

PROGETTO DI RICERCA

VALUTAZIONE DELLO STATO DELLA CONTAMINAZIONE DA PIOMBO ED ALTRI METALLI PESANTI NELLE AREE UMIDE DEL “PADULE DI FUCECCHIO” E “LA QUERCIOLA” DI QUARRATA (PT)

Quarto Programma Triennale per le aree protette 2004-2007.
Fondi regionali 2006.

RELAZIONE CONCLUSIVA

**PROF. CLAUDIO LEONZIO
DOTT.SSA STEFANIA ANCORA
DOTT. NICOLA BIANCHI**

**Dipartimento di Scienze Ambientali “G. Sarfatti”
Via P.A. Mattioli, 4
53100 Siena**



Università di Siena

INDICE

1) PREMESSA : BREVE ITER DEL PROGETTO E MOTIVAZIONI DELLA RICERCA	4
2) INQUADRAMENTO DELLA PROBLEMATIC	6
<i>Gli elementi in tracce</i>	6
<i>Il piombo nelle aree umide</i>	7
<i>Ingestione diretta dei pallini da parte degli uccelli</i>	10
<i>Trasformazioni chimiche del piombo metallico dai pallini da caccia</i>	11
<i>Provvedimenti: Accordi Internazionali e Legislazione Italiana</i>	12
<i>Monitoraggio della contaminazione e soluzioni per la bonifica dei siti inquinati</i>	13
5) MATERIALI E METODI	14
OR1. <i>Acquisizione del materiale di base</i>	14
OR2. <i>Determinazione dei livelli di contaminazione nei sedimenti</i>	16
OR3. <i>Determinazione dei livelli di contaminazione nella componente biotica</i>	16
<i>Schemi di Campionamento del Sedimento</i>	16
1 - <i>Campionamento sistematico (systematic grid sampling)</i>	16
2 - <i>Campionamento random</i>	17
<i>Raccolta Campioni (Sedimento Organismi)</i>	18
<i>Preparazione dei campioni</i>	21
<i>Determinazione della frequenza dei pallini</i>	21
<i>Determinazioni analitiche</i>	22
Preparazione del campione per la mineralizzazione	23
Mineralizzazione del campione	23
Determinazione Hg	24
Determinazione Cd, Pb, Ni, Cr, V	24
Determinazione Zn, Fe, Cu, Mn e Al	24
OR4. <i>Elaborazione preliminare dei risultati ottenuti</i>	24
OR5. <i>Inserimento dei dati in un Software GIS</i>	24
OR6. <i>Produzione di carte tematiche sulla distribuzione dei livelli di cadmio, piombo e mercurio nei sedimenti</i>	25
Datum	25
Superfici di analisi geostatistica	25
6) ENTE REALIZZATORE	26
7) PRODOTTI FINALI DELLA RICERCA	27
8) I "NUMERI DELLA RICERCA"	27
9) RISULTATI E DISCUSSIONI. SEDIMENTI	29

<i>Risultati delle verifiche preliminari</i>	30
<i>Risultati delle determinazioni di piombo, mercurio e cadmio effettuate nei sedimenti</i>	36
Padule di Fucecchio	36
SIC " La Querciola"	43
Confronto tra il Padule di Fucecchio e La Querciola.....	44
Sedimento e suolo Fosso Sibolla (area ricaduta del poligono di tiro)	46
<i>Risultati dei calcoli delle frequenze dei pallini di piombo nei sedimenti</i>	50
<i>Descrizione sintetica delle Carte sulla Distribuzione Spaziale dei livelli di Cadmio, Piombo e Mercurio.</i>	54
Padule di Fucecchio	54
La Querciola	56
10) RISULTATI E DISCUSSIONI. ORGANISMI	58
<i>Gambero Rosso della Louisiana (Procambarus clarkii)</i>	58
<i>Cannuccia Palustre (Phragmites australis)</i>	61
<i>Alborella (Alburnus alburnus)</i>	64
<i>Carpa (Cyprinus carpio)</i>	64
<i>Pesce gatto (Ictalurus punctatus)</i>	66
<i>Nutria (Myocastor coypus)</i>	68
11) CONCLUSIONI	69
12) BIBLIOGRAFIA	79

ALLEGATI :

Allegato 1

Carta 1 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del piombo nei sedimenti del Padule di Fucecchio.

Carta 2 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del mercurio nei sedimenti del Padule di Fucecchio.

Carta 3 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del cadmio nei sedimenti del Padule di Fucecchio.

Carta 4 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del piombo nei sedimenti de La Querciola di Quarrata.

Carta 5 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del mercurio nei sedimenti de La Querciola di Quarrata.

Carta 6 - Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del cadmio nei sedimenti de La Querciola di Quarrata.

1) PREMESSA : BREVE ITER DEL PROGETTO E MOTIVAZIONI DELLA RICERCA

Tra la fine del 2005 e gli inizi del 2006, facendo seguito a contatti intercorsi tra il gruppo di ricerca l'Unità di Ricerca "U.R. Ecofisiologia dei Metalli" del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università di Siena ed il Dipartimento Pianificazione Territoriale, Agricoltura, Turismo e Promozione della Provincia di Pistoia, con il supporto del Centro di Ricerca, Documentazione e Promozione del Padule di Fucecchio Onlus, è stata presentata in bozza una proposta di ricerca dal titolo "*Monitoraggio del piombo nell'area umida del Padule di Fucecchio*".

Il Padule di Fucecchio, come altre zone umide italiane, è interessato da una intensa attività venatoria e le problematiche inerenti i fenomeni di contaminazione da piombo di origine venatoria stanno assumendo importanza rilevante in materia di conservazione della natura.

A livello internazionale, è stato avviato un processo che, nei prossimi anni, porterà alla sostituzione dei pallini di piombo con quelli di acciaio, cromati o costruiti con altri materiali autorizzati. L'Italia, con la Legge n.66 del 6 febbraio 2006, ha aderito, infatti, all'accordo sulla conservazione degli uccelli acquatici migratori (AEWA) che prevede anche l'eliminazione dei pallini di piombo per la caccia nelle zone umide.

L'accumulo dei pallini di piombo nel sedimento può portare a fenomeni di intossicazione per ingestione in diverse specie di volatili acquatici. I processi di dissoluzione chimica (ossidazione) dei pallini nell'ambiente acquatico, inoltre, rendono biodisponibile il piombo che, entra a far parte della rete alimentare del sistema acquatico.

In questa ottica, disporre, quindi di una sorta di "fotografia" dello stato attuale della contaminazione da piombo, risulta determinante per poter verificare nel tempo l'effetto di tali provvedimenti legislativi. Inoltre, disporre ad oggi di un quadro conoscitivo completo sullo "stato di contaminazione da piombo" nei diversi comparti ambientali, costituirebbe, per l'Ente gestore lo strumento cui far riferimento per i futuri interventi pianificazione e/o gestione delle suddette aree. L'individuazione dei siti a più alta contaminazione, può risultare di estrema importanza in previsione di interventi di miglioramento ambientale (realizzazione di sottobacini e regimazione e/o conservazione delle acque, bonifiche dei siti inquinati ecc.).

La provincia di Pistoia, in data 31 marzo 2006 (prot n. 44274), ha presentato alla Regione Toscana – Settore Tutela e Valorizzazione delle Risorse Ambientali – la proposta progettuale in riferimento agli interventi in Aree Protette, per l'accesso ai finanziamenti relativi all'anno 2006.

Con Decreto Regionale n 5795 del 2 novembre 2006, la Regione Toscana – Settore Tutela e Valorizzazione delle Risorse Ambientali – ha comunicato l'esito positivo dell'istruttoria tecnica relativa alla manifestazione d'interesse per l'anno 2006 ritenendo di finanziare il progetto.

In data 12 dicembre 2006, è stata presentata alla Provincia di Pistoia (prot. n. 148150) una nuova proposta di progetto dal titolo "*Valutazione dello stato della contaminazione da piombo ed altri metalli pesanti nelle aree umide del Padule di Fucecchio e La Querciola di Quarrata (PT)*", che integra il progetto precedente aggiungendo sugli stessi campioni raccolti anche la valutazione della presenza di mercurio e cadmio.

Per la presenza di attività industriali ed agricole nelle aree limitrofe alla zona umida del Padule di Fucecchio (dati ARPAT-SIRA), anche altri metalli pesanti come cadmio, mercurio, rame, zinco, nichel e cromo possono essere rilasciati. In particolare i reflui di cartiere, concerie, setifici, colorifici e altre industrie, che possono contenere livelli considerevoli di tali elementi, se non opportunamente depurati possono andare a contaminare l'ecosistema acquatico. Ulteriori apporti potrebbero essere dovuti agli scarichi dei centri urbani di Montecatini e Monsummano, nonché all'utilizzo di pesticidi, erbicidi e fungicidi nelle aree agricole prossime al padule.

La forma inorganica del mercurio è soggetta al fenomeno di organicazione ad opera di batteri anaerobi, il cui prodotto primario è il dimetilmercurio. Le forme organiche del mercurio sono generalmente più tossiche per gli organismi acquatici rispetto alla forma inorganica, non sono strettamente legate ai sedimenti e sono rapidamente assimilate dagli organismi viventi. La catena alimentare degli organismi acquatici costituisce un importante meccanismo di concentrazione biologica del mercurio (biomagnificazione), per questo motivo gli organismi che si trovano all'apice della rete alimentare come gli uccelli acquatici e altre specie legate all'area umida del Padule di Fucecchio, possono risentire maggiormente degli effetti di questo composto.

Il cadmio è un metallo non essenziale che si ritrova in natura associato ai minerali non ferrosi, soprattutto allo zinco. E' stato infatti diffuso recentemente nell'ambiente con l'impiego dello zinco nei prodotti industriali. Allo stato attuale sembra che l'emissione antropogenica di cadmio non abbia modificato il ciclo globale di questo elemento, ma si possono creare disturbi al flusso in scala regionale o locale, in corrispondenza delle sorgenti di emissione. Una volta raggiunti gli ecosistemi acquatici mediante i fenomeni di deposizione atmosferica, il dilavamento delle zone urbane e agricole limitrofe da parte delle acque meteoriche e gli scarichi industriali, il cadmio diviene biodisponibile e tende a bioaccumularsi in varie specie di molluschi, crostacei e pesci.

La valutazione del piombo di origine venatoria e l'indagine sui livelli del mercurio e del cadmio nel Padule di Fucecchio e La Querciolo di Quarrata, aree estremamente rilevanti da un punto di vista ambientale, con la presenza di una ricca comunità ornitica, consentono di ottenere informazioni di elevata importanza per la tutela delle specie vegetali ed animali legate all'ecosistema acquatico ed in particolare per quelle che, occupando i livelli trofici più alti, potrebbero risentire maggiormente degli effetti di questi metalli.

Come indicato nell'Accordo per lo svolgimento della ricerca (art. 1), è stata presentata una "*Prima Relazione sull'andamento delle ricerche effettuate al 30 giugno 2007*" ed una "*Seconda Relazione sull'andamento delle ricerche effettuate al 31 gennaio 2008*".

Risultati parziali della ricerca sono stati, inoltre, presentati nell'ambito del *Workshop "La contaminazione da piombo nelle aree umide"*, relatori d.ssa Stefania Ancora e Dr Nicola Bianchi, tenutosi a Larciano (PT) da 15 al 16 maggio 2008, organizzato da Provincia di Pistoia, ATC n 16 Pistoia in collaborazione con Regione Toscana, Comune di Quarrata e Comune di Larciano.

Nel mese di Giugno 2009, infine, facendo seguito alla richiesta di proroga dei termini per la consegna degli elaborati finali da parte del coordinamento tecnico-scientifico, la Provincia ha concesso il *nulla osta* (prot. n. 93763) fissando i termini per la presentazione degli elaborati finali al 1 novembre 2009.

2) INQUADRAMENTO DELLA PROBLEMATICA

Gli elementi in tracce

L'alterazione dei cicli biogeochimici degli "elementi in tracce" costituisce uno dei temi ecotossicologici di maggior rilievo. Gli elementi in tracce sono presenti in natura in concentrazioni diverse a seconda della composizione geochimica dell'area a cui si aggiungono gli "input" causati dalle attività antropiche attraverso deposizione atmosferica dilavamento delle zone limitrofe urbane, agricole e industriali da parte delle acque meteoriche, scarichi civili non depurati ecc.

Con il termine "elemento in traccia" si identifica un elemento che compare in concentrazioni bassissime nei sistemi biologici, ma che esercita un effetto positivo o negativo sui medesimi; altri termini per definire elementi presenti in tracce sono: "metalli in tracce", "micronutrienti" o "microelementi" (Forstner e Wittmann, 1983).

Da un punto di vista chimico, tra gli "elementi in tracce" vengono inseriti sia i "metalli pesanti", cioè quegli elementi che hanno una densità maggiore di 5 g/cm^3 , ma anche ma anche elementi che hanno densità minori (detti "metalli leggeri"), come Al ed i "metalloidi" (As e Se) che per la loro tossicità rivestono comunque un ruolo ecotossicologico importante. Gli elementi in tracce possono qualitativamente essere distinti in essenziali e non essenziali; gli essenziali sono tutti quegli elementi la cui concentrazione tissutale non varia in ampi intervalli, la cui assenza o scarsità determina dei danni, recuperabili dalla loro reintroduzione nel tessuto. Sodio, potassio, calcio, manganese, rame, nichel, cromo, cobalto, sono coinvolti in molteplici funzioni biologiche come costituenti indispensabili di molti enzimi. Esistono dei valori di concentrazione intracellulare ottimali, al di sotto o al di sopra delle quali, l'organismo entra in sofferenza.

Elementi come il mercurio, il cadmio, e il piombo non presentano alcuna funzione biologica e vengono quindi definiti non essenziali. Questi possono essere tollerati dall'organismo entro determinate concentrazioni, al di sopra delle quali diventano tossici (Forstner e Wittmann, 1983). La tossicità di un elemento chimico è legata alla sua speciazione chimica e alla sua biodisponibilità. Per speciazione chimica si intende come l'elemento si presenta nell'ambiente; questo può essere uno ione libero, oppure una struttura complessata associata a materiale colloidale. Per biodisponibilità invece si intende la frazione di metallo rapportata al totale presente nell'ambiente, che si rende disponibile per gli organismi, cioè che entra nella catena alimentare. In base alla struttura del composto, questo può reagire a livello biochimico, mediante un processo attivo (contro gradiente) o passivo (secondo gradiente) (Neff, 2002).

Numerosi processi chimici e biochimici sono in grado di trasformare un elemento in ioni, che invece interferiscono con le attività biologiche. Gli elementi in tracce hanno la caratteristica di presentare diversi stadi di ossidazione, così uno stesso elemento può avere diverse attività biologiche a seconda del suo stadio di ossidazione. Riassumendo quindi, un metallo in genere può essere presente sotto varie specie chimiche: non combinato: allo stato elementare o metallico insolubile, o come catione solubile; combinato con l'ossigeno e formare: ossidi ed idrossidi insolubili o anioni solubili; oppure formare composti inorganici insolubili o composti organici idrosolubili o liposolubili.

Gli organismi, durante i processi di scambio di materia ed energia con l'ambiente circostante, possono dare luogo a fenomeni di arricchimento di sostanze in tracce, sia che esse siano derivanti da fenomeni di contaminazione, sia che esse siano dei normali costituenti del sistema, dato che l'origine di questi elementi risale alle prime fasi della formazione del pianeta Terra. Sin dai primi momenti successivi alla formazione dell'universo, il "big bang", progressivamente si sono formati tutti gli elementi chimici,

compresi i metalli, la cui relativa abbondanza è in funzione del numero atomico.

Questi fenomeni di arricchimento possono essere reversibili o irreversibili, e dipendono dal tempo di contatto tra l'organismo e la sostanza. Le sostanze maggiormente accumulabili necessitano di tempi di esposizione relativamente lunghi. Organismi a "vita breve", come alghe monocellulari e batteri sono meno soggetti ai processi di arricchimento, mentre gli organismi superiori longevi, possono andare incontro a processi di bioconcentrazione, bioaccumulo e biomagnificazione.

Con bioconcentrazione si intendono quei processi con cui la sostanza entra nell'organismo attraverso la via dell'ossigeno (branchie, polmoni, pelle); con bioaccumulo si indica l'arricchimento di una sostanza, all'interno dell'organismo, attraverso qualunque via (contatto, ingestione, oltre che la respirazione); con la biomagnificazione si indica il processo per cui si osservano livelli di arricchimento crescenti passando dalla preda al predatore, questo perché la via alimentare è preponderante sulle altre ed in particolare su quella respiratoria (Bacci e Gaggi, 1998).

Una volta che i metalli pesanti sono stati assorbiti dall'organismo, vengono trasformati nella forma più adatta al trasporto e all'accumulo nei diversi organi. Gli organismi hanno evoluto tutta una serie di strategie fisiologiche e biochimiche per neutralizzare gli effetti tossici dovuti ad una presenza di contaminanti. In molti organismi operano, a livello cellulare, meccanismi di protezione che si basano sulla strategia di limitare nella cellula la presenza di ioni metallici tossici liberi. L'escrezione regolata è uno dei meccanismi utilizzati da numerosi individui proprio per tentare di abbassare le concentrazioni di sostanze assunte fino a livelli normali, in molti altri casi si osservano meccanismi di protezione differenti, come la trasformazione e l'accumulo in particolari comparti di tali sostanze, mirati a contenere gli eventuali danni dovuti ai metalli in tracce in circolo (Bryan, 1979). Quando questi sistemi di protezione (detossificazione, eliminazione, compartimentalizzazione, etc.) non sono sufficientemente efficaci si verifica l'azione tossica. I meccanismi di tossicità degli elementi in tracce sono principalmente dovuti a processi di denaturazione enzimatica, gli enzimi sono inattivati perché il contaminante si lega ai gruppi solfidrici (-SH) dell'aminoacido cisteina delle proteine. Se il gruppo -SH è localizzato nel sito attivo dell'enzima, lo ione metallico impedisce il legame enzima-substrato. Questa interferenza può avvenire anche se il gruppo -SH non è localizzato nel sito attivo, si può avere comunque un'alterazione nella struttura tridimensionale dell'enzima che anche in questo caso può impedire il legame enzima-substrato.

Il piombo nelle aree umide

Le aree umide hanno un elevato valore ecologico da attribuire non solo alla loro ricchezza in biodiversità, sono infatti divenute rare nel tempo a causa dei processi antropici di bonifica effettuati per aumentare le superfici coltivabili, per l'urbanizzazione e per l'industrializzazione.

Come già accennato, gli elementi in traccia sono presenti in natura in concentrazioni diverse a seconda della composizione geochimica dell'area. A queste si aggiungono gli "input" causati dalle varie attività antropiche attraverso fenomeni di deposizione atmosferica, dilavamento delle zone limitrofe urbane, agricole e industriali da parte delle acque meteoriche, scarichi civili non depurati ecc.

Nelle aree umide la caccia agli anatidi costituisce l'attività antropica principalmente responsabile della contaminazione da piombo (70-80%, Scheuhammer e Norris, 1996).

L'attività venatoria che viene praticata all'interno delle aree umide, infatti, oltre all'abbattimento diretto di molte specie di anatidi ed al forte disturbo per la sosta degli uccelli svernanti, provoca un accumulo di tonnellate di pallini di piombo nel sedimento.

Ogni cartuccia sparata immette nell'ambiente dai 30 ai 40 grammi di Pb e per ogni anatra abbattuta un cacciatore spara in media da 3 a 6 cartucce, e tutti i pallini che non colpiscono l'animale, cadono nell'area circostante. Infatti diversamente da quanto accade nella caccia vagante, i pallini sparati dall'appostamento fisso ricadono e si accumulano su superfici limitate dove possono quindi raggiungere densità elevatissime.

Secondo stime recenti, nei Paesi dell'Unione Europea, ogni anno vengono accumulate nelle zone umide da 2400 a 3000 t di piombo, di cui 148 t in Italia (Guitart e Mateo, 2006) e, più in generale, si è stimato sino a 25.000 t di pallini di piombo, pari a circa 700 milioni di cartucce, disperse nell'ambiente ogni anno su tutto il territorio italiano, a seguito dell'attività venatoria (Consiglio, 1990).

Sebbene in circostanze di movimentazione meccanica, come la coltivazione del suolo, o di acidità del suolo/sedimento ($\text{pH} < 6$) i tempi di trasformazione e disintegrazione del pallino possono essere più brevi (Scheuhammer e Norris, 1996), la totale disintegrazione del pallino avviene in un intervallo di tempo che va da 30 a 300 anni (Jørgensen e Willems, 1987).

La ricaduta su superfici limitate di quantità elevate di pallini, con lunghi tempi di persistenza nell'ambiente, porta ad un accumulo degli stessi nei sedimenti che raggiunge frequenze dell'ordine di alcuni milioni per ettaro (vedi Tabella 1).

Nella Tabella 1 sono riportati gli intervalli di frequenza di pallini di piombo misurati in varie zone umide, dove è praticata la caccia, di Australia, Europa e Nord America.

Tabella 1 – Densità di pallini di piombo per ettaro in aree umide di differenti Paesi riportati in letteratura

Riferimento	Nazione e/o Area	Anno	Profondità (cm)	n pallini/ha
Bellrose, 1959	USA California	N.D.	N.D.	8.608 - 292.000
	Canada	N.D.	N.D.	41.990 - 125.700
Fredrickson <i>et al.</i> , 1977	USA Missouri	1965	0-5	64.515 - 303.415
		1974	0-5	71.012 - 92.530
Szymczak e Adrian, 1978	USA Colorado	1974	N.D.	9.400 - 43.600
Moore e King, 1979	USA California	N.D.	N.D.	22.732 - 859.908
Peterson e Meltofte, 1979	Danimarca	N.D.	N.D.	122.000 - 1.837.000
Longcore <i>et al.</i> , 1982	USA Maine	1976-80	0-10	59.541 - 40.325
Mudge, 1984	UK	1981	0-15	<6.800 - 300.000
Fisher <i>et al.</i> , 1986	USA Texas	N.D.	N.D.	1.676.300
Smit <i>et al.</i> , 1988	Olanda	N.D.	0-15	140.000 - 435.000
Whitehead e Tschirner, 1991	Australia	1988-90	0-20	330.000
Pain, 1991	Francia Camargue	1987	N.D.	64.000 - 1.995.000
		1989	N.D.	53.000 - 852.000
Guitart <i>et al.</i> , 1994	Spagna Delta Ebro	1991-92	20	60.149 - 544.748
Rocke <i>et al.</i> , 1997	California	1986-87	0-10	15.750 - 2.299.700
Mateo <i>et al.</i> , 1997	Spagna Nord_Est	1993	0-20	0 - 2.500.000
Mateo <i>et al.</i> , 1998	Spagna centrale	1993-97	0-20	11.988 - 2.875.984
Mateo <i>et al.</i> , 2000	Spagna Parco Doñana	1997	Superficiale	54.000 (valore medio)
			0-10	125.900 (valore medio)
			Tot. 0-20	162.000
Thomas <i>et al.</i> , 2001	USA California	1997	0-10	342.999
Mateo <i>et al.</i> , 2007	Spagna Andalusia	2001-03	0-10	85.000 - 1.483.000

Sebbene le conseguenze dell'immissione di tali quantità di Pb negli ecosistemi delle aree

umide siano da tempo conosciute, l'entità del fenomeno in Italia, ad esclusione delle segnalazione di alcuni casi di uccelli intossicati, e spesso trovati morti (Del Bono, 1970; Galasso, 1976; Goffredo *et al.*, 1983; Perco *et al.*, 1983; Di Modugno *et al.*, 1994; Tirelli e Tinarelli, 1996, Tirelli *et al.*, 1996; Ancora *et al.*, 2008; Arcangeli *et al.*, 2007), è stata raramente indagata sia in termini di concentrazioni di piombo nel sedimento e sia in termini di frequenza dei pallini, presenti nei sedimenti.

