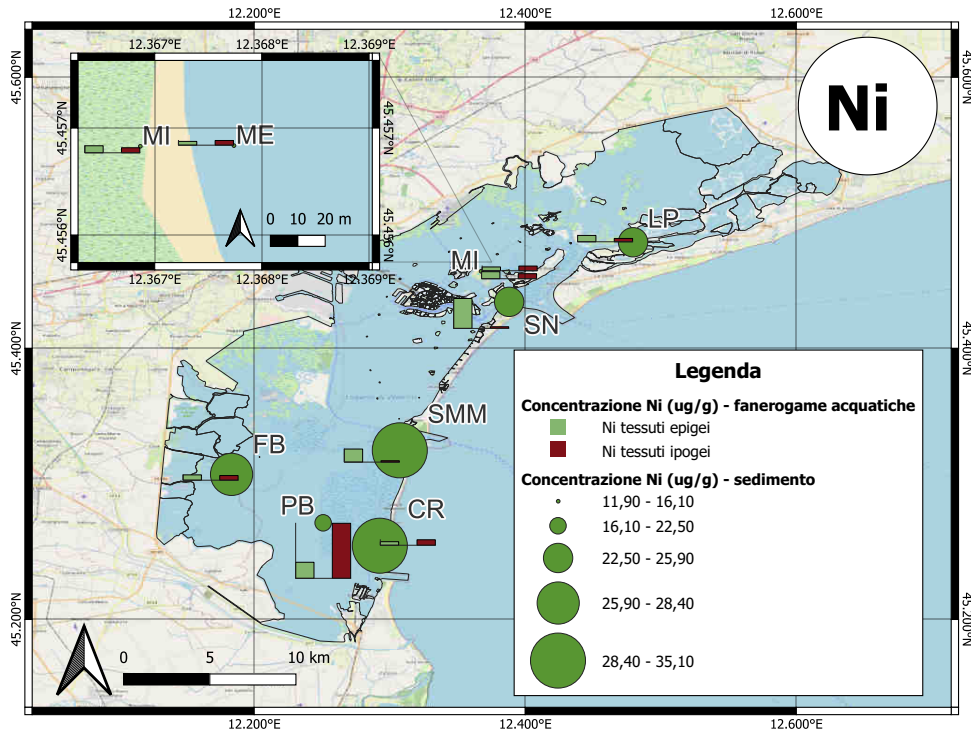
3.2. Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche



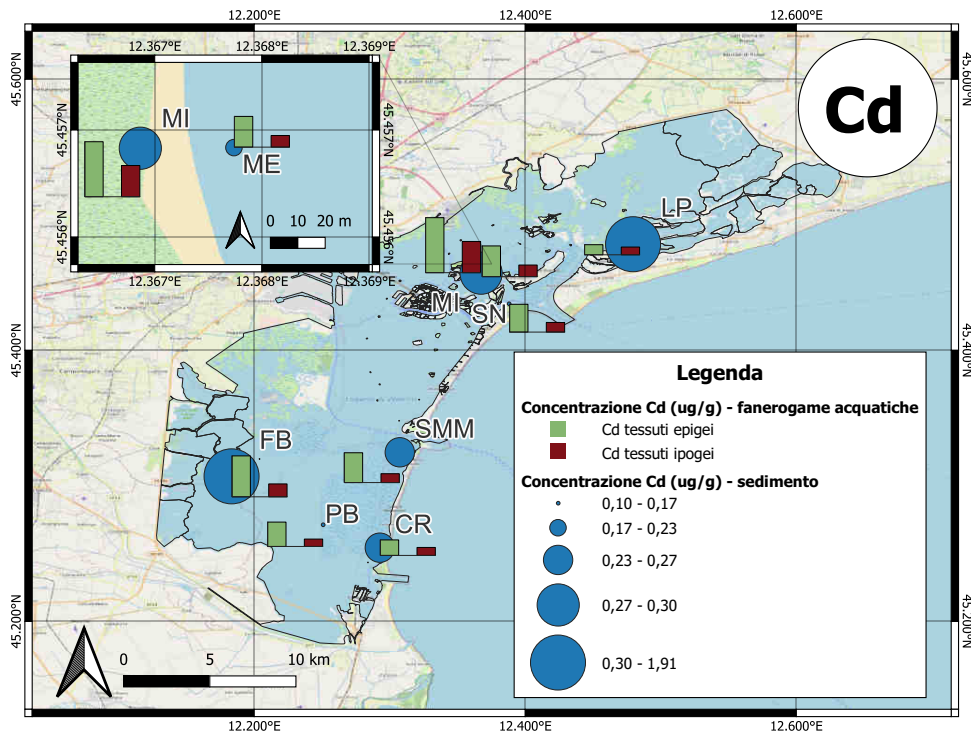
(b) Concentrazioni medie di Cr nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(c) Concentrazioni medie di Co nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

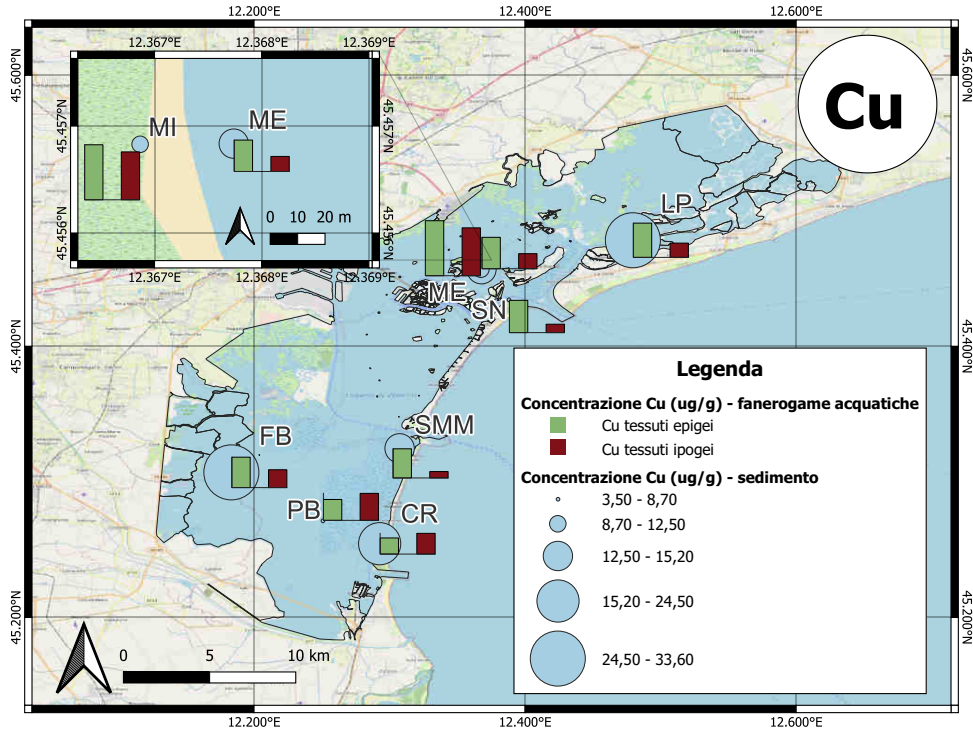


(d) Concentrazioni medie di Ni nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

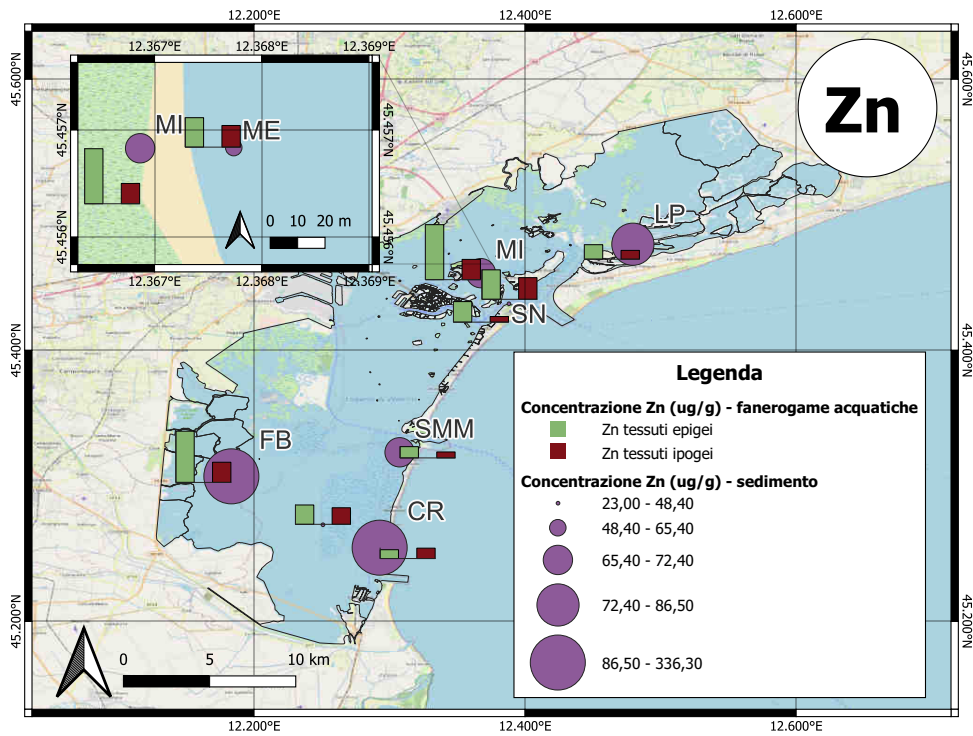


(e) Concentrazioni medie di Cd nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

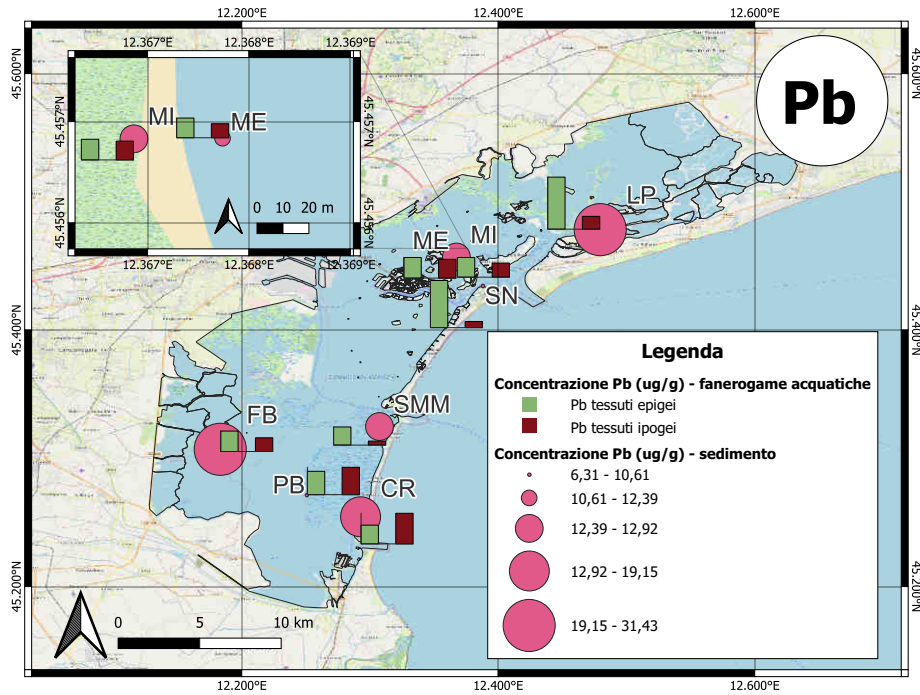
3.2. Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche



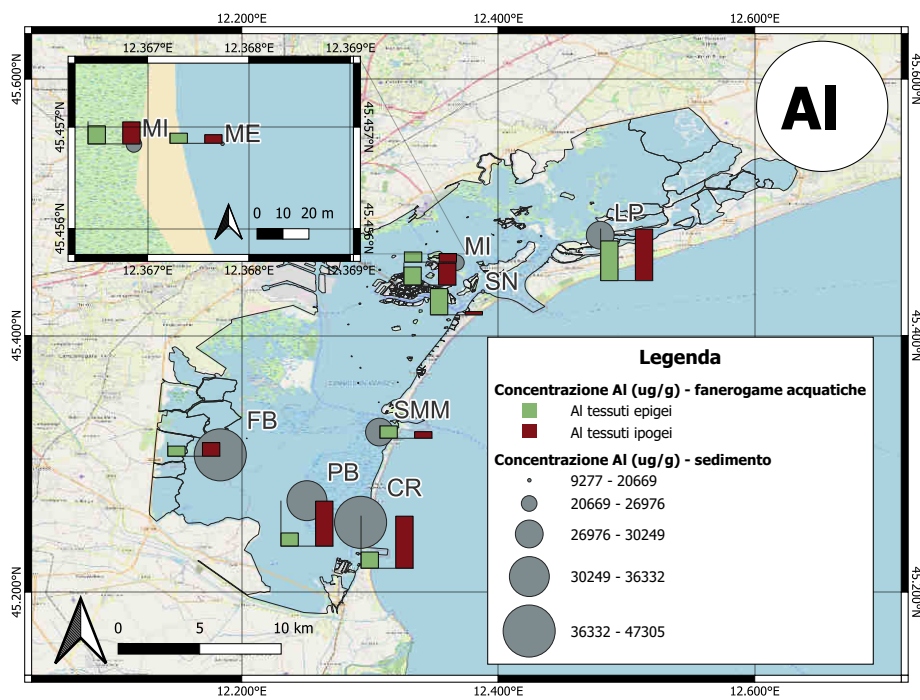
(f) Concentrazioni medie di Cu nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(g) Concentrazioni medie di Zn nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

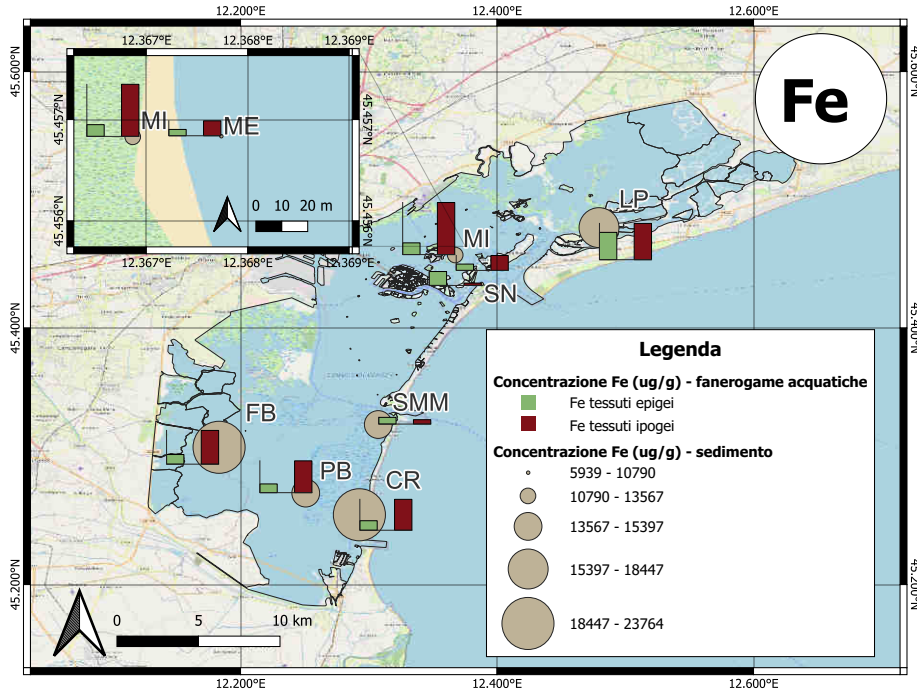


(h) Concentrazioni medie di Pb nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu g \cdot g^{-1}$

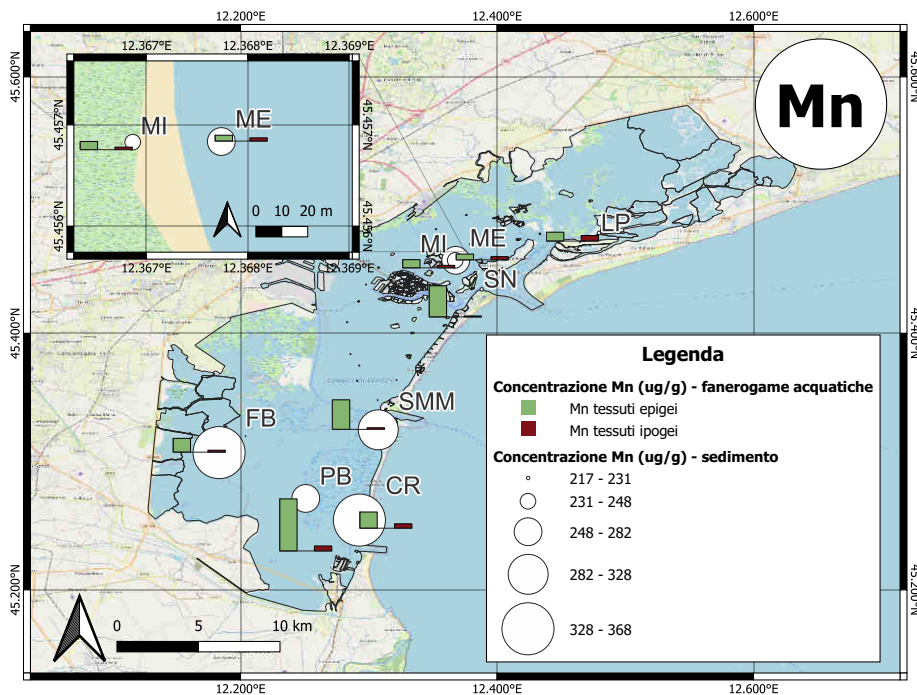


(i) Concentrazioni medie di Al nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu g \cdot g^{-1}$

3.2. Caratterizzazione composizionale delle fanerogame acquatiche



(j) Concentrazioni medie di Fe nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$



(k) Concentrazioni medie di Mn nel sedimento superficiale e nei tessuti biologici espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Figura 3.13: Concentrazioni medie di As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. CC-BY 3.0 (Limite della Laguna di Venezia - Regione del Veneto - <https://idt2.regione.veneto.it/idt/webgis/viewer?previewLayerId=358>). CC BY-SA 2.0 (OpenStreetMap - <https://www.openstreetmap.org/copyright>). Dati elaborati con Quantum GIS

Le maggiori concentrazioni di Cd, Cu e Zn sono state riscontrate nei due siti di campionamento ubicati nella barena limitrofa alla città di Murano nonostante il sedimento più ricco in queste specie metalliche sia quello delle stazioni campionate nel settore meridionale della laguna di Venezia (Figura 3.13e, Figura 3.13f e Figura 3.13g). I campioni prelevati a PB invece sono caratterizzati da maggiori concentrazioni di Cr, Co e Ni anche se il sedimento di questa stazione è risultato tra i più poveri di questi elementi dell'intera laguna di Venezia (Figura 3.13b, Figura 3.13c e Figura 3.13d). Infine le concentrazioni di Pb, Al, Fe e Mn nei tessuti epigei ed ipogeï delle fanerogame acquatiche sono risultate fortemente eterogenee nello spazio e anche in tal caso non è stato possibile evidenziare - almeno in prima analisi - una corrispondenza con gli analiti rinvenuti nel sedimento superficiale delle differenti stazioni della laguna di Venezia (Figura 3.13i, Figura 3.13j, Figura 3.13k).

3.3 Fattori di bioaccumulo e di traslocazione

3.3.1 *BioAccumulation Factor*

Dal calcolo dei *BioAccumulation Factors* di Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn emerge che i tessuti ipogeï ed epigeï delle fanerogame acquatiche della laguna di Venezia siano caratterizzati da una differente capacità di bioaccumulo che mostra una discreta variabilità al variare dell'elemento considerato.