Le informazioni disponibili sulla densità dei pallini nelle aree umide in Italia, possono essere definite, per il momento, aneddotiche e frammentarie. Gli unici dati disponibili sulla frequenza di pallini in alcune aree umide italiane sono quelli riportati nella Tabella 2. E' tuttavia possibile affermare che il problema nel nostro Paese è grave, sottostimato e ignorato.

Tabella 2 – Presenza di pallini di piombo in alcune zone umide italiane. Nelle località in cui sono state esaminate più zone campione sono riportati i valori minimo e massimo di densità per m² (Tinarelli e Tirelli, 1999).

Località	Anno	Densità pallini (n / m ²)	Densità pallini (n / ha)
Saline Margherita di Savoia (FG)	1993	63 – 127	630.000 – 1.270.000
Stagni contigui Saline di Cervia (RA)	1995	47 – 71	470.000 – 710.000
Valli di Comacchio (RA,FE)	1995	4 – 43	40.000 – 430.000
Laguna di Marano (UD)	1994	42	420.000
Laguna di Orbetello (GR)	1994	32	320.000
Palude Diaccia Boltrona (GR)	1994	8 – 20	80.000 – 200.000
Delta del Po (RO,FE)	1995	0 – 20	0 – 200.000
Valli Bertuzzi (FE)	1995	0 – 19	0 – 190.000
Laguna di Grado (GO)	1994	0	0

La presenza di tali quantità di pallini nel sedimento ha come conseguenza una forte contaminazione da piombo nelle aree umide che si esplica secondo due modalità principali:

- l'intossicazione da piombo (saturnismo) negli uccelli per l'ingestione diretta dei pallini
- una contaminazione generalizzata per tutti gli organismi animali e vegetali presenti nell'area attraverso la degradazione e disintegrazione dei pallini con la cessione di sali di piombo nel sedimento e nelle acque e quindi una maggiore biodisponibilità che determina il suo ingresso in tutta la rete trofica.

Ingestione diretta dei pallini da parte degli uccelli

Il fenomeno dell'intossicazione da piombo, per quanto riguarda gli uccelli, è stato messo in relazione alla presenza di pallini da caccia già dalla fine del 1800 (Grinell, 1894).

Alcune specie di uccelli acquatici come i fenicotteri, i cigni e le anatre possono ingerire i pallini di piombo accumulati nel sedimento che presentano dimensioni e consistenza simili ai piccoli frammenti di roccia che utilizzano normalmente (*grit*) per facilitare la triturazione dell'alimento all'interno dello stomaco muscolare.

Gli uccelli acquatici (in particolare gli Anseriformi e i Caradriformi) per le loro abitudini alimentari sono i più colpiti da avvelenamento da piombo perché si alimentano di norma setacciando il sedimento sul fondo degli specchi d'acqua o dei pantani. Nelle aree dove viene esercitata la caccia da appostamento fisso agli anatidi, le probabilità di incorrere nell'ingestione di pallini di piombo sono, infatti, molto elevate.

L'ingestione diretta di pallini di piombo derivanti dall'attività venatoria, negli uccelli acquatici viene chiamata "intossicazione primaria", ed è stata segnalata già a partire dalla seconda metà dell'ottocento (Grinell, 1894; Hough, 1894; Bellrose, 1959, Scheuhammer e Norris, 1996). Se il numero di pallini ingeriti è elevato si ha una intossicazione acuta che porta alla morte dell'individuo in pochi giorni; in relazione a questo fenomeno ogni anno muoiono nel mondo diversi milioni di uccelli acquatici (Scheuhammer e Norris 1996). Altri milioni di uccelli acquatici muoiono in seguito all'esposizione a dosi più basse di piombo per ingestione più contenute di pallini ripetute per lunghi periodi di tempo che danno luogo ad intossicazione cronica. L'ingestione di 10 o più pallini provoca l'intossicazione acuta che porta rapidamente alla morte dell'individuo. L'assunzione di dosi subletali di piombo, invece, porta a disfunzioni fisiologiche e comportamentali, provoca, infatti, astenia, anemia, nefropatia, diminuzione della massa muscolare, osteoporosi e colpisce il sistema nervoso centrale con conseguente difficoltà nel coordinamento dei movimenti, contribuendo ad uno stato di inedia e conseguente maggior facilità a contrarre malattie e ad essere esposti alla predazione.

Negli ultimi 20 anni ricerche effettuate in diversi paesi hanno dimostrato come il piombo derivante da attività venatoria può essere trasferito dagli uccelli acquatici e non (che hanno accumulato pallini nel ventriglio o in altri organi e nel tessuto muscolare) ad uccelli predatori come ad esempio l'Aquila calva (*Haliaeetus leucocephalus*) (USFWS, 1986) generando così quella che viene chiamata "intossicazione secondaria".

L'ingestione dei pallini di piombo da parte di uccelli acquatici è stata ampiamente documentata per lo più in studi effettuati soprattutto all'estero come in Australia (Kingsford *et al.*, 1989), Inghilterra (Mudge, 1983), Canada (Kennedy e Nadeau, 1993; Scheuhammer e Norris, 1996), Francia (Pain, 1990), Spagna (Guitart *et al.*, 1994), Olanda (Lumeij e Scholten, 1989), Giappone (Honda *et al.*, 1990; Ochiai *et al.*, 1993), Stati Uniti (Sanderson e Bellrose, 1986; USFWS, 1986).

L'entità del fenomeno in Italia, ad esclusione delle segnalazione di alcuni casi di anatidi intossicati, e spesso trovati morti (Del Bono, 1970; Galasso, 1976; Goffredo *et al.*, 1983; Perco *et al.*, 1983; Di Modugno *et al.*, 1994; Tirelli e Tinarelli, 1996, Tirelli *et al.*, 1996; Arcangeli *et al.*, 2007; Ancora *et al.*, 2008), è stata raramente indagata sia in termini di concentrazioni di piombo nel sedimento e sia in termini di frequenza dei pallini, presenti nei sedimenti.

Trasformazioni chimiche del piombo metallico dai pallini da caccia

Sebbene vengano spesso impropriamente considerati inerti, una volta dispersi nell'ambiente i pallini di piombo vanno incontro a lente trasformazioni. La totale disintegrazione dei pallini depositati nel suolo o nel sedimento avviene in un intervallo di tempo che va da 30 a 300 anni (Jørgensen e Willems, 1987).

Tutto il piombo contenuto nei pallini e nei pesi da pesca può essere ridotto in particelle più piccole e trasformato in varie specie molecolari che possono diffondersi più facilmente nell'ambiente e rendere questo elemento biodisponibile.

Esistono essenzialmente due stadi per la trasformazione del Pb elementare dei pallini

- un iniziale attacco sotto l'azione degli agenti atmosferici con la formazione di composti prodotti della corrosione ;
- una successiva interazione dei prodotti della corrosione con tutte le molecole del suolo o del sedimento, sotto le varie condizioni chimico fisiche dell'ambiente in cui si trovano.

Quando il piombo metallico in forma di pallini o piombini da pesca viene esposto all'acqua e all'aria, va incontro ad evidenti fenomeni di corrosione. Vengono infatti ricoperti da una crosta di materiale biancastro grigio o marrone (Jørgensen e Willems, 1987; Emerson, 1994) costituita da vari composti del piombo, principalmente cerrusite ($PbCO_3$), idrocerrusite ($Pb(CO_3)_2(OH)_2$) e piccole quantità di anglesite ($PbSO_4$) composti che possono essere quindi dispersi nell'ambiente (Sever, 1993).

La degradazione dei pallini di piombo accumulati nel sedimento delle aree umide dipende da vari fattori. Il pH è uno dei fattori più importanti per quanto riguarda la mobilità e la biodisponibilità del piombo (Swaine, 1986). Ad una diminuzione del pH l'incremento del Pb^{2+} in soluzione aumenta di circa 2 ordini di grandezza per ogni unità di pH. Viceversa, le rocce contenenti calcio, magnesio, ferro, o altri minerali possono alzare il pH dell'acqua e far precipitare il piombo in soluzione. Solo livelli molto contenuti possono rimanere in soluzione con un $pH > 8.0$.

Condizione aerobiche e acide in concomitanza con fattori fisici come il regime dei flussi idrici, il tipo di sedimento e la frequenza del rimescolamento (disturbo) del sedimento aumentano la degradazione dei pallini (Scheuammer e Norris, 1996). La mobilità del piombo elementare e dei composti che si hanno con la degradazione del pallino è influenzata dalla piovosità, la copertura vegetativa, l'acidità del suolo e la quantità di sostanza organica presente nel sedimento (Scheuammer e Norris, 1996).

Per Lin *et al.* (1994) l'assorbimento del piombo da parte del suolo è probabilmente sito-dipendente ed è determinato da una complessa combinazione dovuta al pH del suolo, al contenuto di materia organica, alla capacità di scambio cationico e all'intensità di liscivamento. Quindi, anche se con modalità e tempi variabili, i pallini di piombo vanno incontro a fenomeni di degradazione e disintegrazione, e il piombo, può diventare biodisponibile per tutti gli organismi animali e vegetali presenti nell'area e dunque entrare nella catena trofica. Non ci sono, comunque evidenze di biomagnificazione del piombo lungo le catene trofiche (Pain, 1995).

Provvedimenti: Accordi Internazionali e Legislazione Italiana

Le problematiche inerenti i fenomeni di contaminazione da piombo di origine venatoria stanno assumendo importanza rilevante in materia di conservazione della natura.

I primi ordinamenti volti alla protezione delle zone umide sono frutto di una serie di dibattiti a livello internazionale che hanno portato a riconoscere l'importanza di queste aree per la tutela e la conservazione delle specie selvatiche, inizialmente con particolare riferimento all'avifauna. Il traguardo più significativo raggiunto è costituito dalla Convenzione di Ramsar sulle Zone Umide di Importanza Internazionale, che troverà applicazione in Italia nel 1976 con il D.P.R. n. 448.

Anche la Comunità Europea si è impegnata nella salvaguardia della natura, in particolare con due direttive. La prima, la Direttiva n. 409 del 1979 sulla tutela degli uccelli selvatici; la seconda la Direttiva n. 43 del 1992 denominata "Habitat" che amplia le misure di protezione a tutte le specie di flora e fauna minacciate e agli habitat in sé, come elementi di conservazione della biodiversità.

Occorrerà aspettare tuttavia gli anni '90 per vedere concretamente i primi risultati di un nuovo atteggiamento nella politica dell'uso del suolo con l'applicazione concreta delle convenzioni internazionali a tutela degli habitat naturali con la legge quadro sulle Aree Protette n. 394 del 1991 e, relativamente alla protezione della fauna selvatica e al prelievo venatorio, alla legge 157 del 1992.

Tuttavia il primo trattato internazionale che fa esplicito riferimento alla messa al bando dei pallini di piombo nelle zone umide è l'Accordo sulla Conservazione degli Uccelli Acquatici Migratori dell'Africa-Eurasia (AWEA - African-Eurasian Migratory Waterbird Agreement) fatto a L'Aja il 15 agosto 1996. Esso impegna i Paesi firmatari a vietare l'uso dei pallini di piombo entro l'anno 2000.

Nel 2004, nell'ambito della "Iniziativa per un'attività venatoria sostenibile (ICD)" della Commissione Europea, la FACE (Federazione delle Associazioni Venatorie e per la Conservazione della Fauna selvatica dell'UE) e BirdLife International hanno concluso un accordo il cui articolo 9 sancisce l'impegno delle due organizzazioni a promuovere la messa al bando, il più presto possibile (comunque non oltre il 2009), dei pallini di piombo dalle zone umide.

L'Italia ha sottoscritto l'AWEA con Legge n.66 del 6 febbraio 2006, senza tuttavia apportare contestualmente modifiche alla normativa relativa ai mezzi di caccia.

Il primo (parziale) provvedimento assunto dal Governo Italiano in materia di divieto dell'uso di pallini di piombo riguarda le aree umide che ricadono all'interno di ZPS. Con Decreto del 17 Ottobre 2007 del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, recante "Criteri minimi uniformi per la definizione di misure di conservazione relative a Zone Speciali di Conservazione (ZSC) e a Zone di Protezione Speciale (ZPS)", si vieta infatti "l'utilizzo di munizionamento a pallini di piombo all'interno delle zone umide, quali laghi, stagni, paludi, acquitrini, lanche e lagune d'acqua dolce, salata, salmastra, nonché nel raggio di 150 metri dalle rive più esterne a partire dalla stagione venatoria 2008/2009".

La Regione Abruzzo si è posta all'avanguardia in Italia come la prima regione che ha

introdotto il divieto di usare pallini di piombo nella caccia agli uccelli acquatici e in aree di pregio.

La Regione Toscana ha recepito il decreto di cui sopra con Delibera della Giunta Regionale n. 454 del 16/06/2008, mantenendo inalterato il dispositivo introdotto dal Ministero.

Monitoraggio della contaminazione e soluzioni per la bonifica dei siti inquinati

1 - Monitoraggio della contaminazione da piombo di origine venatoria

Per poter programmare futuri interventi di pianificazione e/o gestione da parte degli organi preposti in relazione alla suddetta tematica, non si può prescindere dalla valutazione dello stato di contaminazione nei diversi comparti ambientali dell'area umida interessata al fenomeno di contaminazione. Le indagini devono avere come prerogativa la definizione qualitativa e quantitativa dell'eventuale contaminazione con minore approssimazione possibile.

Le metodologie d'indagine utilizzate per tali studi si basano sulla valutazione dei livelli di piombo sia nei sedimenti (principale comparto di accumulo dei pallini), sia in specie animali e vegetali appartenenti a diversi livelli trofici. La georeferenziazione dei punti di campionamento permette, inoltre, una integrazione delle informazioni ottenute utilizzando un adeguato strumento di gestione e lettura dei dati relativi al territorio ovvero il Sistema Informativo Territoriale (SIT).

Infine l'applicazione di un protocollo di monitoraggio specifico per la valutazione del piombo e degli altri elementi in tracce negli ambienti umidi, permette la verifica in tempi successivi relativamente all'efficacia delle misure adottate e/o degli interventi effettuati.

2 - Depurazione e bonifica di suoli inquinati da metalli pesanti

Le indagini di caratterizzazione di un sito costituiscono il primo di una serie di passi che, in caso di contaminazione vanno verso la bonifica e/o la messa in sicurezza del sito.

Gli approcci di disinquinamento possono essere molto costosi e si possono applicare solo a siti di potenziale valore (come le aree protette) con prospettive economiche e/o di conservazione della natura che giustificano gli sforzi da sostenere.

Una volta che si è ottenuta la caratterizzazione della contaminazione da metalli pesanti (o da altri contaminanti sia inorganici che organici) e la caratterizzazione del sedimento si può procedere con la scelta della tecnica di depurazione. Alcune tecniche hanno scarso successo quando la matrice è caratterizzata da un elevato contenuto di particelle di dimensioni microniche e sub-microniche.

Si hanno bassi rendimenti delle tecniche se il contaminante è fortemente "legato" alle particelle (elevato contenuto di sostanza organica e argille). La sostanza organica può "legare" in modo così forte IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e PCB (Policloro-bifenili) da renderne difficile persino il riconoscimento. L'approccio tecnico deve essere completamente diverso se il contaminante si è legato nel tempo alle particelle o se è presente in forma libera e massiva.

5) MATERIALI E METODI

I metodi di indagine utilizzati per la valutazione della presenza di piombo ed altri metalli pesanti vengono di seguito descritti seguendo per grandi linee quelle che sono state le diverse attività in cui si è articolata la ricerca (attività che, come descritto precedentemente, hanno permesso di raggiungere i vari Obiettivi Realizzativi prefissati).

OR1. Acquisizione del materiale di base

La raccolta di materiale di base è stata effettuata con particolare riferimento alle seguenti tipologie di materiali.

1 - Ricerca e raccolta di materiale informativo e/o descrittivo

La raccolta del materiale informativo e/o descrittivo di base è stata possibile grazie all'importante contributo del personale del Centro di Ricerca, Documentazione e Promozione del Padule di Fucecchio e del Servizio Agricoltura, Patrimonio naturale ed ittiofaunistico della Provincia di Pistoia che ha messo a disposizione oltre alla ricca documentazione specifica sul Padule.

2 - Ricerca bibliografica sui lavori più recenti inerenti la contaminazione da metalli pesanti
Data l'esperienza maturata dal gruppo di ricerca sull'argomento, gran parte della letteratura di settore è stata precedentemente acquisita quindi, la ricerca bibliografica ha riguardato un aggiornamento sui lavori più recenti inerenti la contaminazione da metalli pesanti sia nei sedimenti che nella componente biotica. Tale ricerca è stata effettuata attraverso i sistemi di ricerca on-line messi a disposizione dal Sistema Bibliotecario di Ateneo dell'Università di Siena che offre tra l'altro la possibilità di consultare le principali riviste di settore ed utilizzare database di dati bibliografici e citazionali.

3 - Raccolta di materiale cartografico (ortofotocarte e fogli 1:10000) e osservazione diretta in campo per l'individuazione dei punti di campionamento.

Per la pianificazione della ricerca, e specificatamente delle attività di campionamento, sono state reperite e consultate le cartografie di base (CTR 1:10000) disponibili sul sito della Regione Toscana. Inoltre sono state considerate le possibili condizioni meteorologiche, i livelli idrici ed il calendario venatorio. In base all'estensione dell'area da indagare sono stati stabiliti i punti di campionamento (Vedi schemi di campionamento del sedimento).

Per quanto riguarda il Padule di Fucecchio, poiché l'area oggetto di studio è caratterizzata da una elevata varietà in termini di caratteristiche idrogeologiche, di utilizzo antropico del suolo (attività produttive, attività venatoria, zone protette etc), sono stati individuati punti di campionamento in modo da comprendere e quindi caratterizzare tutte le tipologie presenti. Sono quindi state individuate le seguenti tipologie principali:

- 1 - *area aperta*: area non allagata non coperta da fragmiteto e/o sfalciata periodicamente
- 2 - *chiaro*: specchio d'acqua semi-artificiale in cui si pratica attività venatoria ad appostamento fisso
- 3 - *canale*: canali artificiali che permettono la navigazione (tipiche imbarcazioni delle aree umide) ed una migliore gestione dell'idraulica del padule
- 4 - *canneto*: area coperta da vegetazione palustre a prevalenza di cannuccia palustre (*Phragmites australis*)

5 - *beccaccinaia*: area sfalciata periodicamente dal canneto, parzialmente allagabile, in cui veniva e viene praticata principalmente la caccia al beccaccino (*Gallinago gallinago*).

La Querciola di Quarrata, invece, essendo costituita fondamentalmente da un unico chiaro è stata considerata come un' area omogenea corrispondente quindi ad una sola tipologia ovvero il chiaro .

Tabella 3 - Numero di campioni di sedimento prelevati nell'area del Padule di Fucecchio e La Querciola di Quarrata

Tipologia	Tipo Area	n, campioni
Area aperta (incluso beccaccinaia)	Area venatoria	17
Canale	Area venatoria	21
Canneto	Area venatoria	7
Chiaro	Area venatoria	38
Chiaro Querciola	Area venatoria	25
Canneto	area protetta	5
Canale	area protetta	10
Chiaro	Area protetta	10
Fosso Pescina	area protetta	1
Fosso Sibolla	Poligono di tiro	5
Suolo argine Sibolla	Poligono di tiro	8
Totale campioni sedimento		147

Tabella 4 - Numero di campioni di organismi animali e vegetali campionati nell'area del Padule di Fucecchio

Organismo	Tessuto e/o organo	Tipo Area	ncampioni
Cannuccia palustre (<i>Phragmites australis</i>)	Rizoma	Area venatoria	7
	Radice	Area venatoria	7
Cannuccia palustre (<i>Phragmites australis</i>)	Rizoma	Area Protetta Righetti	4
	Radice	Area Protetta Righetti	4
	Fusto	Area Protetta Righetti	4
	Foglia	Area Protetta Righetti	4
Gambero rosso della Louisiana (<i>Procambarus clarkii</i>)	Muscolo	Area venatoria	8
	Epatopancreas	Area venatoria	8
	Esoscheletro	Area venatoria	10
	Contenuto intestinale	Area venatoria	6
Carpa (<i>Cyprinus carpio</i>)	Rene	Area Protetta Righetti	3
	Fegato	Area Protetta Righetti	3
	Muscolo	Area Protetta Righetti	7
	Branchie	Area Protetta Righetti	11
Pesce gatto (<i>Ictalurus punctatus</i>)	Rene	Area Protetta Morette	5
	Fegato	Area Protetta Morette	5
	Muscolo	Area Protetta Morette	5
Alborella (<i>Alburnus alburnus</i>)	Carcassa	Area Protetta Morette	10
Nutria (<i>Myocastor coypus</i>)	Escrementi	Area venatoria	11
Totale campioni			122

OR2. Determinazione dei livelli di contaminazione nei sedimenti

OR3. Determinazione dei livelli di contaminazione nella componente biotica.

Per entrambe queste attività la metodologia utilizzata prevedeva le fasi di seguito elencate.

- 1 - Organizzazione logistica del campionamento.
- 2 - Campionamento e gerefenziazione
- 3 - Preparazione dei campioni (Pretrattamento a bassa e media complessità)
- 4 - Analisi dei livelli di piombo, mercurio e cadmio.

Inoltre, in particolare per quanto riguarda i sedimenti si è proceduto anche alla:

- 5 - Determinazione della frequenza dei pallini.

Mentre per quanto riguarda la componente biotica sono state prima selezionate le specie idonee e, successivamente alle fasi di campionamento è stata effettuata la:

- 6 - Dissezione per poter analizzare singoli organi o strutture.

Per quanto riguarda l'organizzazione logistica del campionamento, il gruppo di ricerca si è avvalso del supporto del personale del Centro di Documentazione del padule di Fucecchio.

Quando possibile, sono stati contattati alcuni proprietari dei chiari sia per informarli che per avere se necessario l'autorizzazione all'accesso.

Inoltre sono stati richiesti ed ottenuti, dagli uffici preposti della Provincia, i dovuti permessi di pesca per ricerca scientifica per poter prelevare alcune specie ittiche ed il gambero rosso della Louisiana.

Tutti i campionamenti, compatibilmente con le condizioni meteo-climatiche sono stati realizzati in un periodo che va dagli inizi di maggio 2007 e alla fine di ottobre 2008.

Schemi di Campionamento del Sedimento

I principali schemi di campionamento utilizzati nello studio di parametri chimico-fisici nei sedimenti sono:

- 1 - Campionamento sistematico (systematic grid sampling)
- 2 - Campionamento random (random sampling)
- 3 - Campionamento basato su "giudizi e scelte" dell'esecutore (judgmental sampling)

1 - Campionamento sistematico (systematic grid sampling)

a- Il campionamento sistematico è impostato su un pattern geometrico predefinito, rappresentato da una griglia di campionamento (sampling grid) disposta sul territorio in studio.

b- I campioni sono raccolti ad intervalli di spazio regolari in corrispondenza dei nodi della

griglia e/o al centro delle maglie della griglia stessa.

c - I parametri fondamentali da definire sono: origine e geometria della griglia (quadrata, rettangolare, triangolare, esagonale), lo "spacing" della griglia (la distanza che separa 2 nodi contigui nelle direzioni x e y), la densità di campionamento.

Questo approccio non richiede una conoscenza a monte della geochimica del territorio, è facile da implementare e fornisce campioni "non influenzati". E' uno schema di tipo statistico-probabilistico che può comportare il prelievo di un numero di campioni più elevato rispetto ad altri metodi. E' usato per il prelievo di campioni di suolo, rocce, acque e sedimenti da laghi o da bacini marini.

2 - Campionamento random

A - Simple random sampling

- 1 - Scelta e distribuzione casuale dei siti campionamento nel territorio in studio.
- 2 - Individuazione dei siti di campionamento attraverso coppie di coordinate random.
- 3 - Utilizzo di softwares che mediante appositi algoritmi localizzano i punti di campionamento nelle maglie del grid.
- 4 - Schema di campionamento di tipo statistico-probabilistico che porta al prelievo di campioni "non-influenzati".
- 5 - L'unica imposizione data da chi effettua la ricerca è il numero di campioni da disporre in modo random nell'area di studio.

B - Random grid sampling

- 1 - Come il campionamento sistematico anche quello random può essere legato ad una griglia geometrica.
- 2 - I parametri che devono essere definiti sono: origine e dimensioni della griglia, spacing della griglia (la distanza che separa 2 nodi contigui nelle direzioni x e y), numero di campioni da collocare in ogni cella.
- 3 - All'interno di ciascuna unità componente la griglia (quadrato, rettangolo, etc...) i siti di prelievo sono collocati in modo casuale (simple random sampling).

Campionamento basato su "giudizi e scelte" dell'esecutore (judgmental sampling)

- 1 - E' solitamente utilizzato in campagne di ricerche idrogeochimiche.
- 2 - Non è una procedura di campionamento statisticoprobabilistica.
- 3 - Si basa su giudizi e scelte personali.
- 4 - E' pilotato da una conoscenza preliminare (più o meno approfondita) delle caratteristiche del fenomeno in studio e/o dei lineamenti dell'area da studiare.
- 5 - Introduce un certo grado di influenza sulle misure.
- 6 - Richiede un numero più ridotto di campioni rispetto al campionamento sistematico ed a quello random.

Schemi compositi o misti

Nei casi in cui l'area di studio è eterogenea si ricorre al judgmental sampling o tecniche di campionamento miste:

- 1 - simple random sampling + judgmental sampling
- 2 - systematic grid sampling + judgmental sampling

Nel caso del Padule di Fucecchio che è composto da diverse tipologie ambientali (chiari,

canali, prati umidi, canneto) è stata utilizzata la tecnica mista "simple random sampling + judgmental sampling" in modo da non influenzare le misure e avere la possibilità di selezionare dei campioni all'interno delle diverse tipologie presenti.

Raccolta Campioni (Sedimento Organismi)

Mediante l'utilizzo di una Benna leggera di tipo Ekman – Birge con scatola in acciaio inox, veniva prelevato lo strato più superficiale del sedimento indisturbato (corrispondente indicativamente ai primi 5-10 cm).

La Benna Ekman- Birge è stata progettata principalmente per campionare su fondali a granulometria fine, liberi da vegetazione, e orizzonti misti con sabbia, pietre e detriti grossolani. Funziona però molto bene, come nel nostro caso, anche su sedimenti fangosi, marnosi o torbosi. E' costruita in acciaio inox ed ha una base larga che le conferisce stabilità. Le ganasce superiori sono incernierate e si aprono quando la benna scende, lasciando che l'acqua vi passi attraverso, facilitando così la discesa. Un messaggero fatto scendere lungo il cavo chiude la benna appena questa si appoggia sul fondo, evitando che il campione venga perduto. Il meccanismo di rilascio che tramite due molle chiude le ganasce inferiori è semplice e affidabile. Le dimensioni della scatola vanno da 15x15x15 cm a 15x15x21 cm a secondo delle necessità di prelievo, il peso: circa 5 kg. Il campione da noi prelevato ha uno spessore di 5 - 10 cm e la superficie è di circa 15x15 cm. Il contenuto della cosiddetta "bennata" viene messo in un semplice sacchetto di plastica richiudibile e portato in laboratorio.

Con l'ausilio di un GPS (Global Positioning System) portatile venivano rilevate le coordinate geografiche per la georeferenziazione del punto di campionamento.

Tutte le informazioni relative a ciascun campione venivano riportate nelle apposite SCHEDE DI CAMPIONAMENTO:

SCHEDE CAMPIONAMENTO SEDIMENTO

Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Galilei"
via P. A. Baffoni, 4 - 53100 Siena, Italia



Operatore

Sigla Campione (prog.)	Numero Chiaro	Coordinate piane UTM - Datum European 1950		DATA	ORA	NOTE
		X	Y			

Di seguito vengono riportate alcune immagini descrittive delle fasi di campionamento e delle successive fasi di laboratorio.



Nelle carte di seguito riportate sono indicati tutti i punti di prelievo del sedimento nel padule di Fucecchio (figura 1) e nella Querciola di Quarrata (figura 2).

Si specifica che, per quanto riguarda il Padule di Fucecchio, le fasi analitiche sono state poi effettuate solo su un set di campioni selezionati come precedentemente descritto in modo da comprendere nello studio tutte le tipologie individuate ovvero:

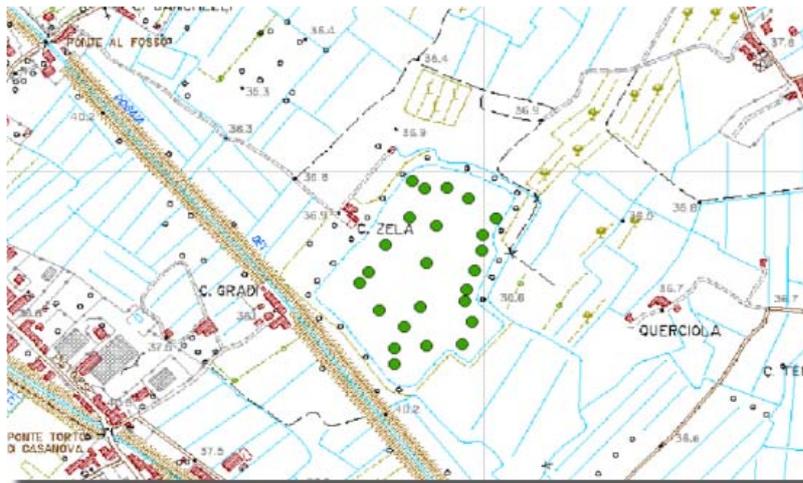
- 1 - area aperta: area non allagata non coperta da fragmiteto e/o sfalciata periodicamente
- 2 - chiaro: specchio d'acqua semi-artificiale in cui si pratica attività venatoria ad appostamento fisso
- 3 - canale: canali artificiali che permettono la navigazione (tipiche imbarcazioni delle aree umide) ed una migliore gestione dell'idraulica del padule
- 4 - canneto: area coperta da vegetazione palustre a prevalenza di cannuccia palustre (*Phragmites australis*)
- 5 - beccaccinaia: area sfalciata periodicamente dal canneto, parzialmente allagabile, in

cui veniva e viene praticata principalmente la caccia al beccaccino.

Figura 1. Punti di prelievo campioni di sedimento nell'area del Padule di Fucecchio.



Figura 2. Punti di prelievo campioni di sedimento nell'area umida "La Querciola".



I campioni di organismi animali sono stati raccolti, previa autorizzazione degli uffici preposti della Provincia, mediante l'utilizzo di un semplice retino da pesca e del bertivello. I gamberi rossi della Louisiana, infatti sono relativamente lenti nei movimenti e si ritrovano in gruppi numerosi nei pressi di chiuse o canale, mentre alcune specie ittiche, inoltre, rimanevano intrappolate nelle pozze d'acqua che durante il periodo estivo si riducevano drasticamente.

Per quanto riguarda la cannuccia utilizzando una vanga veniva prelevata la piante intera con il suo "pane di terra" per poter selezionare anche radici e rizomi .

Tutti gli organismi venivano conservati in sacchetti di plastica, siglati e trasportati in laboratorio per le successive fasi.

Preparazione dei campioni

In laboratorio, per quanto riguarda la preparazione dei campioni di sedimento, il campione veniva trasferito in un contenitore in plastica (free metal) e venivano valutate le caratteristiche macroscopiche del tipo di sedimento raccolto, se torboso o argilloso, l'abbondanza di matrice vegetale, il colore, ecc.. Per ciascun campione, si procedeva poi con la separazione della frazione vegetale macroscopica e l'omogenizzazione (Figura 3).

Figura 3. Attività di laboratorio: preparazione e conservazione del campione.



Per quanto riguarda la preparazione dei campioni di organismi animali e vegetali, i campioni venivano dissezionati conservando in appositi contenitori i singoli organi e/o tessuti.

Infine si procedeva con la liofilizzazione per eliminare il contenuto di acqua per poter fornire i risultati delle determinazioni analitiche in concentrazioni riferite al peso secco.

I campioni venivano processati immediatamente per la valutazione della frequenza di pallini di origine venatoria e venivano poi conservati per le successive determinazioni analitiche dei metalli pesanti.

Determinazione della frequenza dei pallini

Per la determinazione della frequenza dei pallini nel sedimento, dopo l'omogenizzazione del campione, si procedeva con la setacciatura in umido (flusso di acqua) mediante l'utilizzo di due setacci in acciaio inox con maglia di 2 mm e 1 mm rispettivamente. Date le dimensioni medie dei pallini, per la caccia agli anatidi, non ha senso utilizzare setacci con fori di diametro inferiore ad 1 mm. Sul residuo all'interno dei setacci, composto principalmente da piccoli frammenti di roccia e materiale vegetale vario, vengono individuati, eventuali pallini da caccia presenti. A questo punto si procede alla conta dei pallini rimasti intrappolati nei setacci. Per assicurarci che si tratti di pallini di Pb, e non di frammenti di roccia, ne testiamo la resistenza alla compressione effettuata con un paio di pinze.

Figura 4. Attività di laboratorio: vagliatura del campione e conta dei pallini.

Per il calcolo della densità dei pallini, bisogna considerare che la superficie di sedimento raccolta con la benna è di 15x15 cm ovvero 225 cm². Mediante una proporzione, in base al numero di pallini di piombo contati in ogni campione setacciato, si risale al numero di pallini di piombo presenti in un ettaro di sedimento. In alcuni studi la densità è espressa dal numero di pallini per metro quadrato. Questa metodica, ovvero il calcolo della densità dei pallini, è stata indicata tra le più significative per la valutazione del livello di contaminazione da piombo nelle zone umide anche da Tirelli e Tinarelli (1997) ed è stata ampiamente adottata in numerosi studi in tutto il mondo.

Determinazioni analitiche

Prima di procedere con le determinazioni analitiche su ciascun campione di sedimento, è stato ritenuto opportuno effettuare alcune verifiche preliminari di tipo metodologico.

In particolare, è stato effettuato uno screening con un primo metodo di mineralizzazione (*Metodo 1.*) che ha permesso di identificare qualitativamente i differenti elementi presenti nella matrice indagata i quali sono stati, successivamente, determinati con l'analisi quantitativa vera e propria effettuata su campione sottoposto ad un secondo metodo di mineralizzazione (*Metodo 2.*).

Inoltre, è stato verificato se, ad una eventuale variabilità nella granulometria del campione corrispondessero anche delle variazioni nei livelli degli elementi in tracce e, di conseguenza fosse necessario procedere con le determinazioni analitiche per singola frazione granulometrica costituente il campione.

Per le suddette procedure metodologiche preliminari sono stati selezionati campioni di sedimento prelevati in zone differenti per tipologia e presumibilmente per impatto da metalli pesanti (Tabella 2):

Tabella 2. Tipologia di chiaro

ID Campione	Descrizione della tipologia
CH6-5;	Chiaro con regolare attività venatoria
CH1-5	Chiaro con attività venatoria praticata solo da 1 anno
CH42-1	Chiaro Area protetta Righetti
CH40-5	Canneto Area protetta Righetti

Le procedure applicate sono di seguito descritte.

Preparazione del campione per la mineralizzazione

In questa fase i campioni di sedimento sono stati omogenizzati e trasferiti in stufa a 35°C fino al completo essiccamento. In seguito, veniva rimosso il materiale più grossolano (piccole pietre, plastica, materiale vegetale, ecc...) e si procedeva con la setacciatura a varie frazioni granulometriche (<500 µm, <250 µm, <65 µm).

Mineralizzazione del campione

1 - Metodo EPA 3050B (modificato per bomba al teflon)

Aliquote di circa 0,1 g di campioni di suolo essiccato e setacciato vengono poste all'interno di contenitori in teflon. In seguito si aggiungono 2 ml di acido nitrico (HNO₃) ed 1ml di perossido di idrogeno (H₂O₂) per la mineralizzazione, i contenitori vengono poi caricati in appositi blocchi di acciaio con chiusura a pressione ad una temperatura di 160 °C per 12 ore.

2 - Metodo XI.1 Metodo ufficiale legislazione italiana (D.M. 13/09/1999 n°248 del 21-10-1999) (modificato per bomba al teflon)

Il metodo si basa sulla solubilizzazione dei metalli pesanti in soluzione nitro-cloridrica a caldo. Il campione di sedimento, pretrattato con perossido di idrogeno, è mineralizzato con acqua regia. Aliquote di circa 0,1 g di campioni di sedimento essiccato e setacciato, vengono poste all'interno di contenitori in teflon. Si aggiungono 0,3 ml di perossido di idrogeno e si lascia riposare per 20min. In seguito si aggiungono 0,9 ml di acido cloridrico (HCl) e 0,3ml di acido nitrico (HNO₃) per la mineralizzazione, i contenitori vengono poi caricati in appositi blocchi di acciaio con chiusura a pressione ad una temperatura di 160 °C per 12 ore. Sulle soluzioni ottenute, trasferite in provette di plastica e portate ad un volume di 10 si effettuavano le determinazioni mediante spettrometria atomica relative ai seguenti elementi Al, Cd, Cr, Fe, Sb, V, Hg, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

In ogni serie di analisi veniva inserita una prova in bianco (blank) per poter verificare la purezza dei reagenti e sei prove di Materiali di Standard di Riferimento per verificare il grado di accuratezza delle analisi.

Per il calcolo delle concentrazioni dei metalli è stato utilizzato il metodo delle aggiunte interne: ad uguali aliquote dello stesso campione venivano aggiunte quantità crescenti di una soluzione contenente i metalli da analizzare in concentrazioni note.

Determinazione Hg

Il mercurio è stato determinato mediante la tecnica del vapore freddo (CVAAS) previa riduzione in NaBH_4 utilizzando lo spettrometro di assorbimento atomico (Perkin Elmer mod. FIMS 400). Questo è dotato di un sistema di trasporto ed iniezione automatica del campione in un flusso continuo di sostanza veicolante (F.I.M.S., flow injection mercury system).

Determinazione Cd, Pb, Ni, Cr, V

Cd, Pb, Ni, Cr, V sono stati determinati utilizzando uno spettrometro di assorbimento atomico (Perkin-Elmer mod. THGA Analyst 700) con fornello di grafite e correttore di fondo che utilizza l'effetto Zeeman per cui le linee spettrali emesse o assorbite da un atomo vengono separate mediante un campo magnetico in tre o più componenti più polarizzate.

Determinazione Zn, Fe, Cu, Mn e Al

Zn, Fe, Cu e Mn, Al sono stati determinati attraverso spettrometria di emissione con lo spettrometro di emissione al plasma (Perkin Elmer ICP-Optima 5300 DV). Nel plasma ad accoppiamento induttivo, la soluzione viene aspirata e vaporizzata sul plasma di argon. Dagli atomi di argon eccitati gli elettroni vengono staccati e accelerati da un campo magnetico innescando collisioni a catena che portano alla dissociazione di tutti gli elementi in atomi (atomizzazione) ed alla loro ionizzazione con emissione di energie specifiche per ogni elemento. E' possibile la misurazione simultanea della concentrazione di più elementi.

OR4. Elaborazione preliminare dei risultati ottenuti

OR5. Inserimento dei dati in un Software GIS

Per quanto riguarda queste attività e quelle relative alla determinazione delle frequenze dei pallini sono state seguite le fasi di seguito descritte

- Organizzazione dei dati in fogli elettronici
- Elaborazione grafica e statistica descrittiva (grafici con valore medio e deviazione standard su barra di errore)
- Elaborazione statistica inferenziale. (Statistica non parametrica: Test U di Mann Whitney, analisi della varianza di Kruskal Wallis e correlazione per ranghi di Spearman)
- Individuazione delle tipologie di informazione: geometriche, topologiche e informative
- Strutturazione del database relazionale ed inserimento dei dati prodotti.

OR6. Produzione di carte tematiche sulla distribuzione dei livelli di cadmio, piombo e mercurio nei sedimenti.

- Scelta dell'algoritmo per la creazione delle carte tematiche.
- produzione delle carte sulla distribuzione del piombo nell'area di studio.

Le elaborazioni statistiche sono state effettuate mediante i software Statistica 7 (StatSoft Inc.) e Graph Pad Prism 5 (1992-2004 Software. Inc).

Le elaborazioni cartografiche sono state realizzate mediante il software dedicato ArcGis versione 9.0 (ESRI) (Tipo licenza: ArcInfo. 1999-2004 ESRI Inc.)

Di seguito sono riportati i dati relativi al datum utilizzato per le rappresentazioni cartografiche:

Datum

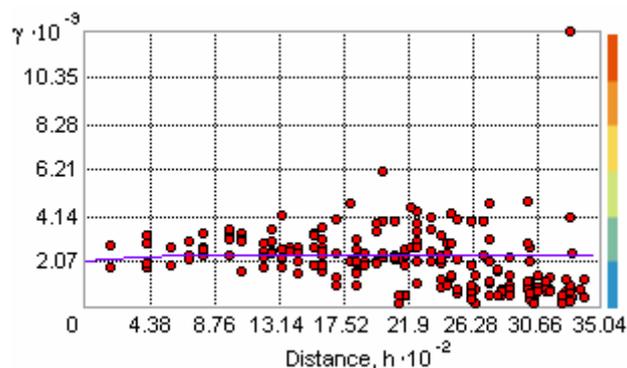
Projected Coordinate System: Transverse Mercator
Projection: Transverse_Mercator
Linear Unit: Meter

Geographic Coordinate System: Rome 1940
Datum: D_Rome 1940
Prime Meridian: Greenwich
Angular Unit: Degree

Superfici di analisi geostatistica

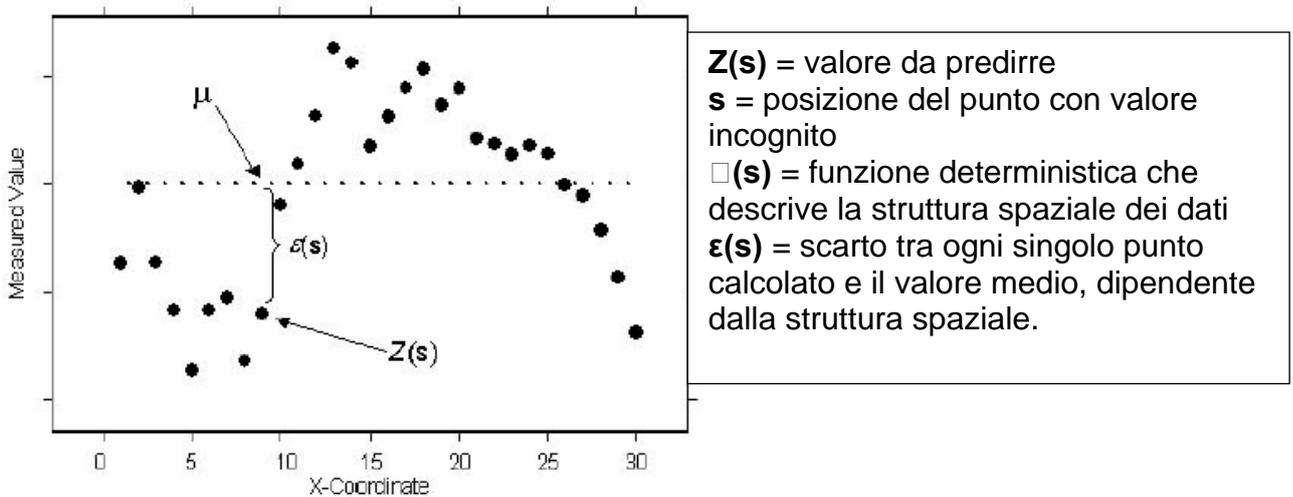
Il metodo di interpolazione per la realizzazione delle carte sulla distribuzione spaziale delle concentrazioni di cadmio, piombo e mercurio è stato scelto in base alla più o meno omogeneità dei livelli riscontrati nell'intera area e in base al numero dei campioni usati nell'interpolazione.