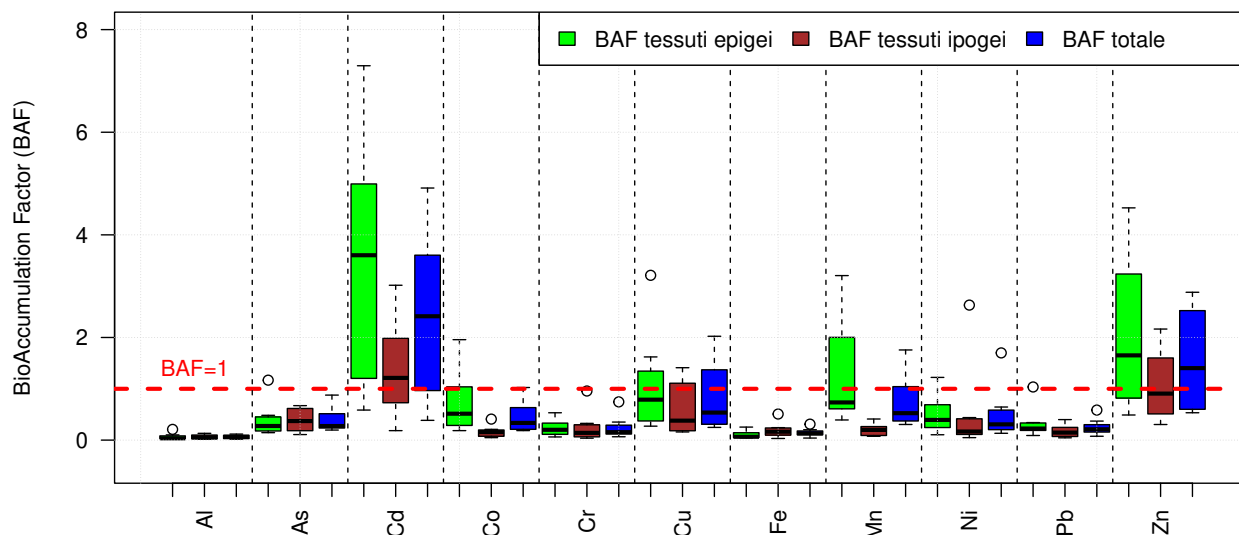


Figura 3.14: *BioAccumulation Factors* di Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nei tessuti epigeï ed ipogeï delle fanerogame acquatiche. [Dati elaborati con R \(R Core Team, 2022\)](#)

Analizzando i risultati schematizzati in [Figura 3.14](#) appare evidente che le fanerogame acquatiche tendano a bioaccumulare metalli pesanti quali Cd, Cu e Zn sia nei loro tessuti epigei che in quelli ipogei ma che tale processo avvenga preferenzialmente nei primi. Contemporaneamente dai *BioAccumulation Factors* riportati in [Figura 3.14](#) si evince come il Mn venga prevalentemente bioaccumulato dalle fanerogame acquatiche all'interno dei propri tessuti fogliari e che le *seagrass* per tutte le altre specie analizzate (Al, As, Co, Cr, Fe, Ni e Pb) presentino una bassa capacità di bioaccumulo ($BAF < 1$) probabilmente attribuibile a strategie di compartimentazione messe in atto per mitigare gli effetti negativi di queste specie chimiche.

3.3.2 *Translocation Factor*

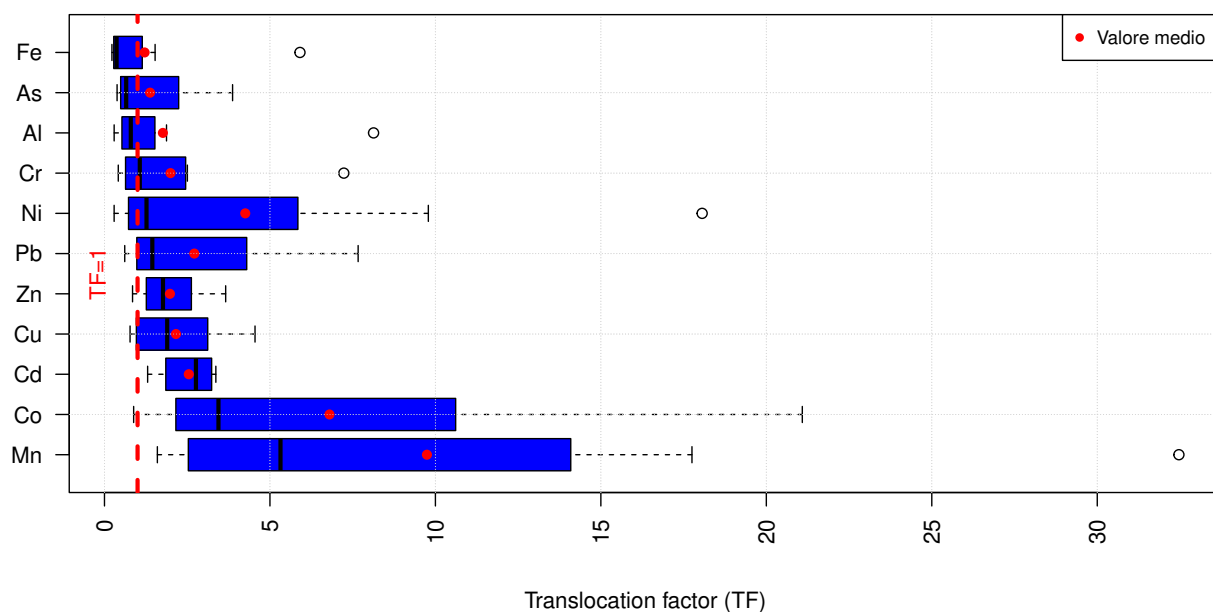


Figura 3.15: *Translocation Factor*. Dati elaborati con *RStudio* (R Core Team, 2022)

Il *Translocation Factor* - dato dal rapporto fra la concentrazione dell'elemento nella parte epigea TF_{leaf}^i e quella misurata nelle radici TF_{root}^i (Deng et al., 2004) - fornisce una misura della distribuzione degli analiti all'interno dei tessuti vegetali; in particolar modo quando il valore del *Translocation Factor* risulta maggiore dell'unità, il contenuto dell'analita considerato nei tessuti epigei supera quello presente nelle foglie, suggerendo un maggior potenziale di accumulo nei tessuti epigei della pianta. Dall'analisi dei fattori di traslocazione ottenuti emerge che Mn, Co, Cd, Cu, Zn, Pb e Ni - essendo caratterizzati da un *Translocation Factor* sensibilmente maggiore di uno - tendano ad essere traslocati dagli organi ipogei verso i tessuti epigei cosa che non si riscontra in modo così rilevante per Cr, Al, As e Fe che presentano infatti *Translocation Factor* inferiori o di poco maggiori a uno.

Elementi quali As, Cr, Cd e Pb non sono essenziali per il metabolismo e pertanto determinano fenomeni di tossicità anche a bassissima concentrazione intracellulare mentre metalli pesanti quali Fe, Cu, Zn, Ni e Mn sono micronutrienti essenziali per il metabolismo come attivatori o regolatori enzimatici, tuttavia il loro apporto eccessivo risulta comunque estremamente tossico (Di Martino, 2016; Hu et al., 2018). In generale, per mitigare queste risposte fisiologiche negative, le fanerogame acquatiche possono adottare due possibili strategie: una strategia di esclusione-compartmentazione che favorisce l'accumulo dei metalli nei tessuti ipogei oppure una strategia di rimozione che prevede la concentrazione della maggior parte dei metalli nei tessuti vegetali epigei. Dai risultati di questo studio sono emerse concentrazioni di Cd - metallo non essenziale altamente fitotossico (Ralph and Burchett, 1998) - sensibilmente maggiori nei tessuti epigei delle fanerogame acquatiche della laguna di Venezia. Tale risultato da un lato potrebbe essere ascrivibile all'elevata capacità delle fanerogame acquatiche di assorbire questo metallo tramite l'apparato fogliare e dall'altro all'adozione da parte delle *seagrass* di un meccanismo biochimico di detossificazione tramite l'apparato fogliare che verrebbe certamente messo in risalto dal fattore di traslocazione tra organi epigei ed ipogei maggiore dell'unità riscontrato in questo studio. La traslocazione di specie metalliche in eccesso verso le foglie più vecchie poco prima della loro caduta potrebbe infatti costituire un meccanismo di tolleranza delle piante acquatiche (Tarek and Hanaa, 2015; Weis and Weis, 2004) atto a limitare gli effetti negativi del Cd; studi condotti da Llagostera et al. (2011) hanno inoltre dimostrato come le fanerogame acquatiche siano capaci di facilitare l'esclusione dei metalli pesanti rigenerando periodicamente i loro tessuti fogliari. Altro metallo non essenziale avente un *Translocation Factor* maggiore di uno che da questo studio è emerso venir preferenzialmente accumulato nei tessuti epigei con un *BioAccumulationFactor* fogliare superiore all'unità è certamente il Co. La tendenza delle fanerogame acquatiche nel bioaccumulare preferenzialmente tale specie metallica nei propri tessuti epigei a discapito di quelli ipogei è stata riscontrata anche da Lee et al. (2019). L'arsenico invece - nonostante sia un elemento non essenziale classificato da Kapaj et al. (2006) come uno degli inquinanti più tossici per la sua natura persistente e per la sua tendenza al bioaccumulo - presenta, analogamente ad Al, Fe, Cr e Pb, un *BioAccumulationFactor* minore di uno sia nei tessuti ipogei sia in quelli epigei. Tuttavia, come emerso da studi condotti da Jeong et al. (2021) e da Maher et al. (2011) le maggiori concentrazioni di As sono state riscontrate nei tessuti ipogei a discapito di quelli epigei. Non sono invece emerse differenze rilevanti tra la capacità di bioaccumulo nei diversi apparati delle fanerogame acquatiche per metalli pesanti quali Al, Fe, Cr e Pb nonostante Hu et al. (2018) e Lee et al. (2019) evidenzino da un lato una maggior tendenza delle fanerogame a bioaccumulare il Pb nei tessuti ipogei e dall'altro l'adozione per questo elemento di una strategia di esclusione corroborata da una ridotta mobilità interna. Per quanto concerne il Ni - metallo essenziale tuttavia capace di intaccare i filamenti di actina e il reticolo endoplasmatico delle strutture cellulari delle fanerogame acquatiche (Malea et al., 2021) - è stata invece

riscontrata una maggior capacità di bioaccumulo nei tessuti epigei e un *Translocation Factor* maggiore di uno. Risultati del tutto simili sono stati ottenuti anche per gli altri metalli essenziali quali Cu, Zn e Mn. Come micronutriente, lo Zn è coinvolto nella sintesi proteica (Malea et al., 1995) e gioca un ruolo rilevante nel metabolismo fotosintetico e nell'accrescimento delle fanerogame acquatiche (Kabata Pendias, 2000). Ciò potrebbe spiegare il suo efficiente accumulo e la sua ritenzione nei tessuti epigei. Sebbene sia una specie metallica essenziale è utile tenere a mente che lo Zn può diventare tossico se le sue concentrazioni dovessero superare determinati livelli (Nagajyoti et al., 2010). Il Mn funge invece da attivatore di vari complessi enzimatici, stimola la scomposizione delle molecole d'acqua nella fotosintesi e contemporaneamente costituisce una componente strutturale del sistema della membrana dei cloroplasti mentre il Cu è un metallo presente in varie proteine coinvolte nelle reazioni di ossidazione e riduzione (Ralph and Burchett, 1998). Analogamente a quanto visto per lo Zn se un *deficit* di Cu e Mn influenza negativamente il processo di crescita delle fanerogame acquatiche, elevate concentrazioni di questi micronutrienti essenziali possono risultare più tossiche per le specie vegetali rispetto a quelle non essenziali a causa dell'adozione di meccanismi di assorbimento per i primi e di strategie di esclusione per i secondi (Taba et al., 2019). Le motivazioni attribuibili al differente comportamento delle diverse specie analizzate sono sicuramente complesse, sinergiche e spesso non totalmente chiare. Dai risultati ottenuti in questo elaborato di tesi è certamente emerso che gli elementi che vengono preferenzialmente bioaccumulati nei tessuti epigei e per i quali le fanerogame acquatiche tendono ad adottare strategie di esclusione sono - ad eccezione di Cd e Co - tutti quelli generalmente classificati come essenziali. In modo complementare per la quasi totalità degli analiti ritenuti non essenziali per l'accrescimento delle fanerogame acquatiche si è registrata una minore capacità di bioaccumulo che si è talvolta rivelata maggiore nei tessuti ipogei. Tale dicotomia tuttavia presenta delle anomalie che vengono riscontrate anche in altre pubblicazioni scientifiche afferenti alle più disparate specie di *seagrass*; ciò mette in luce come il bioaccumulo sia un processo più elemento-specifico/tessuto-specifico che un fenomeno specie-specifico.