E' stato scelto un metodo deterministico chiamato kriging. Il kriging è un interpolatore di tipo statistico, che, al pari del metodo deterministico IDW, per il calcolo dei valori incogniti dei singoli elementi di superficie assegna dei pesi ai punti misurati ad essi circostanti; tali pesi, tuttavia, sono estremamente più elaborati di quelli originati dal metodo IDW, in quanto non soltanto assumono valori decrescenti con la distanza dai punti misurati, ma risentono anche della disposizione spaziale dei dati di origine (autocorrelazione spaziale). Le relazioni tra pesi e strutturazione spaziale dei punti misurati sono fissate in un apposito diagramma, denominato semivariogramma:



Con il kriging si fa l'assunzione che due oggetti posti ad una distanza minore presentano minori differenze rispetto ad una coppia di oggetti tra loro più distanti; in questo modo l'autocorrelazione spaziale tra il punto del quale deve essere predetto il valore o un qualsiasi punto misurato è tanto minore quanto maggiore è la distanza che li separa:

Il modello di kriging utilizzato è l'Ordinary Kriging, nel quale $\mu(s)$ assume un valore costante (μ) sconosciuto, che rappresenta la media dei valori Z all'interno dell'area di previsione:



Nella tabella sotto sono riportati le specifiche inerenti il modello statistico utilizzato:

Dataset	Method	Dataset ID	Searching neighborhood	Variogram	Model type
sample_point_chiari canali_canneto ID 1 Location K:\DB_FUCE Type Feature Class Data field PB Points 97	Kriging Type Ordinary Output type Prediction	1 Trend type None	Standard Neighbors to include 10 Include at least 2 Sector type Four and 45 degree Angle 0 Major semiaxis 797.1649357550571 Minor semiaxis 797.1649357550571	Semivariogram Number of lags 12 Lag size 288.42 Nugget 2081519778.828143 Measurement error 0	Spherical Range 797.164935755 571 Anisotropy No Partial sill 250576740.992 5455

6) ENTE REALIZZATORE

Università di Siena, tramite il Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti" via P.A. Mattioli, 4 - 53100 Siena.

In particolare, il carico della pianificazione e dell'esecuzione del Progetto è stato dello Staff dell'Unità di Ricerca "U.R. Ecofisiologia dei Metalli":

Coordinamento Scientifico:

- Dr Stefania Ancora (Ph.D. in Scienze Ambientali , Tecnico Laureato)
- Prof Claudio Leonzio (Professore Ordinario BO07 Ecologia)

Coordinamento operativo:

- Dr Nicola Bianchi (Ph.D. in Scienze e Tecnologie Applicate all'Ambiente, Assegnista)
- Dr Noemi di Fazio (Dottoranda in Scienze e Tecnologie Applicate all'Ambiente)
- Dr Federica Briganti (Contrattista).

Elaborazione dati (rappresentazioni grafiche e analisi statistica) e *Cartografia Tematica*

- Dr Nicola Bianchi Ph.D. in Scienze e Tecnologie Applicate all'Ambiente, Assegnista)

Tutte le fasi della ricerca sono state svolte in collaborazione e sotto la supervisione scientifica del Centro di Ricerca, Documentazione e Promozione del Padule di Fucecchio che ha contribuito in maniera sostanziale alla ricerca non solo mettendo a disposizione documenti, materiale informativo di base e una ricca documentazione specifica sul Padule, ma anche contribuendo con la propria esperienza e collaborazione nelle fasi di organizzazione, nella realizzazione del campionamento e nella interpretazione ed elaborazione dei risultati.

7) PRODOTTI FINALI DELLA RICERCA

Strato informativo inerente i livelli di piombo, mercurio e cadmio determinati nelle differenti matrici ambientali (sedimento e bioindicatori).

Carte tematiche sulla distribuzione dei suddetti metalli pesanti.

Relazione conclusiva

8) I "NUMERI DELLA RICERCA"

In questo paragrafo di sintesi vengono riassunti i "numeri della ricerca" con l'obiettivo tradurre in numeri l'entità del lavoro svolto ed evincere quale sia stata la mole di dati prodotti a conclusione della ricerca.

Tipo campione	Numero campioni	Parte analizzata	Numero sottocampioni	Determinazioni	Totale dati forniti
Sedimento	147			Pb, Hg, Cd	480
				Frequenza pallini	160
	4 per verifica metodologica			Al, Cd, Cr, Fe, V, Hg, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	44
	22 per indagine di approfondimento			Al, Cd, Cr, Fe, V, Hg, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	242
Pesci	26	Rene	8	Pb, Hg, Cd	24
		Fegato	8	Pb, Hg, Cd	24
		Muscolo	11	Pb, Hg, Cd	33
		Branchie	11	Pb, Hg, Cd	33
		Carcassa	10	Pb, Hg, Cd	30
Gamberi	10	Muscolo	8	Pb, Hg, Cd	24
		Epatopancreas	8	Pb, Hg, Cd	24
		Esoscheletro	10	Pb, Hg, Cd	30
		Contenuto intestinale	6	Pb, Hg, Cd	18
Cannuccia	11	Radice	11	Pb, Hg, Cd	33
		Rizoma	11	Pb, Hg, Cd	33
		Fusto	4	Pb, Hg, Cd	12
		Foglia	4	Pb, Hg, Cd	12
Nutrie escrementi	11	escrementi	11	Pb, Hg, Cd	33
TOTALI					1250

Tutti i dati analitici prodotti sono stati elaborati e presentati come grafici (vedi testo) e/o come carte.

9) RISULTATI E DISCUSSIONI. SEDIMENTI

Prima di presentare dati relativi alle determinazioni analitiche dei metalli pesanti effettuati su tutti i campioni di sedimento, vengono riportati i risultati delle prove metodologiche preliminari riguardanti la granulometria e lo screening semiquantitativo realizzato su un numero limitato di campioni di prova relativamente ad un più ampio set di elementi analizzati. Vengono infatti considerati oltre a Hg, Pb e Cd oggetto della ricerca anche elementi quali Al, Fe, Cr, Ni, V, Cu, Fe, e Zn.

Successivamente vengono presentati i risultati relativi alle concentrazioni di mercurio cadmio e piombo determinate per i campioni di sedimento provenienti da ciascuna area indagata ovvero il Padule di Fucecchio e La Querciola di Quarrata.

Per la valutazione dei dati analitici, in assenza di una normativa specifica sulla matrice "sedimento dei corpi idrici interni", sono stati presi come riferimento le concentrazioni degli "Standard di Qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione" indicati nell'Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009.

I dati analitici sono comunque stati confrontati con quanto riportato nella letteratura scientifica più aggiornata inerente la contaminazione da metalli pesanti sia nei sedimenti che nella componente biotica.

Per il Padule di Fucecchio, in particolare, sono presentati e discussi i dati ottenuti confrontando le differenti tipologie di area individuate in base alle caratteristiche idrogeologiche e di utilizzo antropico del suolo con particolare riferimento alla presenza o meno dell'attività venatoria.

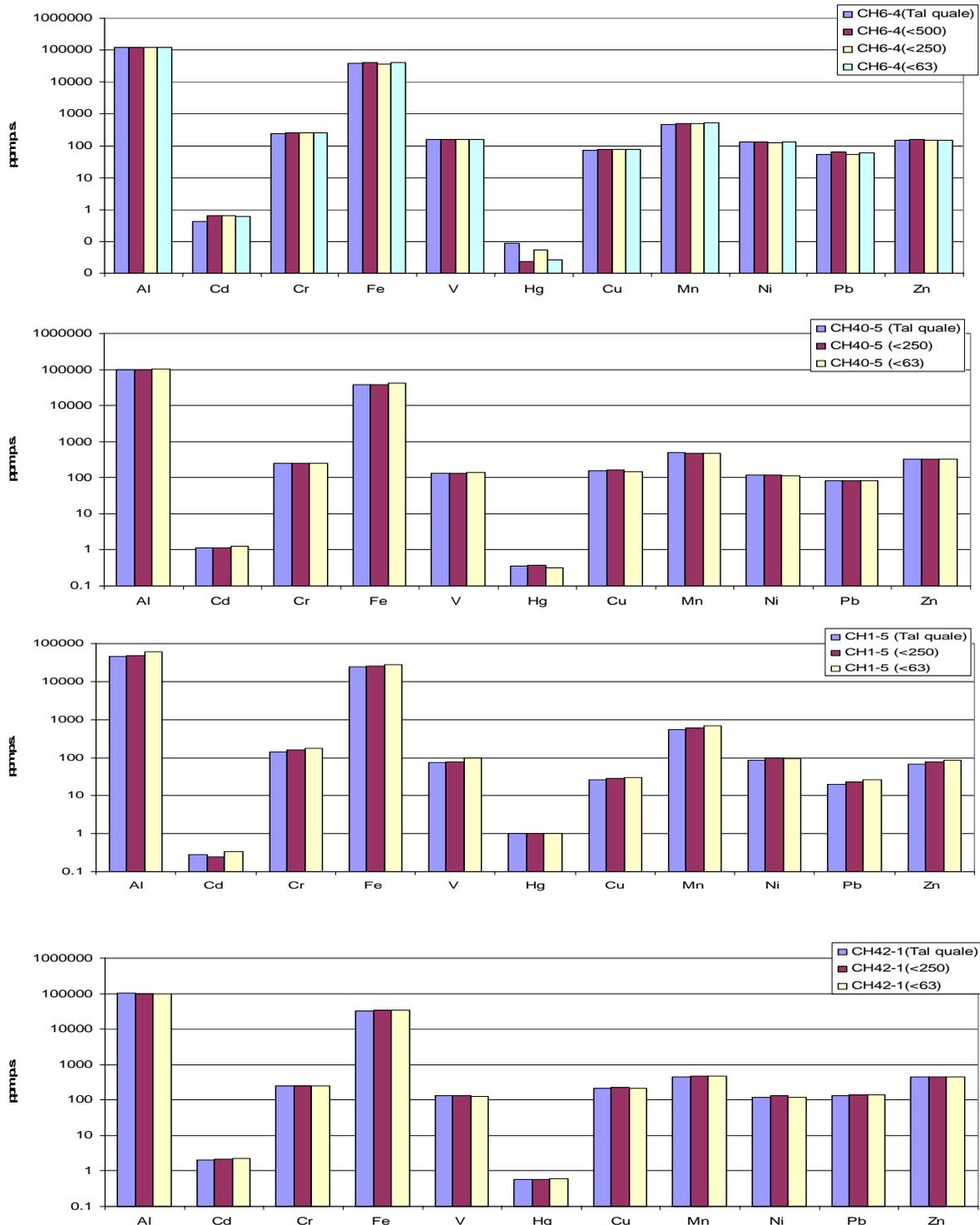
I livelli dei metalli indagati nel Padule di Fucecchio sono stati poi messi a confronto con quelli della La Querciola di Quarrata. Tale confronto è stato effettuato considerando i dati dei soli chiari dato che, come descritto nella parte metodologica, l'area de La Querciola è costituita da un unico chiaro.

Una sezione aggiuntiva dei risultati, infine, tratta un gruppo particolare di campioni ovvero sedimento e suolo raccolti lungo il Fosso Sibolla a ridosso dell'area ricaduta del poligono di tiro.

Risultati delle verifiche preliminari

I risultati delle analisi degli elementi in tracce, effettuate sulle varie frazioni granulometriche dei 4 campioni di sedimento selezionati, sono riportati nella Figura 8.

Figura 8. Livelli medi di Al, Cd, Cr, Fe, V, Hg, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nelle varie frazioni granulometriche nei 4 campioni di sedimento selezionati



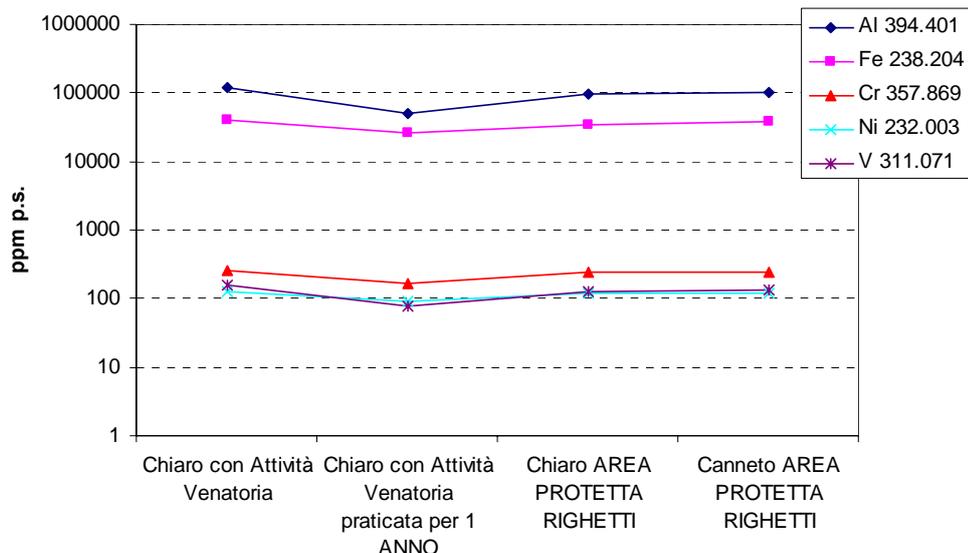
I livelli riscontrati nelle differenti frazioni granulometriche rivelano un sedimento "omogeneo": non sono state infatti registrate variazioni significative nella concentrazione degli elementi tra le differenti frazioni granulometriche considerate. Questo risultato ha consentito, quindi, di poter effettuare le determinazioni analitiche sul campione tal quale, a prescindere dalla granulometria.

Sebbene in questa fase preliminare le determinazioni effettuate su un set di elementi più ampio (Al, Fe, Cr, Ni, e V Cu, Pb, Zn, Hg e Cd) si riferiscano a soli 4 campioni (non sufficienti per ulteriori elaborazioni e o interpretazioni), alcuni commenti ed alcune ipotesi vengono comunque accennate.

La valutazione dei livelli di Hg, Cd e Pb, obiettivo principale della ricerca, verrà poi trattata per esteso nelle parti successive del capitolo.

Le concentrazioni di Al, Fe, Cr, Ni, e V nel sedimento mostrano un comportamento molto simile in relazione alla tipologia del chiaro considerata. I risultati vengono quindi presentati per questo raggruppamento di elementi nella Figura 9.

Figura 9. Livelli medi di Al, Fe, Cr, Ni e V



Questi elementi solitamente presentano una distribuzione simile nella crosta terrestre; ad esempio nel suolo il vanadio viene generalmente legato all'interno degli ossidi di ferro, Fe e V presentano quindi lo stesso andamento (Kabata-Pendias, 1985).

I livelli più elevati (comunque simili ai livelli dei chiari dell'Area protetta Righetti) si riscontrano nel sedimento del chiaro in cui l'attività venatoria è stata praticata da diversi anni. Sono molteplici, tuttavia, i fattori che potrebbero essere coinvolti; tra questi la vicinanza ai punti di ingresso delle acque afferenti al padule provenienti dai canali inquinati o alla diversa tipologia del materiale campionato. Nei chiari in cui si pratica l'attività venatoria, infatti, per non permettere l'interramento e mantenere così un ambiente idoneo

che attirano gli anatidi, i cacciatori periodicamente rimuovono il sedimento spostandolo dalla parte centrale del chiaro agli argini.

Nel chiaro in cui è stata praticata l'attività venatoria solo per 1 anno infatti si sono riscontrati i livelli più contenuti. Questo chiaro è stato creato artificialmente a ridosso di un terreno agricolo che confina con il padule (settore SSE), quindi il sedimento non ha la stessa composizione di quello prelevato nell'area umida (caratterizzato da una elevata percentuale di sostanza organica) ma corrisponde ad uno strato del suolo, profondo circa 1 metro), con caratteristiche di terreno inerte portato alla luce dallo scavo.

A conferma di quanto ipotizzato, i livelli degli elementi rilevati in questo chiaro mostrano valori simili a quelli tipici di suoli in cui la componente minerale è preponderante che, a scopo comparativo, vengono sinteticamente riportati nella Tabella 9.

Tabella 9. Confronto tra i livelli degli elementi in traccia determinati nel chiaro in cui è stata praticata l'attività venatoria per un solo anno e i livelli riscontrati nella crosta terrestre in aree non contaminate.

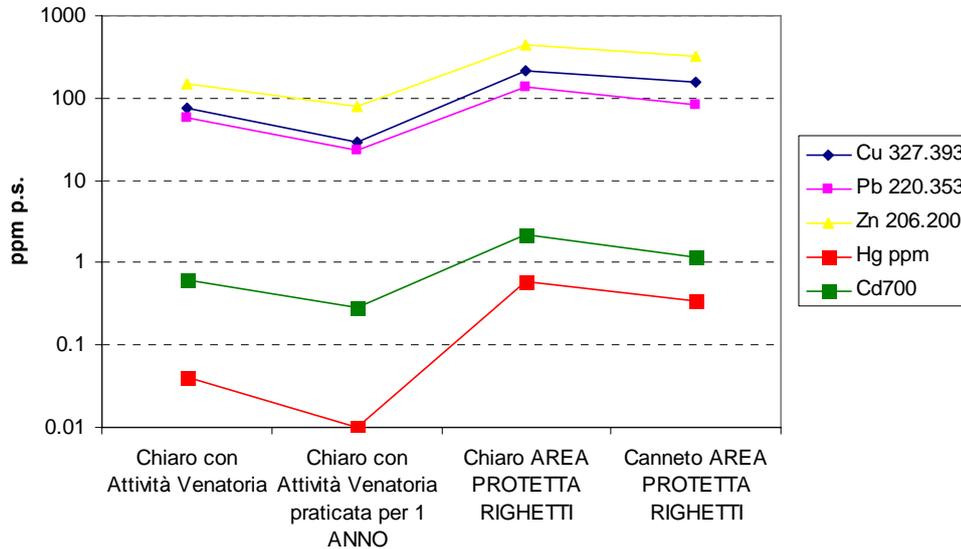
ELEMENTO	Concentrazioni nel Chiaro con 1 anno di attività venatoria (ppm o %)	CROSTA TERRESTRE (media e range ppm o %)	Riferimento
Vanadio	82.77	80 (3 – 230)	Adriano D.C. 2001.
Alluminio	5.22%	0.45-10 %	Kabata-Pendias A. 1985.
Ferro	2,63 %	5 (0.4 - 10) %	Kabata-Pendias A. 1985.
Cromo	158.17	70 (5 -1500)	Kloke 1980.
Nichel	92.68	50 (2-750)	Adriano D.C. 2001.
Cadmio	0.29	0.35 (0.01-2)	Adriano D.C. 2001.
Rame	28.55	30 (2-250)	Adriano D.C. 2001.
Piombo	23.16	35 (2-300)	Adriano D.C. 2001.
Zinco	76.77	36 (3-770)	Kloke 1980.
Mercurio	n.r.*	0.06 (0.01-0.5)	Adriano D.C. 2001.
Manganese	611.39	550 (20-10000)	Adriano D.C. 2001.

(*n.r. = non rilevabile)

Non sono state, infine, riscontrate per questi elementi (Al, Fe, Cr, Ni, e V) differenze rilevanti tra i livelli determinati nei campioni di sedimento del chiaro rispetto ai campioni di sedimento prelevati nel canneto.

Le concentrazioni di Cu, Pb, Zn, Hg e Cd nel sedimento mostrano un comportamento molto simile in relazione alla tipologia di chiaro considerata. I risultati vengono quindi presentati per questo raggruppamento di elementi nella Figura 10.

Figura 10. Livelli medi di Cu, Pb, Zn, Hg e Cd



Questo raggruppamento (Pb, Cu, Zn, Cd e Hg) comprende principalmente elementi rilasciati nell'ambiente a seguito di varie attività antropiche probabilmente presenti nell'area.

Tuttavia, come riportato per il raggruppamento di elementi precedentemente trattati, molteplici fattori potrebbero essere coinvolti e, in particolare assume rilevanza la diversa tipologia del materiale campionato.

Ipotizzando l'origine venatoria per il Pb ed in parte per Cu e Zn, derivanti dalla ossidazione dei fondelli delle cartucce costituiti da ottone (lega composta da zinco e rame), ci si aspetterebbero concentrazioni più elevate nei chiari soggetti ad attività venatoria, invece si riscontrano livelli contenuti rispetto ai campioni dell'Area protetta.

I risultati ottenuti potrebbero, quindi, essere in relazione alla rimozione periodica del sedimento all'interno del chiaro in cui viene praticata abitualmente attività venatoria e alla diversa natura e composizione del sedimento del chiaro artificiale soggetto per un solo anno all'attività. All'interno dell'area protetta "I Righetti" dove il sedimento non è stato rimosso per anni, ma in cui è stata praticata precedentemente l'attività venatoria, si sono rilevati i livelli maggiori probabilmente in quanto i pallini di piombo si sono ossidati indisturbati nel tempo andando a diffondersi omogeneamente nel sedimento. Per il Pb, come per Hg e Cd, i dati ottenuti dall'analisi completa di tutti i campioni considerati nella ricerca hanno delineato un diverso andamento (vedi paragrafi successivi: *Risultati delle determinazioni di piombo, mercurio e cadmio effettuate nei sedimenti*).

Anche i dati relativi al mercurio mostrano un andamento in cui i livelli maggiori si riscontrano dell'Area protetta. Come già accennato diversamente dai chiari di caccia, l'area protetta non viene sottoposta solitamente a lavori di rimozione del sedimento quindi il sedimento indisturbato si è arricchito oltre che di Pb, Zn e Cu anche di Hg probabilmente in relazione anche ai tassi più elevati di materia organica raggiunti.