3.4 Metodi statistici per l'analisi dei dati

Per fornire un'interpretazione più completa della capacità delle fanerogame acquatiche di bioaccumulare nei propri tessuti epigei ed ipogei gli elementi in tracce sono state calcolate differenti matrici di correlazione utilizzando l'indice non parametrico di correlazione per ranghi di Spearman (Kendall, 1948). Per tutti i test è stato utilizzato un livello di significatività di $p - value$ pari a 0,05. Studi condotti da Hu et al. (2018), da Lee et al. (2019) e da Jeong et al. (2021) infatti evidenziano non solo la predilezione delle fanerogame acquatiche nell'accumulo di determinate specie chimiche in un dato tessuto bensì anche l'esistenza, per alcuni elementi, di una vera e propria correlazione lineare statisticamente significativa tra la loro concentrazione nei tessuti e quella nel sedimento superficiale.

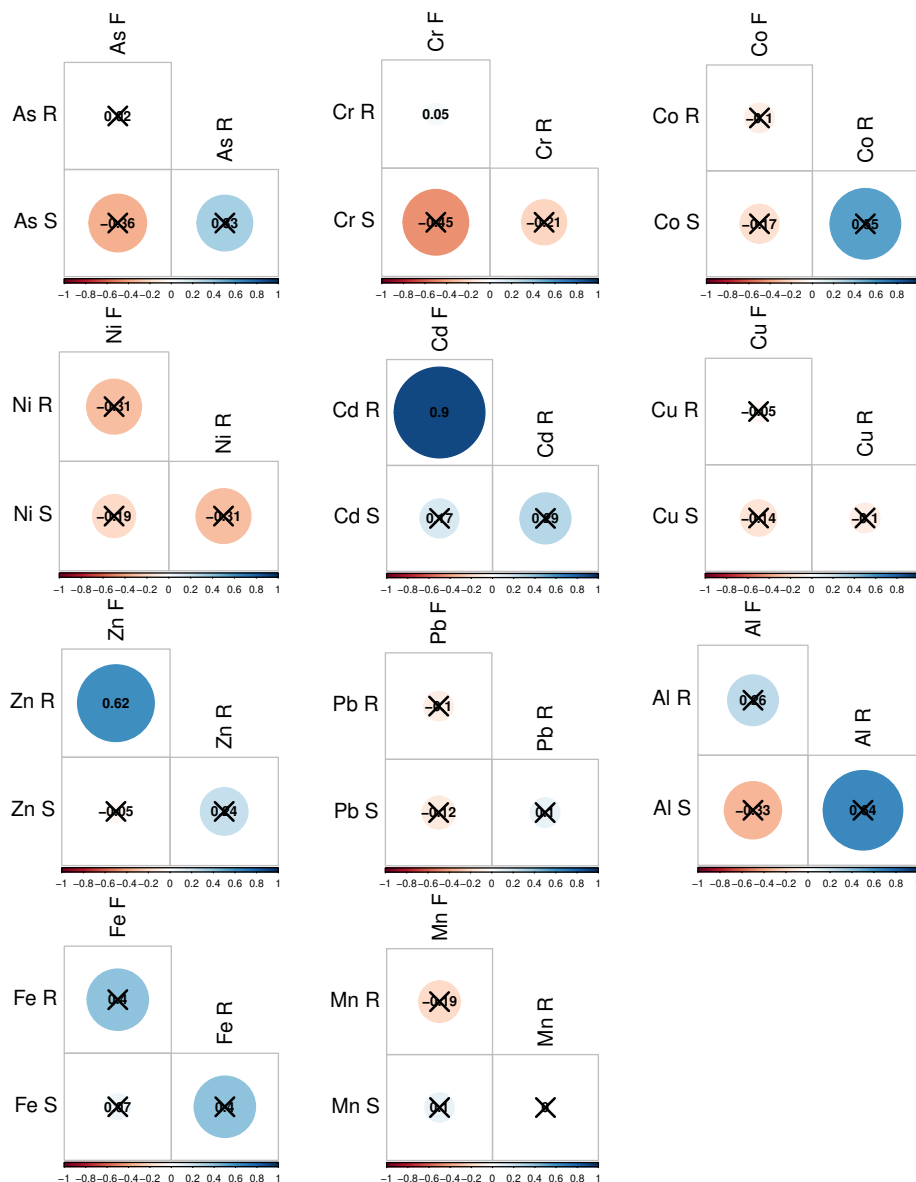
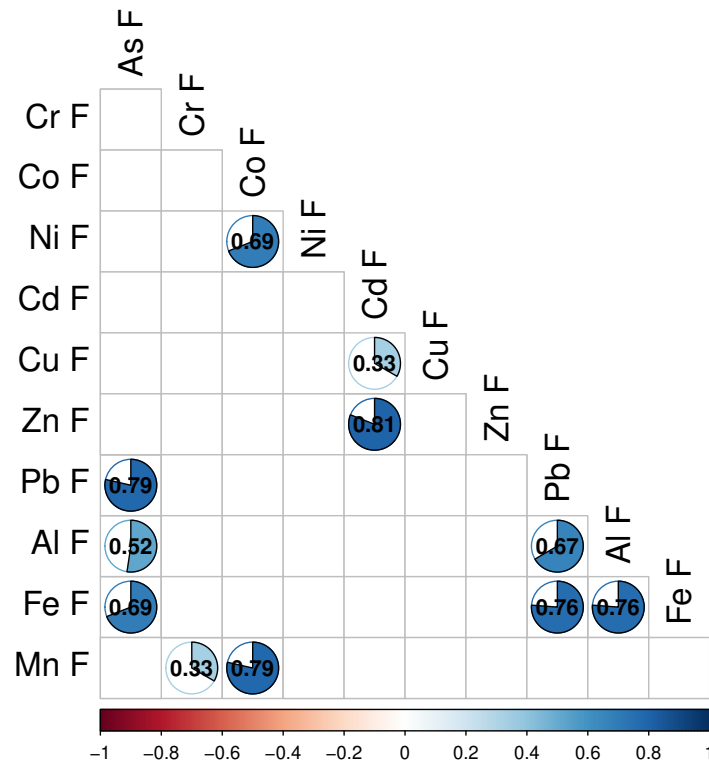
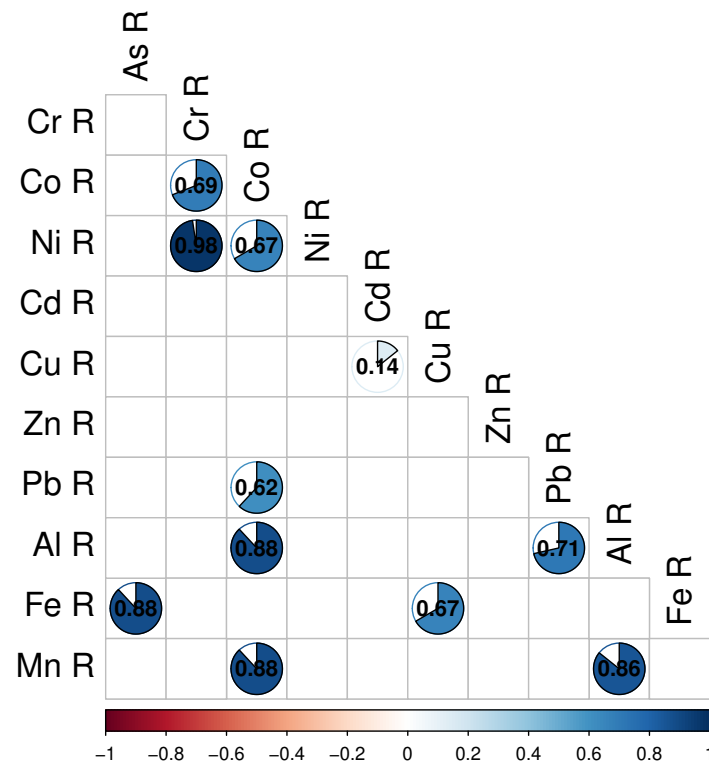


Figura 3.16: Matrici di correlazione di As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn nei tessuti epigei (F), ipogei (R) e nel sedimento lagunare superficiale (S). Le correlazioni statisticamente non significative sulla base del p -value sono contrassegnate con una X. Dati elaborati con R (R Core Team, 2022) utilizzando i package “corrplot” (Kassambara, 2023) e “rstatix” (Wei and Simko, 2021)

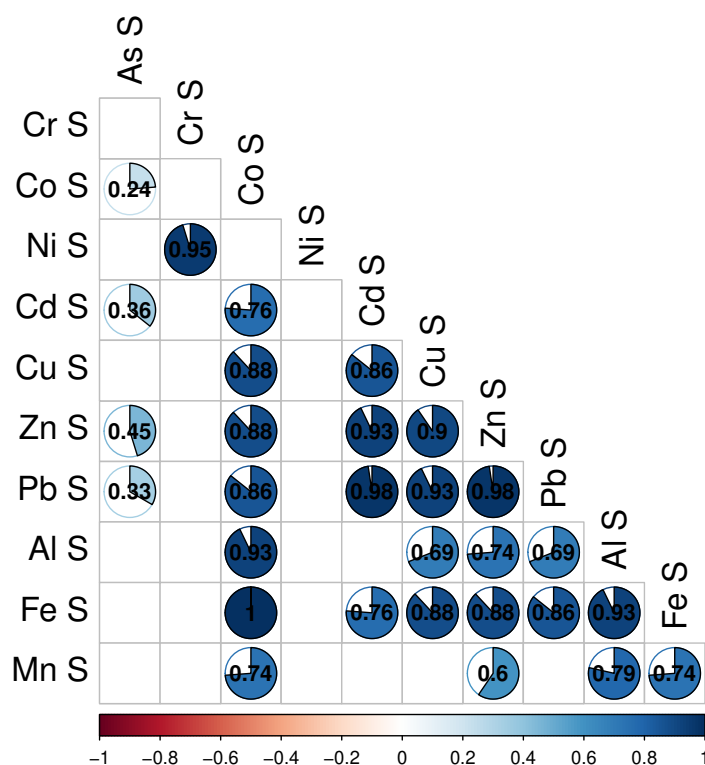
Tale relazione matematico-statistica non è stata tuttavia riscontrata in questo studio dall’applicazione dell’indice non parametrico di correlazione per ranghi di Spearman (vedasi Figura 3.16) anche se sono state evidenziate relazioni lineari tra elementi nella medesima matrice (vedasi Figura 3.17) soprattutto in quella sedimentologica. Inoltre è stata evidenziata una discreta correlazione tra le concentrazioni di Cd e Zn nei tessuti epigei e quelle nei tessuti ipogei dei medesimi elementi, ambedue caratterizzati da una maggior tendenza al bioaccumulo nei tessuti epigei e da un *Translocation Factor* maggiore di uno. Per entrambi questi analiti tuttavia non si è riscontrata una correlazione statisticamente significativa tra la concentrazione del metallo nei tessuti biologici e nel sedimento lagunare superficiale.



(a) Matrice di correlazione As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn nei tessuti epigei. Le celle vuote indicano una correlazione statisticamente non significativa sulla base del *p-value*



(b) Matrice di correlazione As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn nei tessuti ipogei. Le celle vuote indicano una correlazione statisticamente non significativa sulla base del *p-value*



(c) Matrice di correlazione As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn nel sedimento lagunare superficiale. Le celle vuote indicano una correlazione statisticamente non significativa sulla base del *p-value*

Figura 3.17: Matrici di correlazione As, Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Al, Fe e Mn. Le celle vuote indicano una correlazione statisticamente non significativa sulla base del *p-value*. Dati elaborati con *R* (R Core Team, 2022) utilizzando i package “*corrplot*” (Kassambara, 2023) e “*rstatix*” (Wei and Simko, 2021)

L'inesistenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni degli elementi nei tessuti epigei ed ipogeï delle fanerogame acquatiche e la concentrazione caratterizzante la matrice sedimentologica può essere dovuta ad una molteplicità di fattori. In primo luogo bisogna tenere conto che parametri chimico-fisici quali la temperatura, l'ossigeno disciolto, la materia organica disciolta, la salinità e il *pH* svolgono un ruolo importante nel determinare la frazione biodisponibile nella colonna d'acqua Miller et al. (2009) e che, contemporaneamente, il bioaccumulo degli elementi nei sedimenti viene controllato dalla complessa matrice minerale, dai differenti ligandi organici e dalle trasformazioni guidate dai microorganismi (De Jonge et al., 2012). In secondo luogo è necessario tener conto che in questo studio i campionamenti sono stati eseguiti in stagioni differenti e che tale procedura potrebbe aver messo in risalto la differente capacità di bioaccumulo delle fanerogame acquatiche nell'arco dell'anno. Studi condotti da Malea and Kevrekidis (2013) hanno infatti mostrato un andamento stagionale delle concentrazioni di specie metalliche nei tessuti fogliari caratterizzato da un primo aumento a metà della stagione estiva e da un secondo incremento nel corso della fase iniziale del periodo autunnale; tale andamento è stato attribuito non solo alle diverse

concentrazioni dei metalli pesanti nel sedimento e nella colonna d'acqua bensì anche al fatto che i tessuti fogliari più vecchi contengono quantità di metalli pesanti più elevate rispetto ai tessuti epigei più giovani a causa di un accumulo continuo di tali elementi. Ulteriori processi quali l'aumento dei tassi metabolici indotto dalle alte temperature estive e dalle precipitazioni tipiche del periodo tardo-primaverile sono stati annoverati da [Malea and Kevrekidis \(2013\)](#) tra le possibili cause di tale evoluzione temporale. L'incremento nelle concentrazioni di metalli pesanti negli apparati ipogei è stato invece riscontrato nel periodo tardo-autunnale in concomitanza con le precipitazioni più intense. Tali variazioni potrebbero essere dovute a cambiamenti nella temperatura dell'acqua, nella salinità e/o nelle precipitazioni, che influenzano fortemente sia la fisiologia delle fanerogame acquatiche sia la speciazione dei metalli nell'idrosfera. [Bond et al. \(1988\)](#) ad esempio hanno dimostrato che l'assorbimento del Pb risulta positivamente correlato con la temperatura e negativamente correlato con la salinità. Pertanto, stagioni insolitamente calde e/o piovose potrebbero facilitare l'assorbimento di metalli nelle fanerogame acquatiche. Infine i dati pubblicati in letteratura indicano una grande variabilità nelle concentrazioni delle specie analizzate nelle fanerogame acquatiche che non solo riflettono le fluttuazioni nella loro biodisponibilità da fonti sia naturali che antropiche bensì anche le proprietà bio-ecologiche variabili delle diverse specie di fanerogame acquatiche ([Li et al., 2023](#)). Questi risultati suggeriscono inequivocabilmente che, affinché i confronti tra le concentrazioni di elementi maggiori e in tracce possano rivelarsi statisticamente significativi, dovrebbero essere effettuati tra gli stessi tessuti nella stessa specie di fanerogame acquatiche durante la medesima stagione.

4 | Conclusioni

Da questo primo studio preliminare volto a valutare la capacità di bioaccumulo di elementi in tracce in fanerogame acquatiche della laguna di Venezia è stato possibile corroborare il differente comportamento dei diversi analiti considerati evidenziato in molteplici pubblicazioni scientifiche. Al netto di alcune eccezioni infatti le *seagrass* hanno preferenzialmente accumulato gli elementi considerati essenziali nei tessuti epigei e, contrariamente, hanno mostrato per gli elementi non essenziali una minore capacità di bioaccumulo talvolta maggiore nei tessuti ipogei. Se, sotto il profilo squisitamente qualitativo, è emersa la differente capacità di bioaccumulo e di traslocazione da parte dei differenti tessuti delle fanerogame, l'inadeguatezza della procedura di campionamento non ha purtroppo consentito di evidenziare l'eventuale possibilità di utilizzo di queste specie vegetali come veri e propri bioindicatori sensibili di inquinamento marino-costiero da metalli pesanti. Sarebbe dunque opportuno condurre studi scientifici più approfonditi analizzando matrici biologiche afferenti alla stessa specie campionate durante il medesimo periodo dell'anno. Campionamenti stagionali consentirebbero inoltre di comprendere più nel dettaglio come i parametri chimico-fisici siano in grado di influenzare la biodisponibilità di metalli pesanti e la capacità di bioaccumulo di questi ultimi nei tessuti vegetali delle diverse specie di fanerogame acquatiche. Le praterie di *seagrass* sono infatti sottoposte a differenti pressioni assoggettabili ad una varietà di fattori di stress antropogenici locali e globali quali l'aumento della temperatura media dell'acqua di mare, l'acidificazione degli oceani e l'eutrofizzazione. Tuttavia come questi cambiamenti stiano influenzando il bioaccumulo di metalli nelle fanerogame acquatiche non è ancora stato compreso in modo olistico (Boutahar et al., 2021). L'approfondimento della tematica del bioaccumulo di metalli pesanti nei tessuti vegetali delle piante acquatiche della laguna di Venezia costituisce un obiettivo rilevante nell'ambito delle scienze ambientali. Le *seagrass* possiedono infatti tutte le potenziali caratteristiche che un bioindicatore ideale dovrebbe possedere quali un'ampia distribuzione, una discreta capacità di accumulo e di tolleranza, la sessilità, un'elevata disponibilità durante l'intero arco annuale e la facilità di campionamento.

5 | Ringraziamenti

Ringrazio anzitutto i miei genitori, senza il loro continuo supporto questo lavoro di tesi non esisterebbe nemmeno.

Un ringraziamento particolare va ai miei relatori proff. Adriano Sfriso e Mauro Masiol e al mio correlatore dott. Alessandro Buosi per i loro preziosi consigli e per avermi suggerito puntualmente le giuste modifiche da apportare a questo elaborato.

Ringrazio altresì Flavia Visin, il dott. Alessandro Bonetto e tutte le persone, professori, ricercatori e collaboratori che ho incontrato durante il mio periodo di tirocinio.

Infine ringrazio tutte le persone che mi sono state accanto durante questo lungo periodo universitario.

Enrico Biscaro

Bibliografia

- Aljahdali, M. and Alhassan, A. (2020). Heavy metal accumulation and anti-oxidative feedback as a biomarker in seagrass *Cymodocea serrulata*. *Sustainability*, 12(7):2841. <https://doi.org/10.3390/su12072841>.
- Allen, J. (2000). Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. *Quaternary Science Reviews*, 19(12):1155–1231. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00034-7).
- APAT (2006). Diossine Furani e PCB.
- Bargagli, R. (1998). *Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*, volume 324. Springer. <https://link.springer.com/book/9783662225615>.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., Zhao, H., and Jolley, D. F. (2012). Investigating arsenic speciation and mobilization in sediments with DGT and DET: a mesocosm evaluation of oxic-anoxic transitions. *Environmental science & technology*, 46(7):3981–3989. <https://doi.org/10.1021/es204484k>.
- Berti, M., Bertini, S., Carrer, C., and Sorrentino, F. (2015). Arsenic, cadmium, lead and mercury in biota from Venice lagoon: from sources to human exposure. *Procedia Environ Sci Eng Manage*, 2:177–183. https://www.researchgate.net/publication/319944607_Arsenic_cadmium_lead_and_mercury_in_biota_from_Venice_Lagoon_From_sources_to_human_exposure.
- Bonanno, G. and Orlando-Bonaca, M. (2017). Trace elements in Mediterranean seagrasses: Accumulation, tolerance and biomonitoring. A review. *Marine Pollution Bulletin*, 125(1):8–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.078>.
- Bond, A., Reust, V., Hudson, H., Arnup, K., Hanna, P., and Strother, S. (1988). The effects of temperature, salinity and seagrass species on the uptake of lead (II) from seawater by excised leaves. *Marine chemistry*, 24(3-4):253–260. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90035-7).
- Bool, L., Senior, C., Huggins, F., Huffman, G., and Shah, N. (1996). Toxic Substances from Coal Combustion-A Comprehensive Assessment. Technical report, Departement of Energy Washington DC assistant secretary for energy technology.