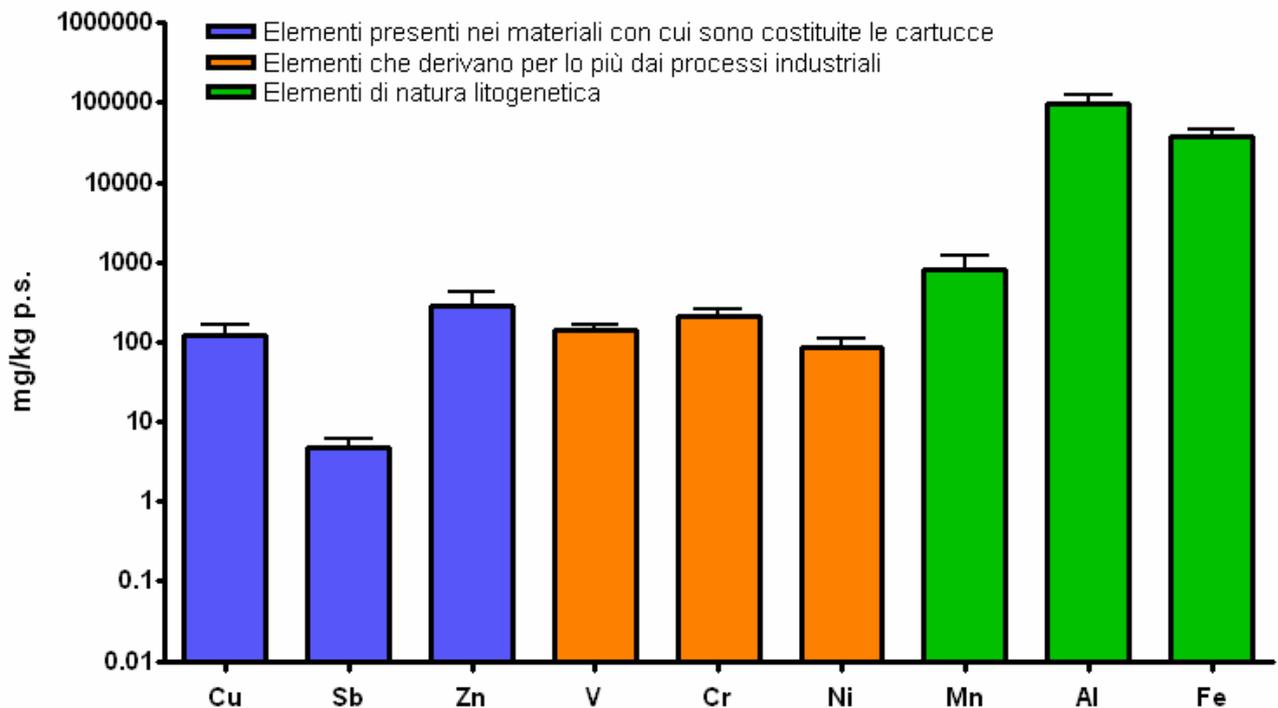
In seguito alle prove preliminari, è stata approfondita l'indagine su 22 campioni di sedimento prelevati esclusivamente nei chiari in cui si pratica attività venatoria. Sono state in particolare valutate le relazioni tra gruppi di elementi caratterizzati da probabile origine comune (Figura 11) ovvero:

1 - elementi presenti nei materiali con cui sono costituite le cartucce (Zn,Cu,Sb). Il fondello della cartuccia è costituita da una lega costituita da rame e zinco (ottone) e l'antimonio è spesso associato come impurità al piombo

2 - elementi che derivano per lo più dai processi industriali (V, Cr, Ni)

3 - elementi di natura litogenetica (Al, Fe, Mn)

Figura 11. Livelli di Cu, Sb, Zn, V, Cr, Ni, Mn, e Fe raggruppati in base alle relazioni tra gruppi di elementi caratterizzati da probabile origine comune



L'analisi statistica ha evidenziato correlazioni altamente significative tra gli elementi all'interno del proprio gruppo (Tabella 10) andando a confermare l'origine comune ipotizzata.

Tabella 10. Correlazioni tra i livelli degli elementi in traccia caratterizzati da probabile origine comune. (Test r di Spearman)

Correlazione	Spearman Test e significatività
Zinco - Rame	$r = 0.72$; $p < 0.05$
Vanadio - Cromo	$r = 0.90$; $p < 0.05$
Vanadio - Nichel	$r = 0.81$; $p < 0.05$
Cromo - Nichel	$r = 0.84$; $p < 0.05$
Alluminio - Ferro	$r = 0.48$; $p < 0.05$

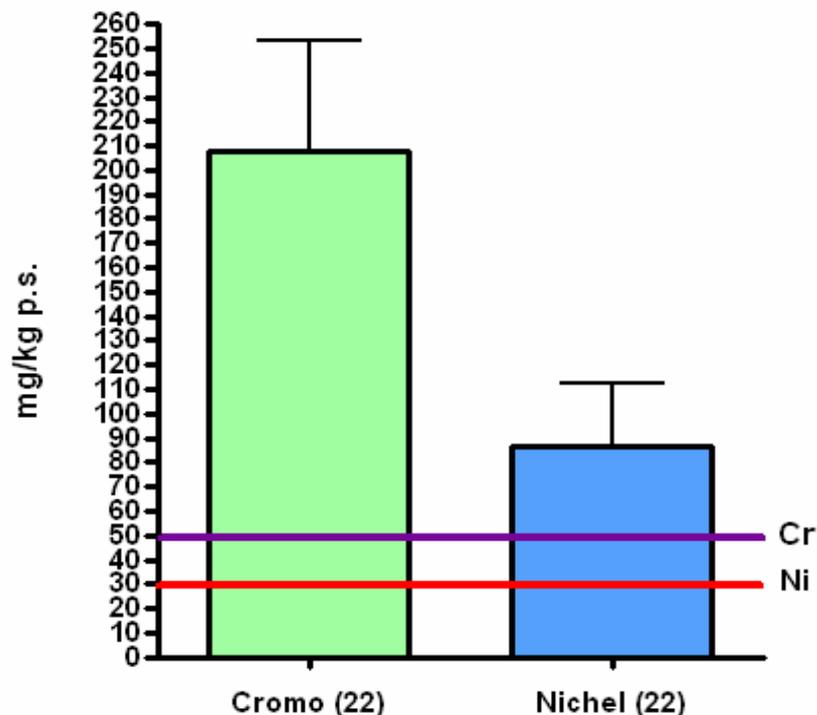
Indagando, inoltre, sulle possibili relazioni tra questi gruppi di elementi con il piombo si sono riscontrate correlazioni altamente significative (Tabella 11) solo con il gruppo di elementi che potrebbero derivare dai materiali costituenti i le cartucce da caccia. Quindi i livelli di rame e zinco presenti nei sedimenti del padule di Fucecchio potrebbero in parte essere dovuti dall'ossidazione dei fondelli abbondanti nell'area.

Tabella 11. Correlazione tra i livelli degli elementi che costituiscono le cartucce ed il piombo.

Correlazione	Spearman Test
Zinco - Piombo	$r = 0.71; p < 0.05$
Rame - Piombo	$r = 0.49; p < 0.05$
Antimonio - Piombo	$r = 0.69; p < 0.05$

I livelli di Cromo e Nichel sono risultati eccedere i valore di 50 mg/kg p.s. e 30 mg/kg p.s. (Figura 13) stabiliti come Standard di Qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino costieri e di transizione (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009).

Figura 13. Livelli medi di cromo e nichel determinati in 22 chiari in cui si pratica attività venatoria. La linea rossa e viola indicano le concentrazione Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009). Tra parentesi il numero di campioni.



I livelli anomali di questi due metalli potrebbero essere dovuti ai reflui di cartiere, concerie, setifici, colorifici, e scarichi di centri urbani presenti nel bacino del Padule di Fucecchio, che se non opportunamente depurati (come è avvenuto nel passato) possono aver contaminato l'ecosistema acquatico.

Risultati delle determinazioni di piombo, mercurio e cadmio effettuate nei sedimenti

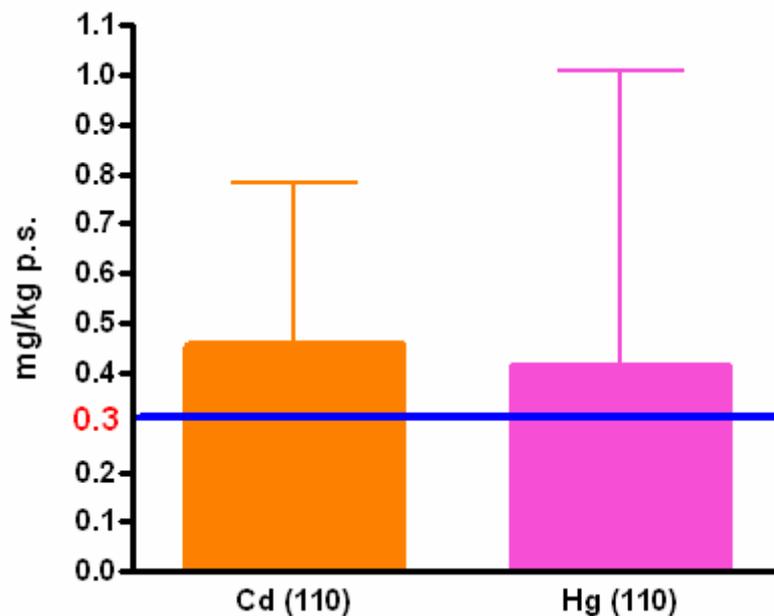
Padule di Fucecchio

I livelli medi di cadmio e mercurio, ottenuti per il Padule di Fucecchio pari rispettivamente a 0.455 mg/kg p.s. e 0.434 mg/kg p.s. (Figura 14), rientrano nel range dei livelli riportati per la crosta terrestre e nei sedimenti (Tabella 3) (Adriano D.C. 2001; Kerdijk, 1989).

Pur superando il livello di 0.300 mg/kg p.s., stabilito come standard di qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009), le concentrazioni rilevate possono essere considerate per lo più prossime a tale valore ad eccezione di alcuni dati che contribuiscono ad una alta variabilità intorno alla media.

Si può quindi affermare che, in generale, il sedimento del Padule di Fucecchio non è interessato da fenomeni evidenti di contaminazione da cadmio e mercurio.

Figura 14. Livelli medi di cadmio e mercurio nei campioni di sedimento prelevati nell'area del Padule di Fucecchio. Tra parentesi numero di campioni. La linea blu si riferisce le concentrazione Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009)



Per quanto riguarda il piombo (Figura 15), i livelli medi rilevati nel sedimento del Padule pari a 115.6 mg/kg p.s. superano abbondantemente livelli naturali riportati per la crosta terrestre e nei sedimenti (Tabella 12) ed eccedono il valore di 30 mg/kg p.s. stabilito come Standard di Qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino costieri e di transizione (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009). Concentrazioni simili, infatti sono riportate in letteratura per sedimenti di aree soggette ad un elevato input del metallo (França *et al*, 2005)

Il 96,4% dei campioni ha superato le concentrazioni di 30 mg/kg p.s. indicando per il Padule di Fucecchio una forte contaminazione da piombo che risulta diffusa in tutta l'area come sarà anche evidenziato graficamente nelle elaborazioni cartografiche realizzate (vedi di seguito).

Le caratteristiche di contaminazione diffusa e l'elevata frequenza di pallini presenti nei sedimenti (dati presentati e discussi in seguito, vedi figura 30), lasciano ipotizzare che tale contaminazione sia chiaramente in relazione all'attività venatoria praticata.

Figura 15. Livelli medi di piombo nei campioni di sedimento prelevati nell'area del Padule di Fucecchio. Tra parentesi il numero di campioni. La linea blu si riferisce le concentrazione Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009).

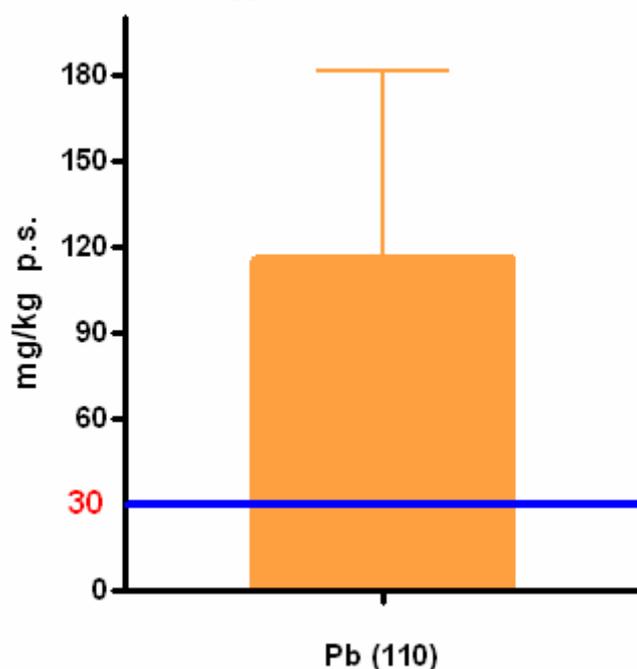


Tabella 12. Livelli di fondo di cadmio piombo e mercurio nella crosta terrestre e nel sedimento delle aree umide.

ELEMENTO	Livelli di fondo nella crosta terrestre (media e range in ppm peso secco) (Adriano D.C. 2001.)	Livelli di fondo nel sedimento (media in ppm peso secco) (Kerdijk, 1989)
Cadmio	0.35 (0.01-2)	0.25
Piombo	35 (2-300)	21
Mercurio	0.06 (0.01-0.5)	--

Confronti tra le principali tipologie di aree

Come descritto nella parte metodologica, per quanto riguarda il Padule di Fucecchio, l'area oggetto di studio è caratterizzata da una elevata varietà in termini di caratteristiche idrogeologiche, di utilizzo antropico del suolo (attività produttive, attività venatoria, zone protette etc).

I dati relativi alle determinazioni di ciascun metallo sono stati, quindi, elaborati e discussi di seguito mettendo a confronto le principali tipologie individuate.

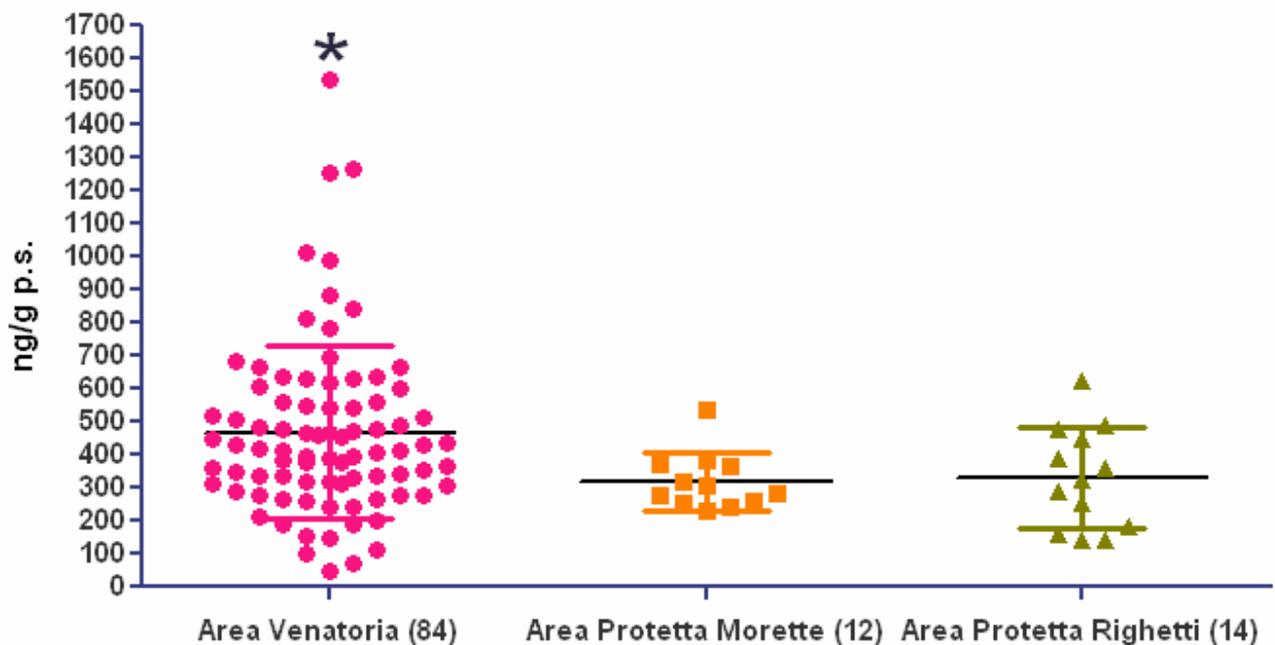
La principale discriminante è la presenza dell'attività venatoria quindi per ciascun elemento analizzato vengono paragonati i dati ottenuti per le aree ad attività venatoria con quelli delle aree protette; inoltre vengono messi a confronto i dati rilevati per aree che

presentano le medesime caratteristiche ambientali e/o di utilizzo antropico ovvero: i canali, i chiari, le zone a canneto, le cosiddette beccaccinaie e le aree aperte in genere (prato umido).

Cadmio

L'area venatoria presenta le concentrazioni di cadmio più elevate ma comunque pressoché simili ai livelli delle due aree protette (Figura 16). L'analisi statistica ha evidenziato una differenza significativa tra i livelli nell'aria venatoria e quelli dell'area protetta Le Morette (Kruskal-Wallis $H=7.8$; $p<0.05$). Osservando la distribuzione dei singoli dati per l'area venatoria si può notare che il valore medio è influenzato da una piccola parte di campioni che presentano concentrazioni molto più elevate rispetto alla maggior parte dei campioni che sono invece compresi in un range che va da circa 100 a 700 ng/g p.s. Quindi si può ipotizzare che i livelli di cadmio siano pressoché omogenei nell'intera area e che, come atteso, non ci sia una relazione evidente tra questi livelli e l'attività venatoria.

Figura 16. Livelli medi di cadmio nel sedimento nelle tre tipologie di aree individuate. *Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni .

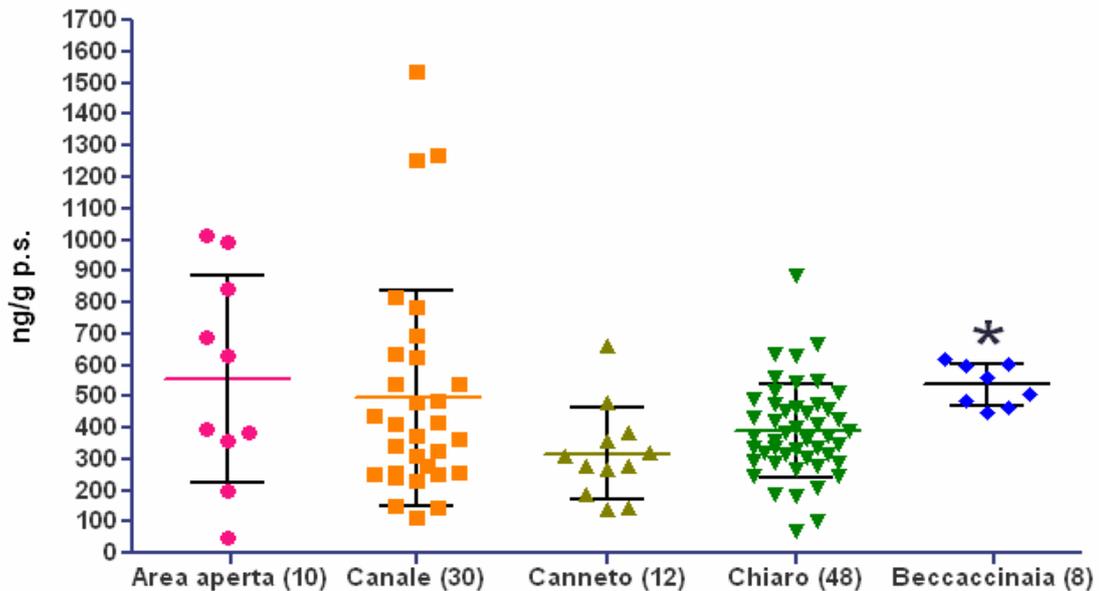


Osservando i dati in base alla suddivisione per aree che presentano le medesime caratteristiche ambientali e di utilizzo antropico (Figura17) i livelli più elevati di cadmio si riscontrano nella tipologia area aperta e beccaccinaia. Queste due aree presentano infatti un sedimento-suolo simile (area ad allagamento breve e parziale con sfalciatura annuale del canneto) che risulta molto diverso da quello dei canali e di alcuni chiari dove per la maggior parte dell'anno permane un livello variabile di acqua. I processi chimici quindi che interessano questa aree sono molto diversi.

Anche il sedimento del canneto, nonostante in molte zone sia allagato, è interessato da processi chimico-fisici diversi da quello di canali, chiari e area aperta e beccaccinaia. La presenza della *Phragmites australis*, inoltre, può costituire la discriminante: questa pianta,

infatti, estrae parte del contenuto dei metalli pesanti come il cadmio dal sedimento (fitoaccumulo) stoccandolo per la maggior parte nelle radici (Figura 43 e Figura 44). I livelli più contenuti di cadmio si sono riscontrati nel sedimento del canneto e sono risultati significativamente più bassi rispetto a quelli della beccaccinaia (Kruskal-Wallis $H=11$; $p<0.05$).

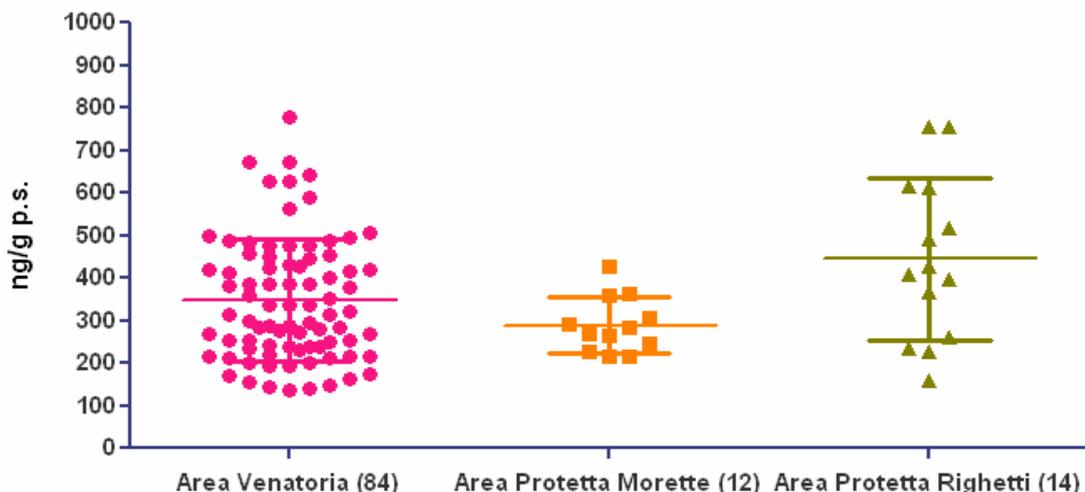
Figura 17. Livelli medi di cadmio nel sedimento delle aree che presentano le medesime caratteristiche ambientali e di utilizzo antropico. *Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni.