- Boutahar, L., Espinosa, F., Sempere-Valverde, J., Selfati, M., and Bazairi, M. (2021). Trace element bioaccumulation in the seagrass *Cymodocea nodosa* from a polluted coastal lagoon: Biomonitoring implications. *Marine Pollution Bulletin*, 166:112209. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112209>.
- Brady, J., Ayoko, G., Martens, W., and Goonetilleke, A. (2015). Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 187:1–14. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4563-x>.
- Brambati, A., Carbognin, L., Quaia, T., Teatini, P., and Tosi, L. (2003). The Lagoon of Venice: geological setting, evolution and land subsidence. *Episodes Journal of International Geoscience*, 26(3):264–268. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2003/v26i3/020>.
- Brito, G., de Souza, T., do N. Costa, F., Moura, C., and Korn, M. (2016). Baseline trace elements in the seagrass *Halodule wrightii* Aschers (*Cymodoceaceae*) from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1):335–342. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.044>.
- Camatti, E., Acri, F., Anelli Monti, M., Bernardi Aubry, F., Bon, M., Buosi, A., Campostrini, P., Cavararo, F., Curiel, D., Dabalà, C., Facca, C., Finotto, S., Sarà, G., Guarnieri Guarneri, I., Juhmani, A., Keppel, E., Morgantini, M., Pansera, M., and Zucchetta, M. (2021). *IT16-M Laguna di Venezia 1*, pages 531–553. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5584761>.
- Carpaneto, A., Cantù, A., Busch, H., and Gambale, G. (1997). Ion channels in the vacuoles of the seagrass *Posidonia oceanica*. *FEBS Letters*, 412(1):236–240. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(97\)00786-2](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(97)00786-2).
- Chen, J., Zang, Y., Shang, S., Yang, Z., Liang, S., Xue, S., Wang, Y., and Tang, X. (2023). Chloroplast genomic comparison provides insights into the evolution of seagrasses. *BMC Plant Biology*, 23(1):1–11. <https://doi.org/10.1186/s12870-023-04119-9>.
- Cherevko, S. and Mayrhofer, K. (2017). *On-Line Inductively Coupled Plasma Spectrometry in Electrochemistry: Basic Principles and Applications*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13292-5>.
- Cochran, J., Frignani, M., Salamanca, M., Bellucci, L., and Guerzoni, S. (1998). Lead-210 as a tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. *Marine Chemistry*, 62(1):15–29. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00017-6).
- Collavini, F., Bettiol, C., Zaggia, L., and Zonta, R. (2005). Pollutant loads from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environment International*, 31(7):939–947. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.003>.

- Contini, D., Belosi, F., Gambaro, A., Cesari, D., Stortini, A., and Bove, M. (2012). Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: an analysis of possible aerosol sources. *Journal of environmental sciences*, 24(11):1954–1965. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61027-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61027-9).
- De Jonge, M., Teuchies, J., Meire, P., Blust, R., and Bervoets, L. (2012). The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. *Water Research*, 46(7):2205–2214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.052>.
- De Lacerda, L. (1994). Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. In *Elsevier Oceanography Series*, volume 60, pages 221–241. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70013-8](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70013-8).
- den Hartog, C. (1970). The sea-grasses of the world. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570009750032533888>.
- den Hartog, C. and Kuo, J. (2006). Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation. *Marine Ecology*, 27:1–23. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0485.2006.00138.x>.
- Deng, H., Ye, Z., and Wong, M. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*, 132(1):29–40. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.030>.
- Dennison, W., Wazniak, C., Jesien, R., Phillips, K., McCollough, C., Sturgis, R., Kelsey, R., and Thomas, J. (2016). Maryland Coastal Bays 2016: Land and bay perspectives. ian.umces.edu/media-library.
- Di Martino, V. (2016). Seagrass *Cymodocea nodosa* as a trace element biomonitor: Bioaccumulation patterns and biomonitoring uses. *Journal of Geochemical Exploration*. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.010>.
- Duarte, C. (1991). Seagrass depth limits. *Aquatic Botany*, 40(4):363–377. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(91\)90081-F](https://doi.org/10.1016/0304-3770(91)90081-F).
- Duarte, C. (2002). The future of seagrass meadows. *Environmental conservation*, 29(2):192–206. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000127>.
- Duarte, C., Losada, I., Hendriks, I., Mazarrasa, I., and Marbà, N. (2013). The role of coastal plant communities for climate change mitigation and adaptation. *Nature Climate Change*, 3(11):961–968. <https://doi.org/10.1038/nclimate1970>.
- Duodu, G., Goonetilleke, A., and Godwin, A. (2016). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, 219:1077–1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008>.

- Duodu, G., Goonetilleke, A., and Godwin, A. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1):523–531.
- Enríquez, S. and Schubert, N. (2014). Direct contribution of the seagrass *Thalassia testudinum* to lime mud production. *Nature communications*, 5(1):3835. <https://doi.org/10.1038/ncomms4835>.
- Gamble, C., Glover, A., Debney, A., Bertelli, C., Green, B., Hendy, I., Lilley, R., Nuuttila, H., Potouroglou, M., Ragazzola, F., et al. (2021). Seagrass Restoration Handbook: UK and Ireland. Zoological Society of London. <https://researchportal.port.ac.uk/en/publications/seagrass-restoration-handbook-uk-and-ireland>.
- Gatto, P. and Carbognin, L. (1981). The Lagoon of Venice: natural environmental trend and man-induced modification/La Lagune de Venise: l'évolution naturelle et les modifications humaines. *Hydrological Sciences Journal*, 26(4):379–391. <https://doi.org/10.1080/02626668109490902>.
- Glish, G. and Vachet, R. (2003). The Basics of Mass Spectrometry in the Twenty-First Century. *Nature reviews. Drug discovery*, 2:140–50. <https://doi.org/10.1038/nrd1011>.
- Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., and Yang, L. (2008). Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19(3):230–241. [https://doi.org/10.1016/S1002-0705\(08\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4).
- Gopi, S., Arulkumar, A., Ganeshkumar, A., Rajaram, R., Miranda, J., and Paramasivam, S. (2020). Heavy metals accumulation in seagrasses collected from Palk Bay, South-eastern India. *Marine Pollution Bulletin*, 157:111305.
- Govers, L., Leon, P., Tjeerd, J., Jelle, E., Jan, H., Hendriks, A., Chantal, M., and Marieke, M. (2014). Seagrasses as indicators for coastal trace metal pollution: A global meta-analysis serving as a benchmark, and a Caribbean case study. *Environmental Pollution*, 195:210–217. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.028>.
- Greger, M. (2004). Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. *Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems*, pages 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07743-6_1.
- Guerzoni, S. and Raccanelli, S. (2003). La laguna ferita, uno sguardo alla diossina e agli altri inquinanti organici persistenti (POP) a Venezia. *La laguna ferita, uno sguardo alla diossina e agli altri inquinanti organici persistenti (POP) a Venezia, Cafoscarina, Venezia*, pages 11–95.

- Guilizzoni, P. (1991). The role of heavy metals and toxic amterials in the physiological ecology of submersed macrophytes. *Aquatic Botany*, 41(1-3):87–109. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(91\)90040-C](https://doi.org/10.1016/0304-3770(91)90040-C).
- Hadi, M. and Karimi, N. (2012). The role of calcium in plant's salt tolerance. *Journal of Plant Nutrition*, 35(13):2037–2054. <https://doi.org/10.1080/01904167.2012.717158>.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8):975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8).
- Han, S., Youn, J., and Jung, Y. (2011). Characterization of PM10 and PM2. 5 source profiles for resuspended road dust collected using mobile sampling methodology. *Atmospheric Environment*, 45(20):3343–3351. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.015>.
- Hemminga, M. and Duarte, C. (2000). *Seagrass ecology*. Cambridge University Press.
- Holmer, M., Duarte, C., and Marbá, N. (2005). Iron additions reduce sulfate reduction rates and improve seagrass growth on organic-enriched carbonate sediments. *Ecosystems*, 8:721–730. <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0180-6>.
- Holmer, M., Pedersen, O., Krause-Jensen, D., Olesen, B., Petersen, M., Schopmeyer, S., Koch, M., Lomstein, B., and Jensen, H. (2009). Sulfide intrusion in the tropical seagrasses *Thalassia testudinum* and *Syringodium filiforme*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85(2):319–326. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.08.015>.
- Hu, C., Yang, X., Dong, J., and Zhang, X. (2018). Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment. *Chemosphere*, 209:848–856. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.113>.
- Jarvis, K., Gray, A., Houk, R., Jarvis, I., MacLaren, J., and Williams, J. (1992). Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. <https://link.springer.com/book/9780216929128>.
- Jeong, H., Choi, J., Choi, D., Noh, J., and Ra, K. (2021). Heavy metal pollution assessment in coastal sediments and bioaccumulation on seagrass (*Enhalus acoroides*) of Palau. *Marine Pollution Bulletin*, 163:111912. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111912>.
- Juhmani, A., Vezzi, A., Wahsha, M., Buosi, A., Pascale, F., Schiavon, R., and Sfriso, A. (2020). Diversity and Dynamics of Seaweed Associated Microbial Communities Inhabiting the Lagoon of Venice. *Microorganisms*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/microorganisms8111657>.

- Kabata Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K., and Bhattacharya, P. (2006). Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning—A Review. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic hazardous substances and environmental engineering*, 41:2399–428. <https://doi.org/10.1080/10934520600873571>.
- Kassambara, A. (2023). *rstatix: Pipe-Friendly Framework for Basic Statistical Tests*. R package version 0.7.2.
- Kendall, M. (1948). Rank correlation methods.
- Kilminster, K., Forbes, V., and Holmer, M. (2014). Development of a sediment-stress functional-level indicator for the seagrass *Halophila ovalis*. *Ecological Indicators*, 36:280–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.07.026>.
- Langston, W. and Spence, S. (1995). Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, 3:407–478.
- Lee, G., Suonan, Z., Kim, S., Hwang, D., and Lee, K. (2019). Heavy metal accumulation and phytoremediation potential by transplants of the seagrass *Zostera marina* in the polluted bay systems. *Marine Pollution Bulletin*, 149:110509. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110509>.
- Les, D., Cleland, M., and Waycott, M. (1997). Phylogenetic studies in *Alismatidae*, II: evolution of marine angiosperms (seagrasses) and hydrophily. *Systematic Botany*, pages 443–463. <https://doi.org/10.2307/2419820>.
- Li, Y., Chen, F., Zhou, R., Zheng, X., Pan, K., Qiu, G., Wu, Z., Chen, S., and Wang, D. (2023). A review of metal contamination in seagrasses with an emphasis on metal kinetics and detoxification. *Journal of Hazardous Materials*, 454:131500. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131500>.
- Llagostera, I., Pérez, M., and Romero, J. (2011). Trace metal content in the seagrass *Cymodocea nodosa*: Differential accumulation in plant organs. *Aquatic Botany*, 95(2):124–128. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2011.04.005>.
- Long, E., Macdonald, D., Smith, S., and Calder, F. (1995). Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentration in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, 19:81–97. <https://doi.org/10.1007/10.1007/BF02472006>.
- Lucchini, F., Frignani, M., Sammartino, I., Dinelli, E., and Bellucci, L. (2001). Composition of Venice Lagoon sediments: Distribution, sources, settings and recent evolution. *GeoActa*, 1:1–14. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00040-2](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00040-2).

- Lucchini, F., Frignani, M., Sammartino, I., Dinelli, E., and Bellucci, L. (2002). Composition of Venice Lagoon sediments: distribution, sources, settings and recent evolution. *GeoActa*, 1:1–14. https://www.researchgate.net/publication/231520563_Composition_of_Venice_Lagoon_sediments_Distribution_sources_settings_and_recent_evolution.
- Luoping, Z., Xin, Y., Huan, F., Youhai, J., Tong, O., Xingtian, Y., Rongyuan, L., Chengtie, G., and Weiqi, C. (2007). Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7):974–982. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.02.010>.
- Lyngby, J. and Brix, H. (1982). Seasonal and environmental variation in cadmium, copper, lead and zinc concentrations in eelgrass (*Zostera marina* L.) in the Limfjor, Denmark. *Aquatic Botany*, 14:59–74. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(82\)90086-9](https://doi.org/10.1016/0304-3770(82)90086-9).
- Maher, W., Foster, S., Taylor, A., Krikowa, F., Duncan, E., and Chariton, A. (2011). Arsenic distribution and species in two *Zostera capricorni* seagrass ecosystems, New South Wales, Australia. *Environmental Chemistry*, 8(1):9–18. <https://doi.org/10.1071/EN10087>.
- Malea, P. and Haritonidis, S. (1999). *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. as a bioindicator of metals in Thermaikos Gulf, Greece, during monthly samplings. <https://doi.org/10.1515/BOT.1999.048>.
- Malea, P. and Kevrekidis, T. (2013). Trace element (Al, As, B, Ba, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, U and V) distribution and seasonality in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa*. *Science of the Total Environment*, 463:611–623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.074>.
- Malea, P., Kevrekidis, T., and Haritonidis, S. (1995). The short-term uptake of zinc and cell mortality of the seagrass *Halophila stipulacea* (Forsk.) Aschers. *Israel Journal of Plant Sciences*, 43(1):21–30. <https://doi.org/10.1080/07929978.1995.10676587>.
- Malea, P., Mylona, Z., Panteris, E., Kevrekidis, D., and Kevrekidis, P. (2021). Nickel uptake kinetics and its structural and physiological impacts in the seagrass *Halophila stipulacea*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208:111386. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111386>.
- Malik, N., Biswas, A., Qureshi, T., Borana, K., and Virha, R. (2010). Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environmental monitoring and assessment*, 160:267–276. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0693-8>.

- Marba, N. et al. (2006). Seagrass beds and coastal biogeochemistry Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation ed AWD Larkum, RJ Orth and CM Duarte. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7_6.
- Marschner, H. (2011). *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. Academic press.
- Martin, B., Middleton, J., Skrzypek, G., Kendrick, G., Cosgrove, J., and Fraser, M. (2022). Composition of Seagrass Root Associated Bacterial Communities Are Linked to Nutrients and Heavy Metal Concentrations in an Anthropogenically Influenced Estuary. *Frontiers in Marine Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.768864>.
- Masiol, M., Facca, C., Visin, F., Sfriso, A., and Pavoni, B. (2014). Interannual heavy element and nutrient concentration trends in the top sediments of Venice Lagoon (Italy). *Marine pollution bulletin*, 89(1-2):49–58. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.036>.
- Maxwell, P., Eklöf, J., van Katwijk, M., O'Brien, K., de la Torre-Castro, M., Boström, C., Bouma, T., Krause-Jensen, D., Unsworth, R., van Tussenbroek, B., et al. (2017). The fundamental role of ecological feedback mechanisms for the adaptive management of seagrass ecosystems—a review. *Biological Reviews*, 92(3):1521–1538. <https://doi.org/10.1111/brv.12294>.
- Mazzella, L., Scipione, M., Gambi, M., Fresi, E., Buia, M., Russo, G., and De Maio, R. (1986). Le praterie sommerse del Mediterraneo. *Stazione Zoologica, Napoli*: 59. https://www.researchgate.net/publication/279763940_Le_praterie_sommerse_del_Mediterraneo.
- Miller, O., Woosley, R., DiTrollo, B., and Waters, J. (2009). Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater. *Oceanography*, 22(4):72–85. <https://www.jstor.org/stable/24861025>.
- Moir, C. (2002). *Uptake and Homeostasis of Heavy Metals by Seagrass Species in the Gulf of Carpentaria, Australia*. Charles Darwin University (Australia). <https://doi.org/10.25913/5e7c04823156e>.
- Morabito, E., Gregoris, E., Belosi, F., Contini, D., Cesari, D., and Gambaro, A. (2020). Multi-year concentrations, health risk, and source identification, of air toxics in the Venice Lagoon. *Frontiers in Environmental Science*, 8:107. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00107>.
- Mountouris, A., Voutsas, E., and Tassios, D. (2002). Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*, 44(10):1136–1141. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00168-6).
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2:108–118.

- Nagajyoti, P., Lee, K., and Sreekanth, T. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8:199–216. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-010-0297-8>.
- Natalie, J. and Cliff, I. (2005). Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta*, 540:269–277. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.065>.
- Nejrup, L. and Pedersen, M. (2008). Effects of salinity and water temperature on the ecological performance of *Zostera marina*. *Aquatic Botany*, 88(3):239–246. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2007.10.006>.
- Officer, E. W. A. and Huntley, R. (1998). Report on revisions to 5th edition AP-42 Section 1.3 Fuel Oil Combustion.
- Orth, R., Dennison, W., Lefcheck, J., Gurbisz, C., Hannam, M., Keisman, J., Landry, J., Moore, K., Murphy, R., Patrick, C., Testa, J., Weller, D., and Wilcox, D. (2017). Submersed Aquatic Vegetation in Chesapeake Bay: Sentinel Species in a Changing World. *BioScience*, 67(8):698–712. <https://doi.org/10.1093/biosci/bix058>.
- Pasqua, G., Abbate, G., Forni, C., and Acosta, A. (2011). *Botanica generale e diversità vegetale*. Piccin.
- Pereira, E., Neto, J., Smith, B., and McAllister, J. (2008). The Contribution of Heavy Metal Pollution Derived from Highway Runoff to Guanabara Bay Sediments—Rio de Janeiro/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79:739–50. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652007000400013>.
- PerkinElmer (2015). NexION 350 ICP-MS Brochure. Brochure. <https://www.perkinelmer.com/it/>.
- Pourret, O., Bollinger, J., and Hursthouse, A. (2021). Heavy metal: a misused term? *Acta Geochimica*, 40:466–471. <https://doi.org/10.1007/s11631-021-00468-0>.
- R Core Team (2022). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Ralph, P. and Burchett, M. (1998). Photosynthetic response of *Halophila ovalis* to heavy metal stress. *Environmental Pollution*, 103(1):91–101. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00121-3).
- Ravera, O. (2000). The Lagoon of Venice: the result of both natural factors and human influence. *Journal of Limnology*, 59(1):19–30. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2000.19>.

- Richir, J. and Sylvie, G. (2014). A reassessment of the use of *Posidonia oceanica* and *Mytilus galloprovincialis* to biomonitor the coastal pollution in trace elements: New tools and tips. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.030>.
- Roberts, D., Johnston, E., and Poore, A. (2008). Contamination of marine biogenic habitats and effects upon associated epifauna. *Marine pollution bulletin*, 56:1057–65. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.03.003>.
- Rodríguez-Prieto, C., Ballesteros, E., Boisset, F., and Alfonso-Carrillo, J. (2015). *Alghe e fanerogame marine del Mediterraneo occidentale*.
- Rudnick, R. and Gao, S. (2014). 4.1 - Composition of the Continental Crust. In Holland, H. D. and Turekian, K. K., editors, *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, pages 1–51. Elsevier, Oxford, second edition edition. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>.
- Salati, S. and Moore, F. (2010). Assessment of heavy metal concentration in the Koshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 164:677–689. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0920-y>.
- Schlacher-Hoenlinger, M. and Schlacher, T. (1998). Differential accumulation patterns of heavy metals among the dominant macrophytes of a Mediterranean seagrass meadow. *Chemosphere*, 37(8):1511–1519. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00146-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00146-5).
- Sfriso, A., Buosi, A., Tomio, Y., Juhmani, A., Chiesa, S., Greco, M., Gazzola, C., Mistri, M., Munari, C., and Sfriso, A. (2020). Sediment carbon variations in the Venice lagoon and other transitional water systems of the northern Adriatic sea. *Water*, 12(12):3430. <https://doi.org/10.3390/w12123430>.
- Sfriso, A., Buosi, A., Tomio, Y., Juhmani, A., Mistri, M., Munari, C., and Sfriso, A. (2021). Trends of Nitrogen and Phosphorus in Surface Sediments of the Lagoons of the Northern Adriatic Sea. *Water*, 13(20). <https://doi.org/10.3390/w13202914>.
- Sfriso, A. et al. (2010). *Chlorophyta multicellulari e fanerogame acquatiche. Ambienti di transizione italiani e litorali adiacenti*. Odoya srl,.
- Sfriso, A. and Facca, C. (2007). Distribution and production of macrophytes and phytoplankton in the lagoon of Venice: comparison of actual and past situation. In Viaroli, P., Lasserre, P., and Campostrini, P., editors, *Lagoons and Coastal Wetlands in the Global Change Context: Impacts and Management Issues*, pages 71–85, Dordrecht. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6008-3_7.
- Sfriso, A. and La Rocca, B. (2005). Aggiornamento sulle macroalghe presenti lungo i litorali e sui bassofondali della Laguna di Venezia. *Lavori Soc. Ven. Sc. Nat.*, 30:45–56. <https://hdl.handle.net/10278/14751>.