Mercurio

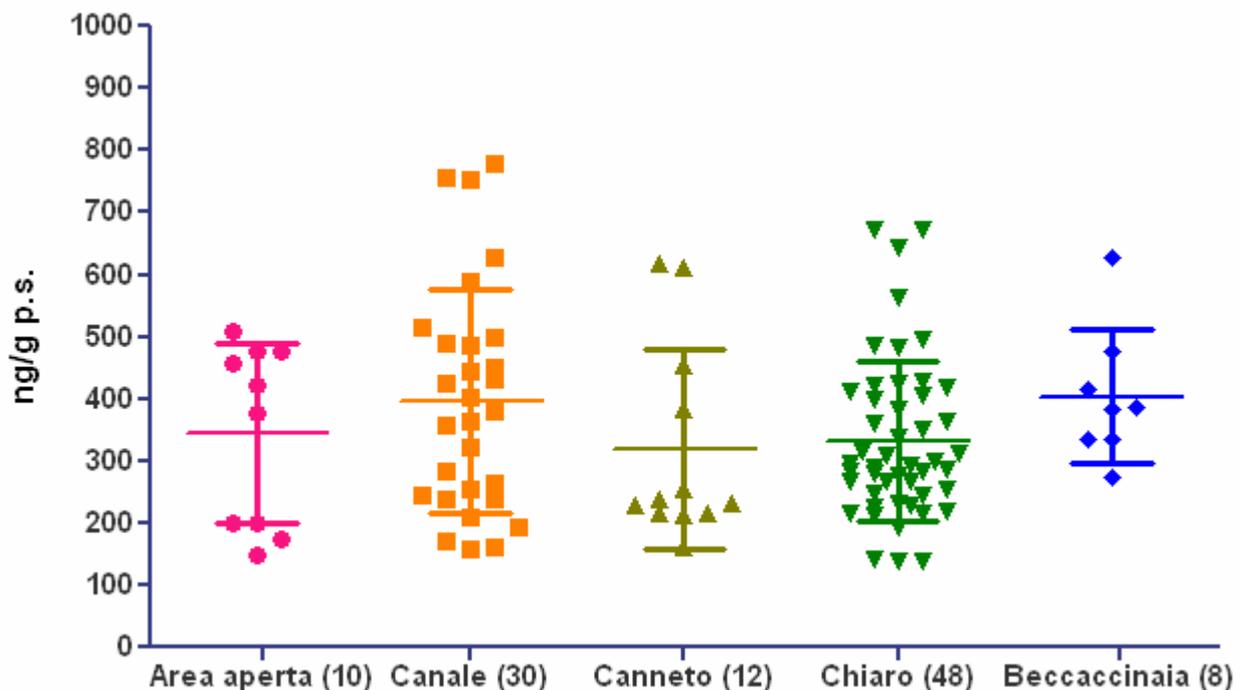
I livelli di mercurio sono distribuiti omogeneamente su tutta l'area del padule di Fucecchio (Figura 18), non si sono infatti riscontrate differenze significative tra l'area venatoria e le due aree protette. La presenza di questo elemento infatti non ha, come atteso, nessuna relazione con l'attività venatoria.

Figura 18. Livelli medi di mercurio nel sedimento nelle tre tipologie di aree individuate. Tra parentesi il numero di campioni.



Osservando la suddivisione tra chiaro, canneto, area aperta e beccaccinaia (Figura 19) i livelli non mostrano differenze significative anche se il canneto presenta un valore medio più contenuto, confermando una distribuzione omogenea del mercurio che riflette le concentrazioni normalmente presenti nel sedimento degli ambienti acquatici (DeLaune *et al.*, 2009; Camargo 2002; Nelson *et al.*, 1975).

Figura 19. Livelli medi di mercurio nel sedimento delle aree che presentano le medesime caratteristiche ambientali e di utilizzo antropico. Tra parentesi il numero di campioni.

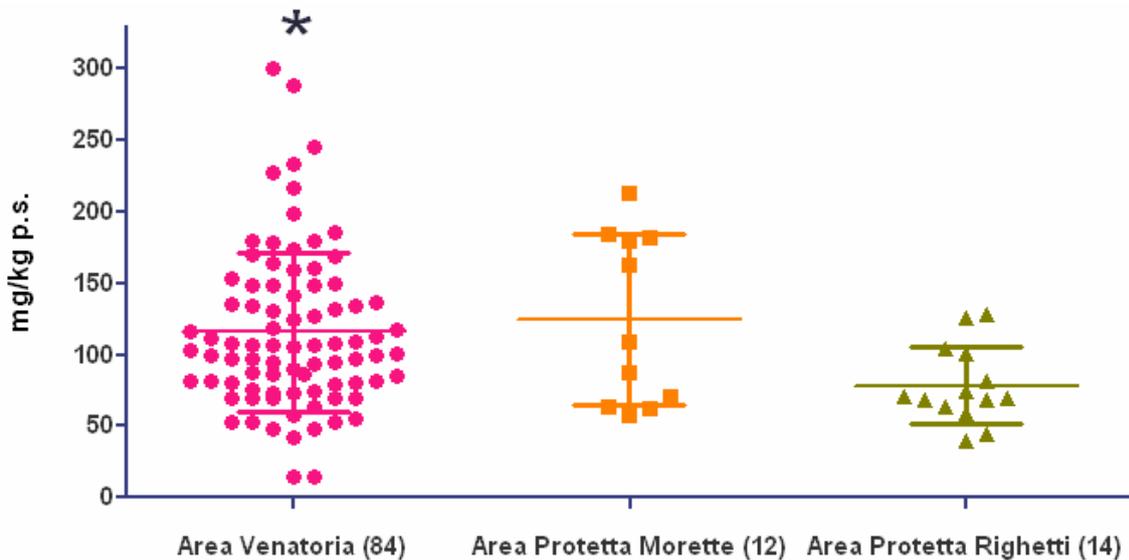


Piombo

I livelli di piombo dell'area venatoria e dell'area protetta Le Morette presentano valori medi simili, 115,9 mg/kg p.s. e 124,5 mg/kg p.s. rispettivamente (Figura 20a), mentre nei sedimenti dell'area protetta i Righetti si riscontrano livelli più contenuti (78,43 mg/kg p.s.).

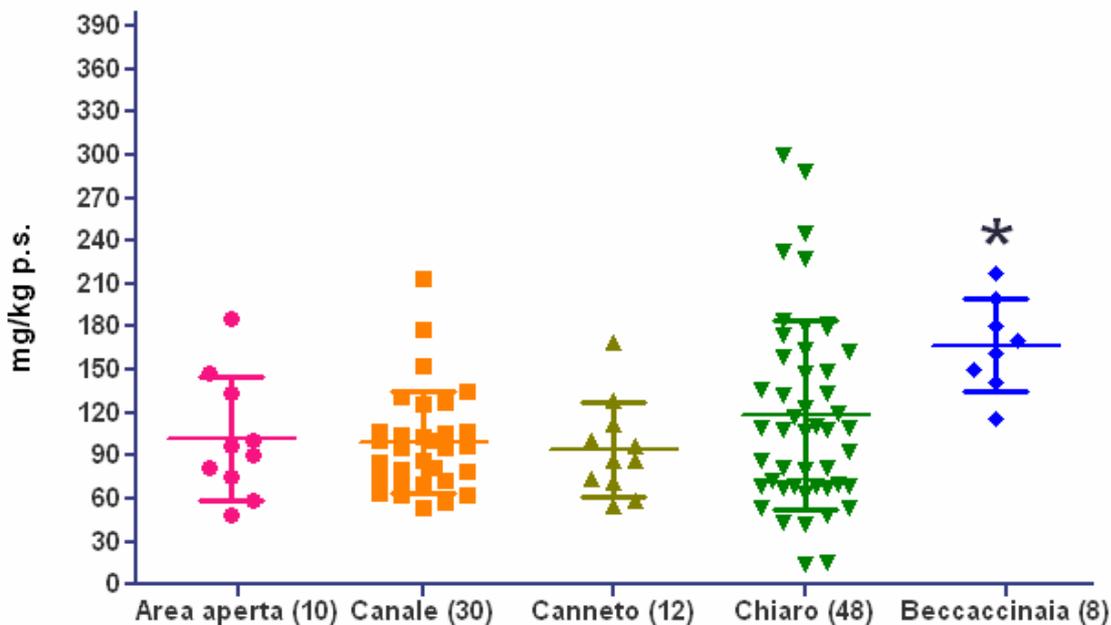
E' presumibile che queste differenze siano dovute ai diversi periodi di tempo cui l'area è stata sottoposta ad attività venatoria. I livelli di piombo dell'area venatoria sono risultati significativamente più elevati rispetto a quelli dell'area protetta i Righetti (Kruskal-Wallis Test $H=7.8$; $p<0.05$). L'area protetta "I Righetti", in particolare, è l'area in cui da più tempo non si pratica la caccia (circa 34 anni) e risulta verosimilmente interessata da un fenomeno di contaminazione meno elevato e meno recente rispetto all'area protetta Le Morette in cui la caccia è cessata solo nel 1998.

Figura 20a. Livelli medi di piombo nel sedimento nelle tre tipologie di aree individuate. *Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni.



Se si osservano i gruppi suddivisi in base alle caratteristiche ambientali e d'uso del suolo (Figura 20b), i livelli più elevati di piombo si riscontrano nei chiari e nella beccaccinaia ma si hanno differenze significative solo tra la beccaccinaia, il canneto ed i canali (Kruskal-Wallis $H=12.31$; $p<0.01$).

Figura 20b. Livelli medi di piombo nel sedimento delle aree che presentano le medesime caratteristiche ambientali e di utilizzo antropico. *Differenze significative. Tra parentesi numero di campioni.



Osservando i singoli campioni va comunque tenuto in considerazione che i chiari presentano i valori più elevati fino a 300 mg/kg p.s. ma presentano una variabilità molto alta come si può osservare dal valore della deviazione standard. Il motivo per cui la

beccaccinaia presenta livelli più elevati potrebbe risiedere nel fatto che questo tipo di area non subisce un allagamento costante quanto i chiari e i canali e quindi risulta interessata parzialmente dall'azione di trasporto e lisciviazione operata dall'acqua.

Mobilità del piombo nel Padule di Fucecchio

La degradazione dei pallini di piombo accumulati nel sedimento delle aree umide dipende da vari fattori (Tabella 13) e possono permanere centinaia di anni in alcuni tipi di ambiente. Condizioni aerobiche e acide in concomitanza con fattori fisici come il regime dei flussi idrici, il tipo di sedimento e la frequenza del rimescolamento (disturbo) del sedimento aumentano la degradazione dei pallini (Scheuhammer e Norris, 1996). La mobilità del piombo elementare e dei composti che si hanno con la degradazione del pallino è influenzata dalla piovosità, la copertura vegetativa, l'acidità del suolo e la quantità di sostanza organica presente nel sedimento (Tabella 13) (Sever, 1993).

Il pH è uno dei fattori più importanti per quanto riguarda la mobilità e la biodisponibilità del piombo (Swaine, 1986). Ad una diminuzione del pH, l'incremento del piombo del Pb^{2+} in soluzione aumenta di circa 2 ordini di grandezza per ogni unità di pH. Viceversa, le rocce contenenti calcio, magnesio, ferro, o altri minerali possono aumentare il pH dell'acqua e far precipitare il piombo in soluzione. Solo livelli molto contenuti possono rimanere in soluzione con un $pH > 8.0$.

Considerando che il pH delle acque del bacino del padule di Fucecchio presenta un range (dati ARPAT 2006) che va da 7.1 a 8.2, che le acque del padule sono ricche di materiale in sospensione, che il contatto dei pallini con il mezzo acquoso è pressochè continuo e che il rimescolamento del sedimento (nei chiari e nei canali) è occasionale o frequente si può ipotizzare che la mobilità del piombo nelle acque del bacino del Padule di Fucecchio può essere considerata elevata molto-elevata secondo i dati riportati in letteratura (Scheuhammer e Norris 1996) (Tabella 13).

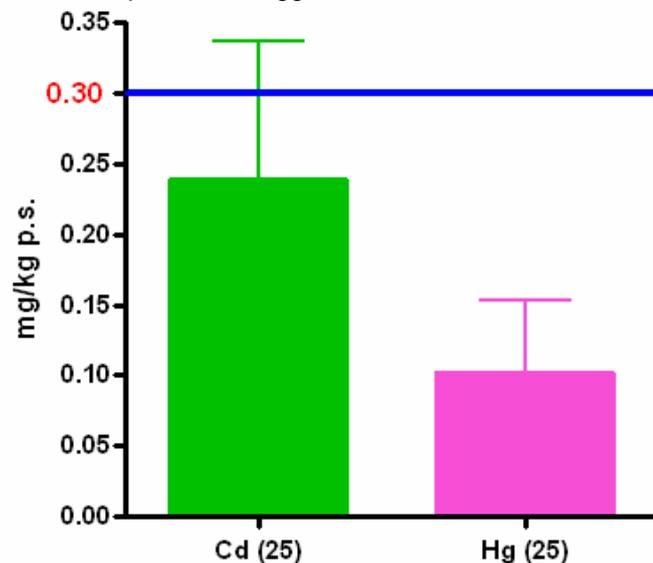
Tabella 13. Fattori ambientali che influiscono sulla mobilità del piombo nei sistemi acquatici.

Fattori Ambientali	Mobilità Bassa	Mobilità Elevata	Mobilità Molto Elevata
Precipitazioni annue (cm)	<51	80-115	150+
Tipo di suolo	Particelle di Pb in sospensione: Sabbia a grana grossa o ghiaia. Pb in soluzione: Argilla per il piombo in soluzione nell'acqua.	Roccia fratturata e sabbia fine, silt	Particelle di Pb in sospensione: Argilla e silt. Pb in soluzione: Sabbia a grana grossa e ghiaia.
Chimica del suolo	Rocce basiche (dolomia)	Suolo neutrale, sabbia calcarea	Suolo acido e roccia granitica
Acidità delle acque superficiali e freatiche (pH)	≥8.0	6.5-7.5	<6.0
Tempo di contatto dei pallini con l'acqua	No contatto	Contatto di breve durata	Contatto continuo (pallini depositati direttamente in acqua)
Rimescolamento del sedimento (rimozione, spostamento, aratura)	Assenza	Occasionale	Frequente

SIC "La Querciola"

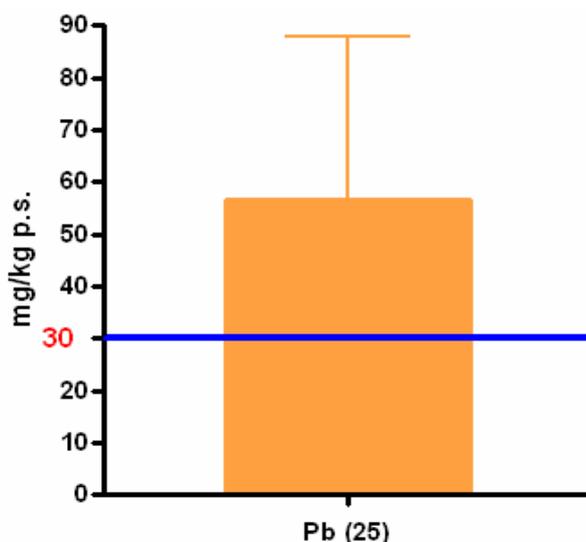
Come per il padule di Fucecchio i livelli di cadmio e mercurio nella riserva La Querciola (Figura 21) sono prossimi ai livelli fissati come Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009) e rientrano nel range dei livelli considerati normali, che si riscontrano nella crosta terrestre e nei sedimenti (Tabella 14) (Adriano D.C., 2001; Kerdijk, 1989). Si può quindi escludere una contaminazione da cadmio e mercurio.

Figura 21. Livelli medi di cadmio e mercurio nei campioni di sedimento prelevati nell'area de La Querciola. Tra parentesi il numero dei campioni. La linea blu riferisce le concentrazione Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009)



I livelli di piombo presentano un medio di 56.56 ± 31.31 mg/kg p.s. superando i livelli di fondo nella crosta terrestre e nei sedimenti (Tabella 14) ed eccedendo rispetto agli Standard di Qualità di 30 mg/kg p.s (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009), (Figura 22).

Figura 22. Livelli medi di piombo nei campioni di sedimento prelevati nell'area de La Querciola. Tra parentesi il numero di campioni. La linea blu si riferisce alla concentrazione indicata come Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009)



Questi livelli sono, infatti, confrontabili con quelli riscontrati in sedimenti di aree soggette a contaminazione da piombo di origine venatoria (França *et al.*, 2005).

Tabella 14. Livelli di fondo di cadmio, mercurio e piombo nella crosta terrestre e nel sedimento.

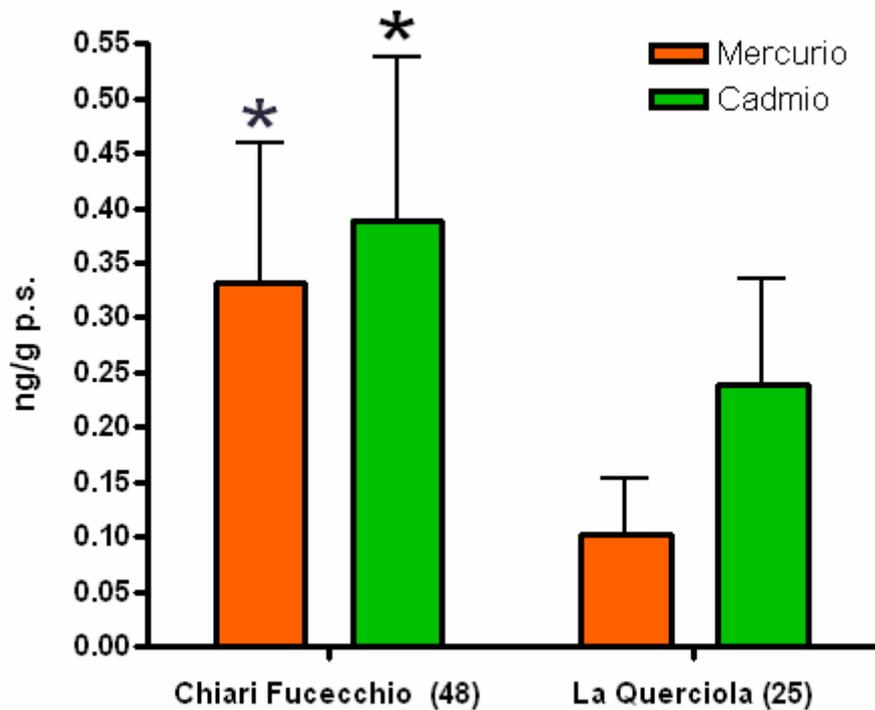
ELEMENTO	Livelli di fondo nella crosta terrestre (media e range in mg/kg p.s.) (Adriano, 2001.)	Livelli di fondo nel sedimento (media in mg/kg p.s.) (Kerdijk, 1989)
Cadmio	0.35 (0.01-2)	0.25
Piombo	35 (2-300)	21
Mercurio	0.06 (0.01-0.5)	--

Confronto tra il Padule di Fucecchio e La Querciola.

Per poter effettuare un confronto tra i livelli dei tre metalli nei sedimenti delle due aree, per quanto riguarda il Padule di Fucecchio, sono stati considerati solo i dati relativi ai chiari in cui si pratica l'attività venatoria in quanto La Querciola è costituita da un unico chiaro. I livelli di mercurio, cadmio (Figura 23) e piombo (Figura 24) del sedimento del Padule di

Fucecchio sono risultati significativamente più elevati rispetto a quelli de La Querciola (Kruskal-Wallis $H=23.04$; $p<0.01$).

Figura 23. Confronto tra i livelli di cadmio e mercurio nei sedimenti delle due aree in studio. *Differenze significative. Tra parentesi il numero dei campioni.

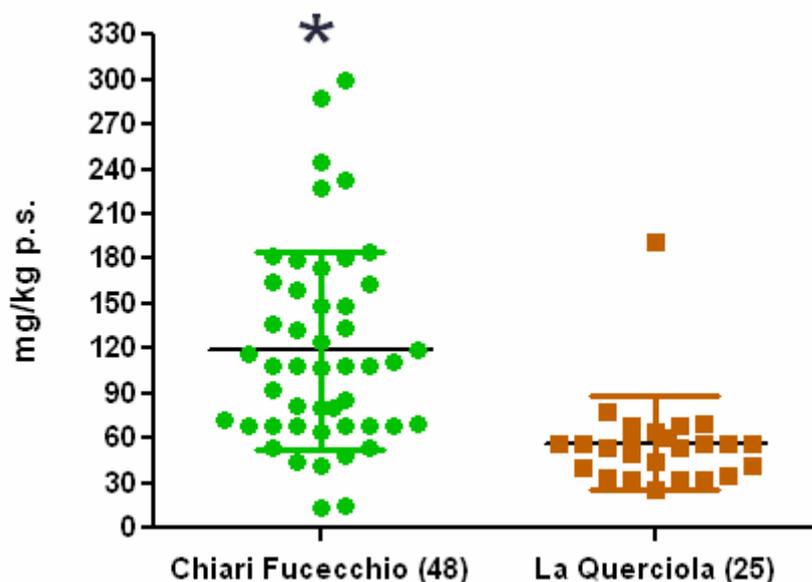


Considerando che in ambedue le aree viene praticata una regolare attività venatoria, la pressione esercitata dalla contaminazione dovrebbe essere comparabile e ci si aspetterebbero livelli di piombo nel sedimento simili. I livelli di piombo rilevati nei campioni de La Querciola (56.56 ± 31.31 mg/kg p.s) tuttavia, sono evidentemente più contenuti rispetto a quelli del Padule di Fucecchio (118.7 ± 66.05 mg/kg p.s) e la media è influenzata positivamente da un campione che raggiunge i 191 mg/kg p.s.

Queste differenze potrebbero essere dovute a differenze nella composizione del sedimento (contenuto di sostanza organica, pH, frazione granulometrica) oppure ad una differenza nell'incidenza dell'attività venatoria (al momento non quantificabile) tra le due aree. Una indicazione indiretta circa l'attività venatoria potrebbe essere ottenuta considerando i dati relativi alla frequenza dei pallini. Come descritto di seguito, infatti, la frequenza dei pallini per La Querciola è risultata più bassa rispetto ai chiari del Padule di Fucecchio. Va tuttavia evidenziato che il chiaro de La Querciola, diversamente dai chiari considerati per il Padule di Fucecchio, viene sottoposto ad arature annuali e quindi ad allagamenti e svuotamenti periodici. L'azione combinata del rimescolamento dei sedimenti con una sorta di lavaggio operato dall'acqua porta da un lato alla distribuzione dei pallini negli strati più profondi del terreno e dall'altro ad un aumento della lisciviazione del metallo, quindi verosimilmente ad una maggiore rimozione del piombo dagli strati superficiali (Scheuhammer e Norris 1996).

Figura 24. Confronto tra i livelli di piombo nei sedimenti delle due aree in studio.

*Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni.



Sedimento e suolo Fosso Sibolla (area ricaduta del poligono di tiro)

Un'area di particolarmente interessante scelta come "caso studio" per la ricerca ricade nei pressi di un poligono di tiro.

Sono stati raccolti campioni di sedimento e suolo lungo un tratto di circa 620 metri del Fosso Sibolla in corrispondenza del poligono di tiro. Il poligono è orientato con la direzione di tiro pressoché ortogonale al corso del Fosso Sibolla e molti pallini oltrepassano le barriere posizionate lungo il confine dell'area di tiro e ricadono nel terreno circostante ed in parte direttamente nel Fosso Sibolla (Figura 25). Il fenomeno è molto evidente in fase di campionamento, infatti sono stati osservati numerosissimi pallini depositati sulla superficie del terreno limitrofo alle barriere che delimitano l'area di tiro fino all'argine sinistro del Fosso Sibolla, inoltre le foglie della vegetazione esposta alla ricaduta presentavano fori e rotture dovute all'impatto dei pallini. In laboratorio, inoltre, durante le fasi di setacciatura, si potevano osservare nel setaccio numerosi pallini (Figura 26).

Figura 25. Immagine dell'ara del poligono di tiro.

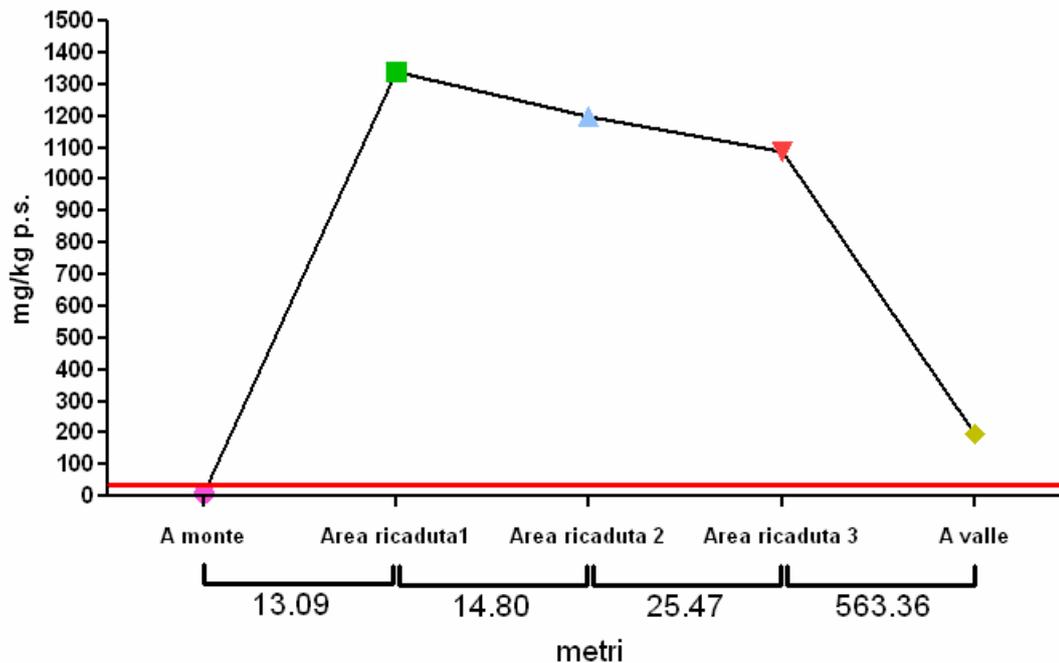


Figura 26. Pallini di piombo presenti in un campione di sedimento prelevato nel Fosso Sibolla in prossimità dell'area di ricaduta del poligono di tiro.



In Figura 27 possiamo vedere come a monte dell'area di ricaduta dei pallini i livelli di piombo (10 mg/kg p.s.) sono al di sotto dei valori indicati come Standard di Qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009) mentre all'interno dell'area di ricaduta si hanno concentrazioni molto elevate che raggiungono i 1342 mg/kg p.s. (campione Area ricaduta 1). Sebbene allontanandosi dall'area di ricaduta dei pallini si verifica una diminuzione dei livelli di piombo, le concentrazioni raggiunte (198 mg/kg p.s. a circa 600 metri dall'area di ricaduta) restano tuttavia molto al di sopra dei valori indicati nella normativa. Questo indica che sebbene l'effetto "sink" (accumulo-deposito) del sedimento del fosso tenda ad attenuare i livelli di piombo allontanandosi dal punto di emissione, il fenomeno di contaminazione rimane comunque importante andando inoltre ad interessare anche il bacino del padule di Fucecchio che riceve le acque del fosso Sibolla.

Figura 27. Andamento dei livelli di piombo nei sedimenti del Fosso Sibolla, a monte, nell'area di ricaduta dei pallini e a valle del poligono di tiro.



Per quanto riguarda i campioni di suolo prelevati lungo l'argine del fosso Sibolla sempre in corrispondenza dell'area di ricaduta dei pallini del poligono, questi sono stati suddivisi in due frazioni: la prima più superficiale corrispondente ai primi 5 cm costituita prevalentemente da sostanza organica la seconda più profonda corrispondente allo strato compreso tra 5 e 10 cm costituita prevalentemente dalla frazione minerale.

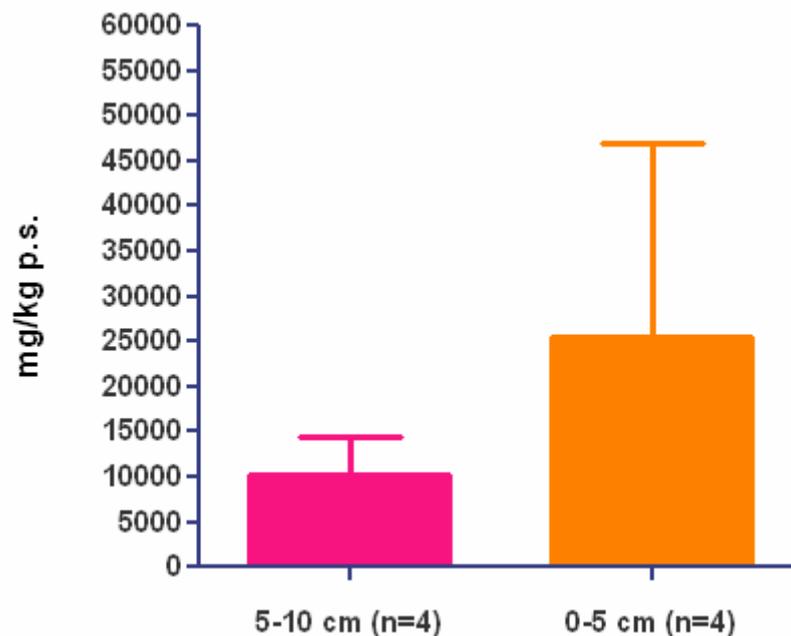
Sebbene i livelli riscontrati nella parte più superficiale siano in media più elevati rispetto a quella profonda (Figura 28), non esistono differenze significative tra le due frazioni vista l'alta variabilità che esiste nei livelli di suolo superficiale ed il ridotto numero di campioni considerati.

I livelli di piombo determinati nelle due frazioni pari a 10247 ± 4191 mg/kg p.s. nella frazione più profonda e 25426 ± 21496 mg/kg p.s. nella frazioni più superficiale, sono estremamente elevati ma comunque confrontabili con i livelli riscontrati in altri studi effettuati nei poligoni di tiro (Emerson 1994; Manninen e Tanskanen 1993).

E' stato stimato che il Lincon Park Gun Club, poligono di tiro sul Lago Michigan dell'Illinois,

in attività dal 1918 al 1991, ha depositato nel lago più di 3 tonnellate di pallini al mese (Yurdin 1993). Sedimenti setacciati (da cui sono stati rimossi i pallini) nell'area di ricaduta dei pallini del poligono di tiro sopraccitato contenevano livelli di piombo significativamente più elevati rispetto al background, e le concentrazioni variano direttamente con la quantità di pallini ritrovati nel campione di sedimento. I test di lisciviazione effettuati nello studio sopraccitato hanno dimostrato la dissociazione del piombo dal sedimento e/o una solubilizzazione diretta nella colonna di acqua eccedendo i criteri sulla valutazione della pericolosità delle acque di scarico per il piombo lisciviabile (5.0 mg/l) (Yurdin 1993). Questo studio ancora una volta stabilisce che i pallini di piombo depositati nel suolo o nel sedimento non sono inerti e che, infine, tutto il piombo metallico può essere trasformato a distribuito sottoforma di particelle e molecole all'interno del suolo, sedimento e acqua.

Figura 28. Livelli di piombo riscontrati nella frazione superficiale e profonda del suolo in prossimità dell'area di ricaduta dei pallini del poligono di tiro. Tra parentesi il numero di campioni



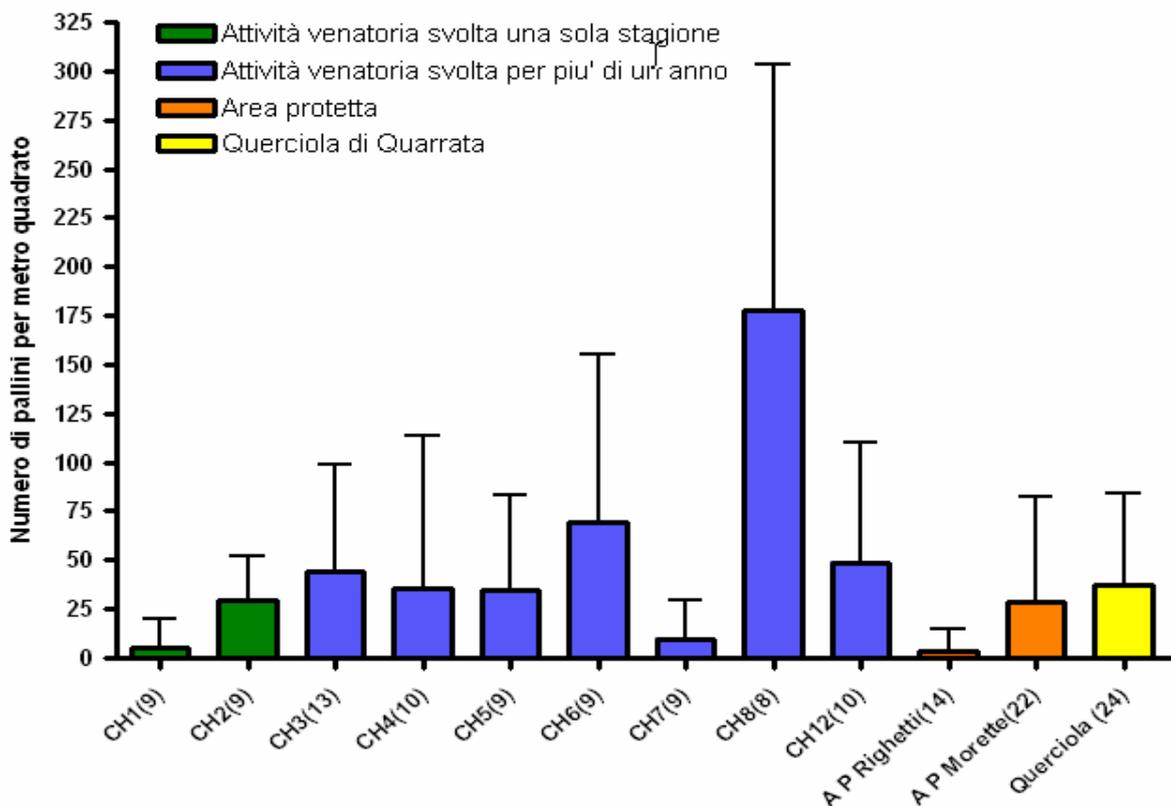
Confrontando i livelli di piombo rilevati nel suolo dell'argine con quelli rilevati nei corrispondenti sedimenti del Fosso Sibolla, si può notare come le concentrazioni di piombo siano molto più elevate nel suolo rispetto ai sedimenti. Il suolo riceve probabilmente un input maggiore di pallini essendo più vicino al limite dell'area di tiro, inoltre nel suolo per lo più asciutto i processi di ossidazione del piombo e rimozione per lisciviazione sono molto più lenti rispetto all'ambiente acquatico.

Risultati dei calcoli delle frequenze dei pallini di piombo nei sedimenti

In Figura 29 sono riportati i valori medi delle frequenze dei pallini di piombo per metro quadrato riscontrati ne La Querciola di Quarrata e in alcuni chiari del Padule di Fucecchio. Le frequenze più elevate si riscontrano nei chiari in cui si caccia abitualmente. Le frequenze più basse sono state riscontrate invece in un chiaro in cui è stata praticata la caccia per una sola stagione e nell'Area Protetta i Righetti che è la zona in cui l'attività venatoria è cessata da più tempo.

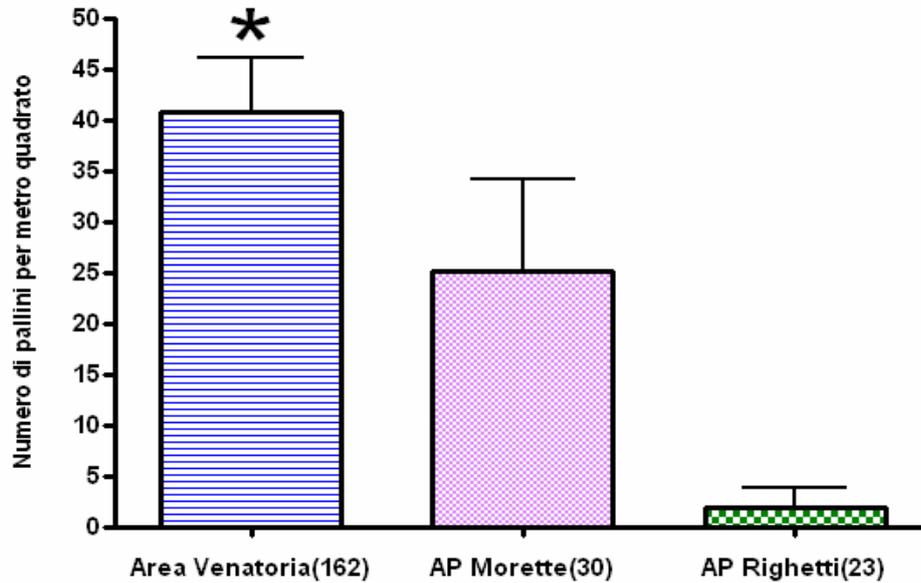
La Querciola presenta frequenze più contenute rispetto ai chiari del Padule di Fucecchio, che, come accennato in precedenza, potrebbero essere dovute ad una minore incidenza dell'attività venatoria. Va tuttavia sottolineato che il rimescolamento del sedimento, che avviene con le operazioni annuali di aratura, potrebbe determinare un passaggio dei pallini negli strati più profondi.

Figura 29. Valori medi delle frequenze dei pallini di piombo per metro quadrato ne La Querciola di Quarrata e in alcuni chiari del Padule di Fucecchio



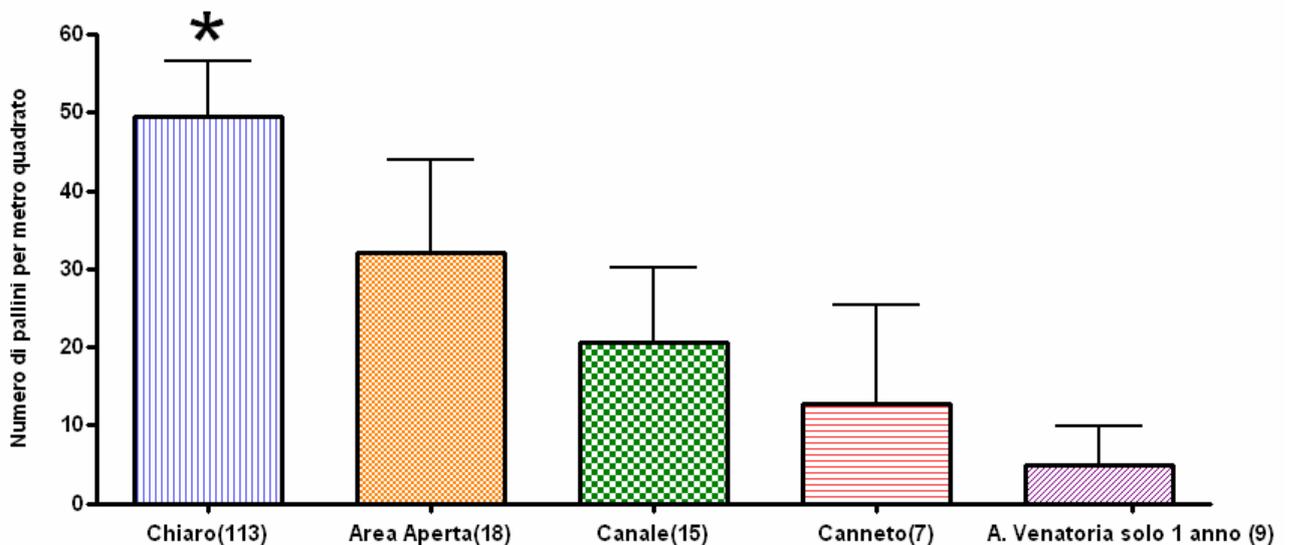
Per quanto riguarda il Padule di Fucecchio, confrontando i risultati ottenuti in base all'uso dell'area (area soggetta ad attività venatoria e aree protette), la frequenza dei pallini dei campioni prelevati nell'area venatoria sono significativamente più elevati rispetto all'area protetta i Righetti (Kruskal-Wallis $H=17$; $p<0.01$) (Figura 30). Mentre non ci sono differenze confrontandoli con le frequenze dell'area protetta le Morette.

Figura 30. Confronto tra le frequenze dei pallini determinate nell'area venatoria e nelle due aree protette.
*Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni.



L'andamento delle frequenze dei pallini presenti nel sedimento in base alla suddivisione dei dati tra chiaro, canneto, area aperta e chiaro in cui è stata praticata la caccia per un solo anno, è riportato in Figura 31. Le frequenze determinate nei chiari sono risultate significativamente maggiori rispetto a quelle del canneto ($U=680$; $p<0.05$). Questo andamento riflette la maggiore o minore incidenza dell'attività venatoria in queste tipologie di ambiente del padule, i chiari di caccia ricevono un input di pallini maggiore delle aree aperte, dei canali e del canneto e sicuramente hanno accumulato nel tempo più pallini del chiaro in cui si è cacciato un solo anno.

Figura 31. Andamento delle frequenze dei pallini presenti nel sedimento in base alla suddivisione dei dati tra chiaro, canneto, area aperta e chiaro in cui è stata praticata la caccia per un solo anno. *Differenze significative. Tra parentesi il numero di campioni.



Confrontando il range di frequenze ottenute per la presente ricerca con altri studi riportati

in letteratura possiamo notare che in generale, il range delle frequenze ottenute per il Padule di Fucecchio ($0-311.11 \text{ n}^\circ/\text{m}^2$) è molto più ampio rispetto a quanto indicato per aree umide in cui si pratica e/o si praticava la caccia sia del Nord America (Figura 32) che europee (Figura 33).

La frequenza determinata per La Querciola, con un range che va da 0 a $133.33 \text{ n}^\circ/\text{mq}$, è invece più contenuta e può essere considerata paragonabile a quelle riportate in letteratura sia per il Nord America (Figura 32) che per l'Europa (Figura 33).

Figura 32. Range delle frequenze ottenute in aree umide in cui si pratica e/o si praticava la caccia nel Nord America .