- Short, F. (2003). *World Atlas of Seagrasses*. University of California Press.
- Short, F., Polidoro, B., Livingstone, S., Carpenter, K., Bandeira, S., Bujang, J., Calumpo, H., Carruthers, T., Coles, R., Dennison, W., et al. (2011). Extinction risk assessment of the world's seagrass species. *Biological Conservation*, 144(7):1961–1971. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2011.04.010>.
- Smith, M. R. (2017). Ternary: An r package for creating ternary plots. *Comprehensive R Archive Network*. [10.5281/zenodo.1068996](https://doi.org/10.5281/zenodo.1068996).
- Solís, C., Isaac-Olivé, K., Martínez, A., Lavoisier, E., and Ruiz, Z. (2008). Trace metals in the seagrass *Thalassia testudinum* from the Mexican Caribbean coast. *X-Ray Spectrometry*, 37:103–106. <https://doi.org/10.1002/XRS.1028>.
- Sommerfeld, A. (1964). Chapter V - The Theory of Diffraction. In Sommerfeld, A., editor, *Optics*, pages 179–272. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395500-5.50010-3>.
- Taba, P., La Nafie, N., Noor, A., and Muzakkar, M. (2019). Iron, manganese and copper metals in seagrass ecology in Donggala District, Indonesia. *Asian Journal of Applied Sciences*, 13(1):1–7.
- Tagliapietra, D., Sigovini, M., and Volpi Ghirardini, A. (2009). A review of terms and definitions to categorise estuaries, lagoons and associated environments. *Marine and Freshwater Research*, 60:497–509. <https://doi.org/10.1071/MF08088>.
- Talarico, L. (2006). Marine algae and heavy metal pollution: current status and future perspectives. *New Topics in Environmental Research*, page 1.
- Tarek, G. and Hanaa, S. (2015). Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. *Ecological Indicators*, 48:244–251. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.013>.
- Todo, K. and Sato, K. (2002). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Environmental Research Quarterly*, pages 66–106.
- Tognin, D., Finotello, A., D'Alpaos, A., Viero, D., Pivato, M., Mel, R., Defina, A., Bertuzzo, E., Marani, M., and Carniello, L. (2022). Loss of geomorphic diversity in shallow tidal embayments promoted by storm-surge barriers. *Science advances*, 8(13):eabm8446. <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abm8446>.
- Touchette, B. (2007). Seagrass-salinity interactions: physiological mechanisms used by submersed marine angiosperms for a life at sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 350(1-2):194–215. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2007.05.037>.

- Trento, A. and Alvarez, A. (2006). Un Modelo Numérico Para El Transporte De Sedimentos Finos Y Cromo En El Rio Salado. *Mecánica Computacional*, pages 1413–1424. <http://venus.ceride.gov.ar/ojs/index.php/mc/article/view/561>.
- van Kats, N., Dieperink, C., van Rijswijk, M., and de Senerpont Domis, L. (2022). Towards a Good Ecological Status? The Prospects for the Third Implementation Cycle of the EU Water Framework Directive in The Netherlands. *Water*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/w14030486>.
- Visentin, D. (2013). Metalli pesanti e particellato: un nuovo approccio alla stima dei carichi di tali inquinanti nella laguna di Venezia. <http://hdl.handle.net/10579/4666>.
- Vonk, J., Smulders, F., Christianen, M., and Govers, L. (2018). Seagrass leaf element content: A global overview. *Marine Pollution Bulletin*, 134:123–133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.066>.
- Wahbeh, M. (1984). Levels of zinc, manganese, magnesium, iron and cadmium in three species of seagrass from Aqaba (Jordan). *Aquatic Botany*, 20(1-2):179–183. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(84\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0304-3770(84)90034-2).
- Waycott, M., Duarte, C., Carruthers, T., Orth, R., Dennison, W., Olyarnik, S., Calladine, A., Fourqurean, J., Heck Jr, K., Hughes, A., et al. (2009). Accelerating loss of seagrasses across the globe threatens coastal ecosystems. *Proceedings of the national academy of sciences*, 106(30):12377–12381. <https://doi.org/10.1073/pnas.0905620106>.
- Wei, T. and Simko, V. (2021). *R package 'corrplot': Visualization of a Correlation Matrix*. (Version 0.92).
- Weis, J. and Weis, P. (2004). Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30(5):685–700. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.002>.
- Wentworth, C. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of geology*, 30(5):377–392.
- Wickham, H., Hester, J., Chang, W., and Bryan, J. (2022). *devtools: Tools to Make Developing R Packages Easier*. R package version 2.4.5.
- Winn, P., Lynch, J., and Woods, G. (2020). Out of the ashes II - NSW water pollution and our aging coal-fired power stations. <https://www.hcec.org.au/out-of-the-ashes-ii>.
- Zaldívar, J., Viaroli, P., Newton, A., De Wit, R., Ibañez, C., Reizopoulou, S., Somma, F., Razinkovas, A., Basset, A., Holmer, M., et al. (2008). Eutrophication in transitional waters: an overview. *Transitional Waters Monographs*, 2(1):1–78. <https://doi.org/10.1285/i18252273v2n1p1>.

- Zhang, H. and Shan, B. (2008). Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze–Huaihe region, China. *Science of The Total Environment*, 399(1):113–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.036>.
- Zhao, M., Zhang, Y., Ma, W., Fu, Q., Yang, X., Li, C., Zhou, B., Yu, Q., and Chen, L. (2013). Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China’s largest port. *Atmospheric environment*, 64:277–286. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.007>.
- Zirino, A., Elwany, H., Neira, C., Maicu, F., Mendoza, G., and Levin, L. (2014). Salinity and its variability in the Lagoon of Venice, 2000–2009, *Adv. Oceanogr. Limnol.*, 5, 41–59. <https://doi.org/10.1080/19475721.2014.900113>.
- Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Bellucci, L., Pini, R., and Dominik, J. (2018). Sediment texture and metal contamination in the Venice Lagoon (Italy): a snapshot before the installation of the MOSE system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 205:131–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.007>.

Sitografia

Arpav (2020). La tipizzazione: il percorso per definire rete e monitoraggio - Agenzia Regionale Protezione Ambientale della Regione Veneto. <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acqua/acque-di-transizione/laguna-di-venezia/la-rete-di-monitoraggio/rete-stato-ambientale>.

Fritsch (2023). Variable Speed Rotor Mill PULVERISETTE 14 Classic Line. <https://www.fritsch-italy.it/preparazione-dei-campioni/panoramica/details/product/pulverisette-14-classic-line/>.

Malvern Panalytical (2023). Mastersizer 3000. https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000?msclkid=1fa429ef533718e693fe4a10580632f7&utm_source=bing&utm_medium=cpc&utm_campaign=EN%20-%20Malvern%20-%20Product%20-%20Mastersizer&utm_term=mastersizer%203000&utm_content=Mastersizer%203000.

Milestone Helping Chemistry S.r.l. (2023). Ethos Up Microwave Digestion System. <https://www.milestonesci.com/microwave-digestion-solutions/ethos-up-microwave-digestion-system/>.

PerkinElmer | For The Better (2023). NexION 5000 Multi-Quadrupole ICP Mass Spectrometer. <https://www.perkinelmer.com/it/product/final-assy-nexion-5000-n8160010>.

Potouroglou, M., Levi, W., and F., G. (2020). Unsung Heroes of our Oceans. GRID-Arendal. <https://storymaps.arcgis.com/stories/098c795b5afc4beca9ab6417b32e5bac>.

Appendici

A | Standard Reference Material

Tabella A.1: Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 1573a (<https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/nist1573a>)

<i>Mass Fraction</i> ^a [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]		<i>Mass Fraction</i> ^a [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	
Aluminum (Al)	598,4 ± 7,1	Mercury (Hg)	0,0341 ± 0,0015
Antimony (Sb)	0,0619 ± 0,0032	Nitrogen (N) (Total)	30200 ± 2300
Arsenic (As)	0,1126 ± 0,0024	Nickel (Ni)	1,582 ± 0,041
Boron (B)	33,13 ± 0,42	Phosphorus (P)	2161 ± 28
Cadmium (Cd)	1,517 ± 0,027	Potassium (K)	26760 ± 480
Calcium (Ca)	50450 ± 550	Rubidium (Rb)	14,83 ± 0,31
Chromium (Cr)	1,988 ± 0,034	Selenium (Se)	0,0543 ± 0,0020
Cobalt (Co)	0,5773 ± 0,0071	Sodium (Na)	136,1 ± 3,7
Copper (Cu)	4,70 ± 0,14	Vanadium (V)	0,835 ± 0,034
Iron (Fe)	367,5 ± 4,3	Zinc (Zn)	30,94 ± 0,55
Manganese (Mn)	246,3 ± 7,1		

^a Values are expressed as $x \pm U_{95\%}(x)$, where x is the certified value and $U_{95\%}(x)$ is the expanded uncertainty of the certified value. The true value of the analyte is believed to lie within the interval $x \pm U_{95\%}(x)$ with 95% confidence. To propagate this uncertainty, treat the certified value as a normally distributed random variable with mean x and standard deviation $\frac{U_{95\%}(x)}{2}$

Tabella A.2: Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 2702 (<https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/nist2702>)

<i>Mass Fraction</i> [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] (unless noted as %)		<i>Mass Fraction</i> [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] (unless noted as %)	
Aluminum (Al)	8,41% ± 0,22%	Nickel (Ni)	75,4 ± 1,5
Antimony (Sb)	5,60 ± 0,24	Phosphorus (P)	0,1552 % ± 0,0066 %
Arsenic (As)	45,3 ± 1,8	Potassium (K)	2,054 % ± 0,072 %
Barium (Ba)	397,4 ± 3,2	Rubidium (Rb)	127,7 ± 8,8
Cadmium (Cd)	0,817 ± 0,011	Scandium (Sc)	25,9 ± 1,1
Cerium (Ce)	123,4 ± 5,8	Sodium (Na)	0,681 % ± 0,020 %
Chromium (Cr)	352 ± 22	Strontium (Sr)	119,7 ± 3,0
Cobalt (Co)	27,76 ± 0,58	Lanthanum (La)	73,5 ± 4,2
Thorium (Th)	20,51 ± 0,96	Lead (Pb)	132,8 ± 1,1
Titanium (Ti)	0,884 % ± 0,082 %	Manganese (Mn)	1757 ± 58
Vanadium (V)	357,6 ± 9,2	Zinc (Zn)	485,3 ± 4,2

Tabella A.3: *Certified Mass Fraction Values for Elements in Soil standard 5M* (<https://portal.elementar.com/uk/soil-standard-5m.html>)

<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
7,44%	1,10%	0,43%	0,0049%