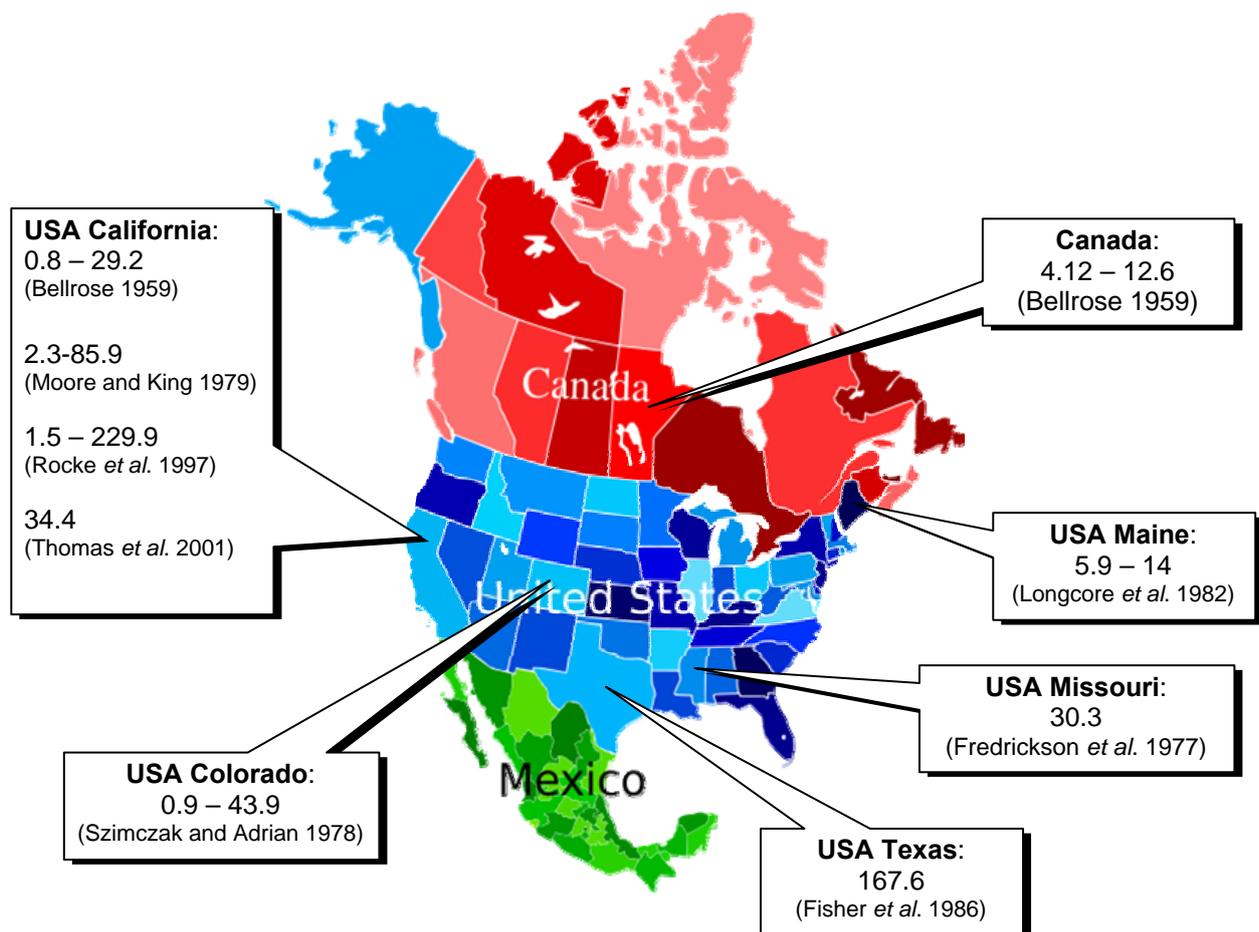
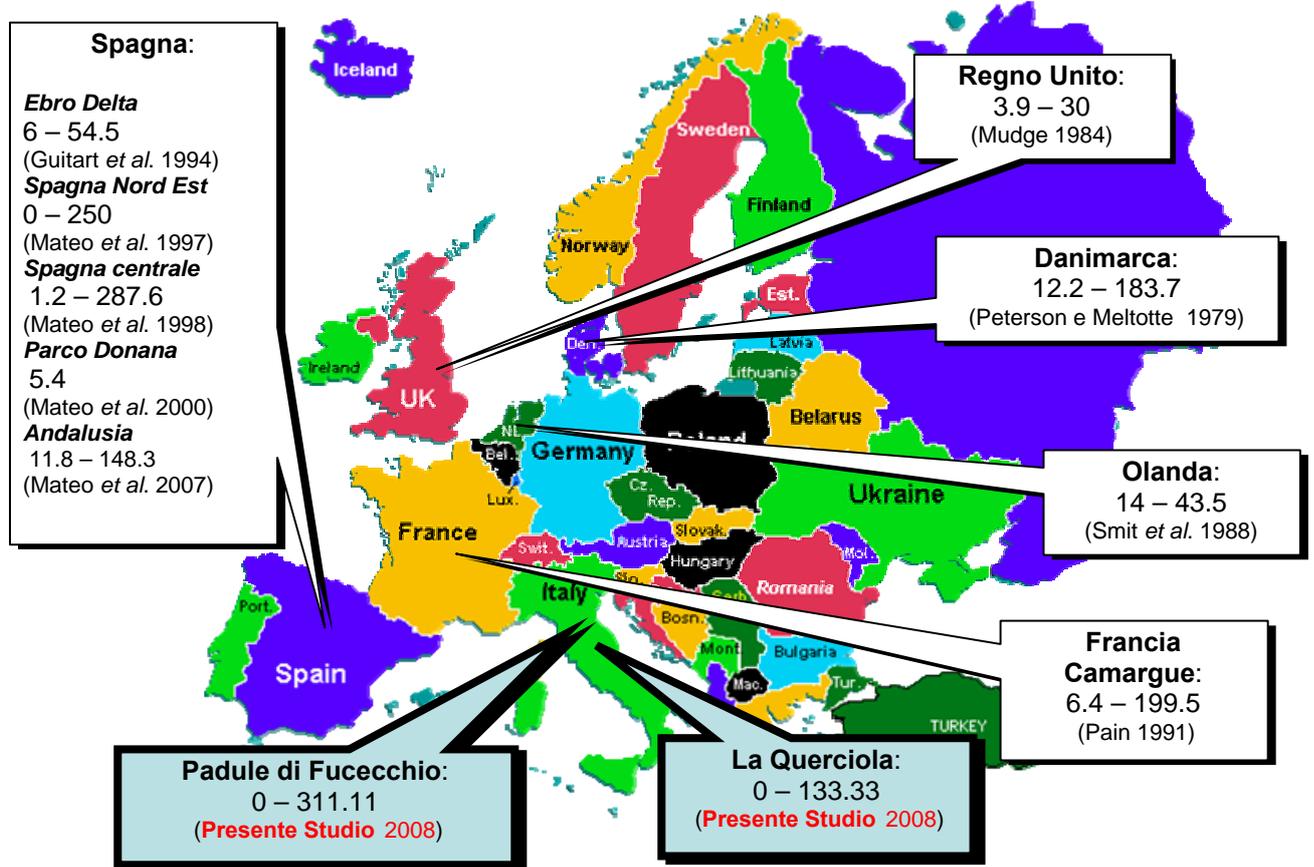


Figura 33. Range delle frequenze ottenute in aree umide in cui si pratica e/o si praticava la caccia in Europa

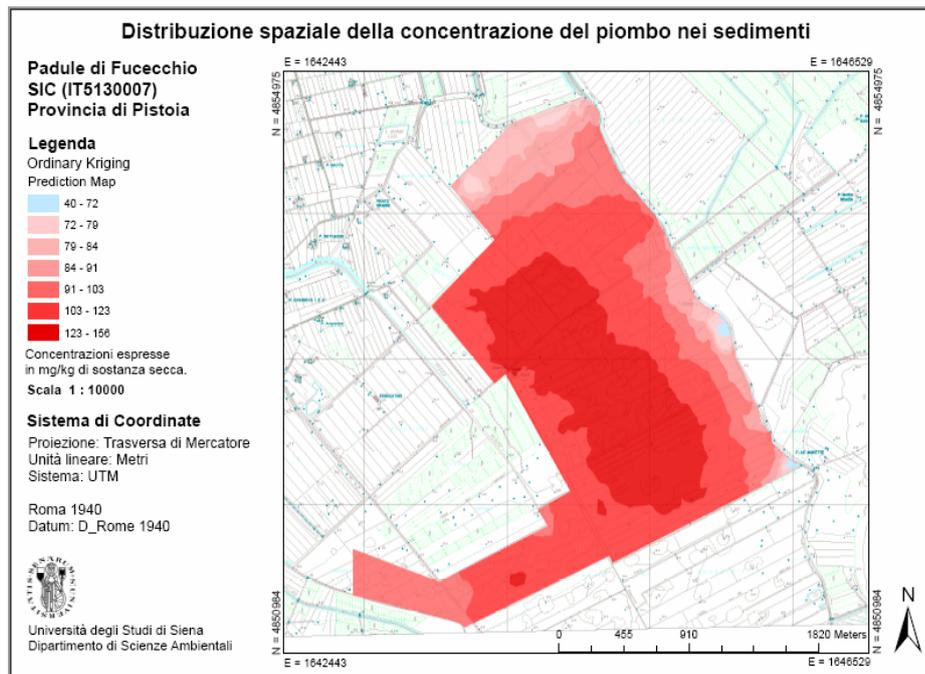


Descrizione sintetica delle Carte sulla Distribuzione Spaziale dei livelli di Cadmio, Piombo e Mercurio.

Padule di Fucecchio

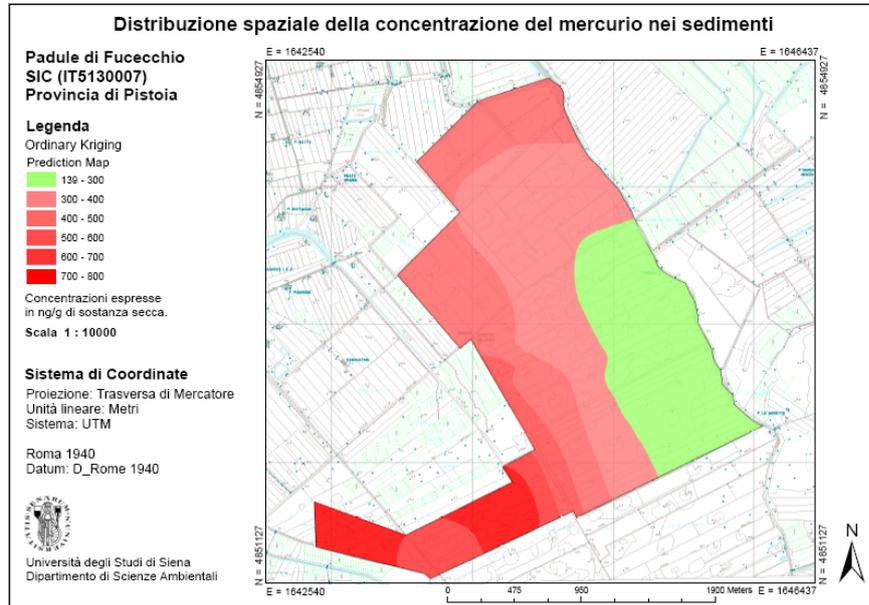
Piombo - Osservando la carta della distribuzione spaziale dei livelli di piombo (Figura 34 - Allegato Carta1) i livelli maggiori di piombo si riscontrano nel settore centrale in cui sono presenti la maggior parte dei chiari in cui veniva e/o viene praticata l'attività venatoria compresa gran parte dell'area protetta Le Morette. I livelli tendono a decrescere avvicinandosi al settore nord in cui è compresa l'area protetta I Righetti e al settore orientale in prossimità del canale del Terzo.

Figura 34. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del piombo nei sedimenti del Padule di Fucecchio.



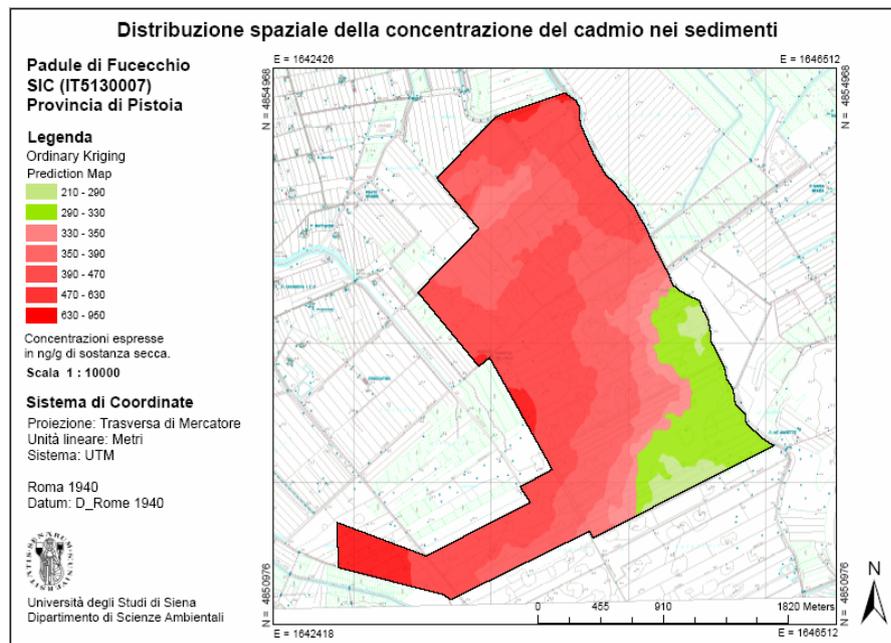
Mercurio - Per il mercurio i livelli maggiori si osservano nel settore sud occidentale. Mentre gran parte del settore centrale e sud orientale i livelli riflettono i normali tenori di mercurio presenti nei sedimenti (Figura 35 - Allegato Carta 2).

Figura 35. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del mercurio nei sedimenti del Padule di Fucecchio.



Cadmio - Il cadmio presenta una distribuzione delle concentrazioni simile a quella del mercurio (Figura 36 – Allegato Carta 3). I livelli più elevati sono comunque relativi a campioni prelevati in prossimità dei canali che ingressano le acque nel bacino del padule a est nel fosso della Nievolina (Casotto del Lillo e di fronte alla pioppeta centrale) e a nord nel Torrente Pescia Nuova (Area protetta i Righetti).

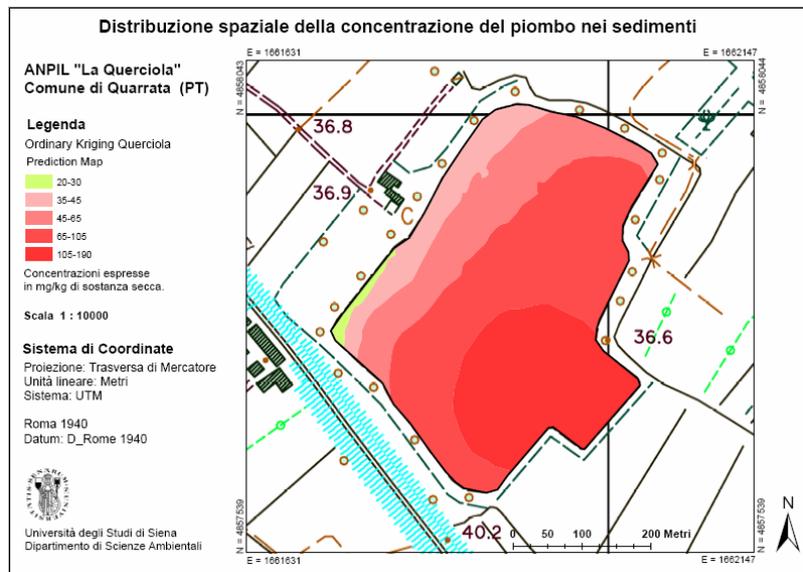
Figura 36. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del cadmio nei sedimenti del Padule di Fucecchio.



La Querciola

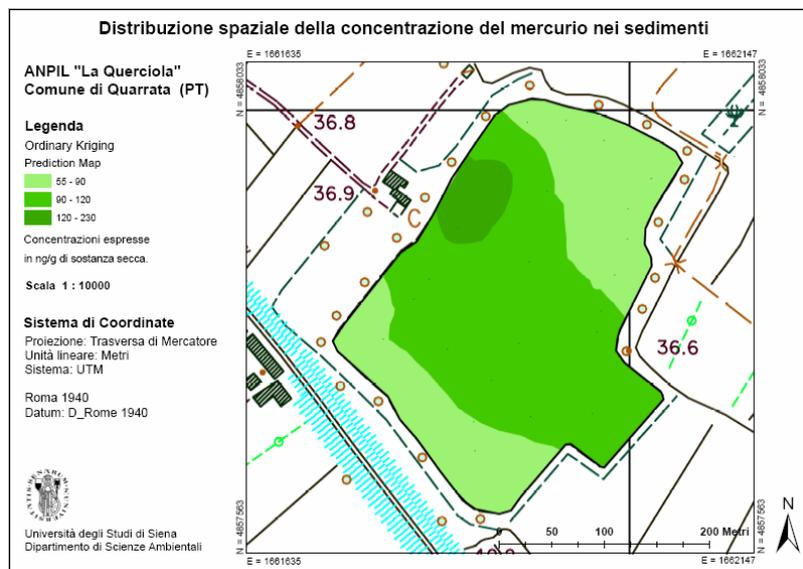
Piombo - I livelli più elevati di piombo si riscontrano nella parte sud orientale e vanno decrescendo in direzione nord-est (Figura 37 – Allegato Carta 4)

Figura 37. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del piombo nei sedimenti de La Querciola.



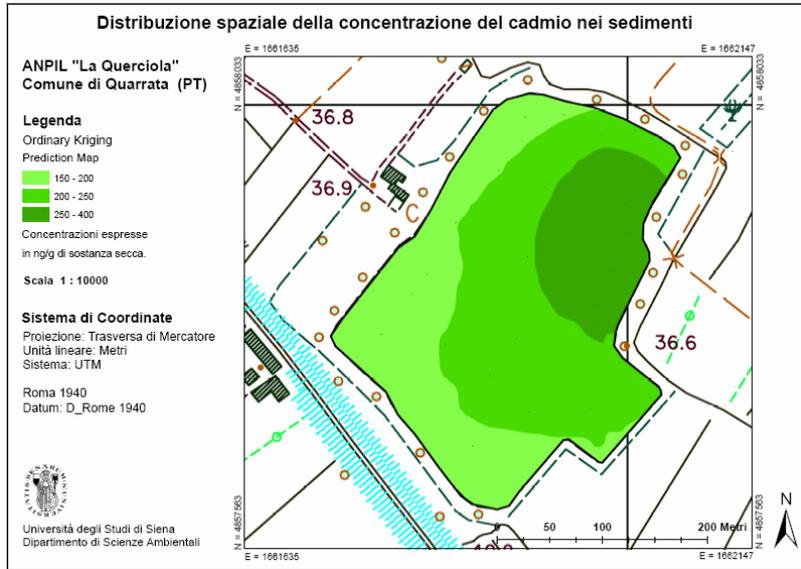
Mercurio - I livelli di mercurio sono generalmente contenuti in tutta l'area, livelli relativamente più elevati si riscontrano nella parte nord e centrale (Figura 38 – Allegato Carta 5).

Figura 38. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del mercurio nei sedimenti de La Querciola.



Cadmio - Anche i livelli di cadmio sono molto contenuti su tutta l'area e le concentrazioni maggiori si riscontrano nella parte est dell'area (Figura 39 – Allegato Carta 6).

Figura 39. Carta della distribuzione spaziale della concentrazione del cadmio nei sedimenti de La Querciola.



10) RISULTATI E DISCUSSIONI. ORGANISMI

Gambero Rosso della Louisiana (*Procambarus clarkii*)

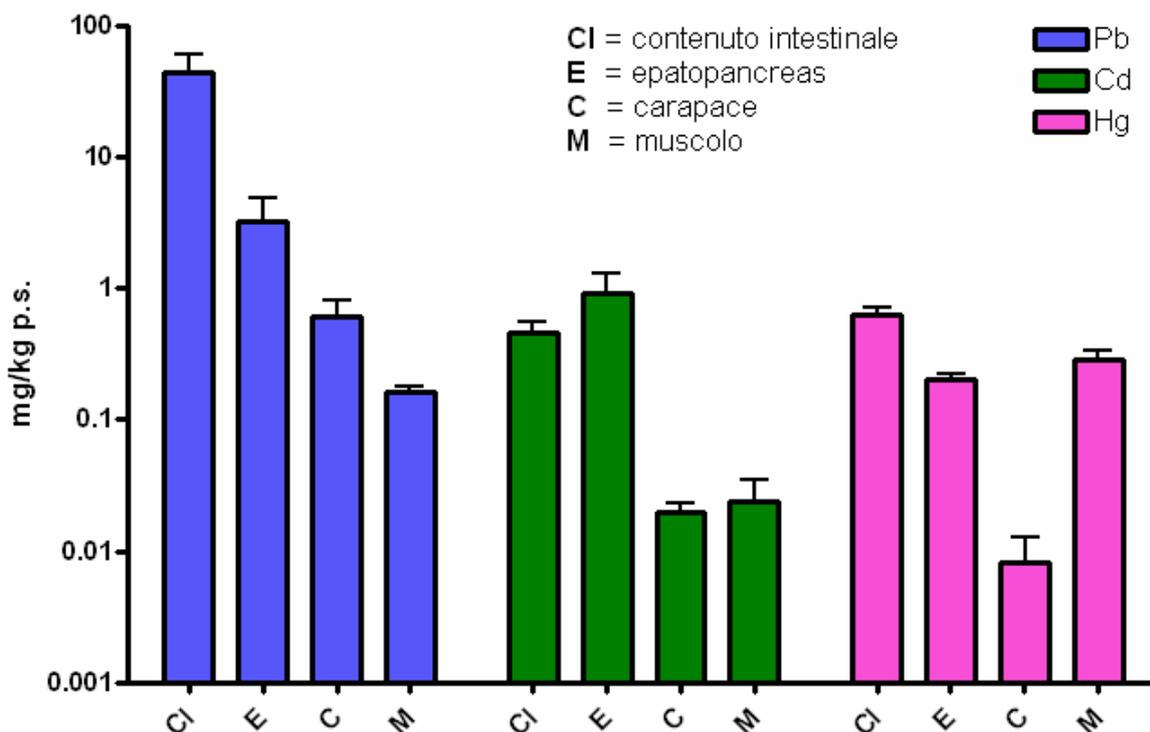
Il gambero rosso della Louisiana è stato definito un buon bioindicatore in quanto l'accumulo di elementi non essenziali nei suoi tessuti (epatopancreas, branchie, sangue e esoscheletro) in zone umide contaminate da metalli pesanti, riflette i livelli presenti nel sedimento (Anderson *et al.*, 1997; Madigosky *et al.*, 1991).

I risultati degli elementi indagati nel *Procambarus clarkii* sono rappresentati in Figura 40. I livelli di cadmio e mercurio nel muscolo, epatopancreas e esoscheletro misurati nei gamberi del Padule di Fucecchio sono simili a quelli di individui di controllo o individui in natura con bassi livelli, utilizzati in altri studi (Anderson *et al.*, 1997; Madigosky *et al.*, 1991; Shaikh *et al.*, 2005; Alcorlo *et al.*, 2006).

I livelli di Pb nell'epatopancreas e nel muscolo sono molto più elevati rispetto a quelli riscontrati da Anderson *et al.* (1997) in individui esposti sperimentalmente a sedimenti contaminati da piombo per 7 giorni e ad altri studi effettuati su popolazioni di gamberi in siti contaminati da metalli pesanti (Madigosky *et al.*, 1991).

I tre i metalli mostrano una simile distribuzione tra i vari tessuti considerati. I livelli più elevati si riscontrano nel contenuto intestinale e nell'epatopancreas. Le concentrazioni nel contenuto intestinale, tuttavia sono in parte dovute alla presenza di sedimento nel canale digestivo.

Figura 40. Livelli medi di cadmio piombo e mercurio nel contenuto intestinale, epatopancreas, carapace e muscolo del *Procambarus clarkii*.



Come ampiamente riportato in letteratura, l'epatopancreas, analogamente al fegato nei vertebrati, è un organo di accumulo per gli elementi in traccia, inoltre funge da filtro mettendo in atto meccanismi biochimici di detossificazione. Il cadmio ed il piombo infatti mostrano differenze altamente significative (Tabella 15) tra epatopancreas ed il muscolo. Per il cadmio i livelli più elevati, al contrario degli altri due metalli, si riscontrano nell'epatopancreas, questo può indicare che l'esposizione a questo elemento è contenuta e di tipo cronico. Infatti l'analisi statistica evidenzia delle correlazioni altamente significative tra i livelli di cadmio nell'epatopancreas e le misure che testimoniano un accumulo in funzione del tempo di esposizione dell'individuo al metallo biometriche (lunghezza del carapace ($r = 0.86$; $p < 0.01$), lunghezza totale dell'individuo ($r = 0.88$; $p < 0.01$) ed il peso ($r = 0.95$; $p < 0.01$)).

Il mercurio inorganico, rispetto agli altri due metalli, negli ambienti acquatici è sottoposto ad un processo di metilazione operato dai microorganismi, che lo trasforma nelle sue forme organiche (metilmercurio e dimetilmercurio prevalentemente). Il metilmercurio è un composto che presenta una lipoaffinità tale da consentire un facile passaggio attraverso le membrane cellulari e la successiva formazione di un legame stabile con i gruppi tiolici ($-SH$) delle proteine.

I livelli di mercurio determinati nel muscolo dei gamberi rossi della Louisiana sono più elevati rispetto all'epatopancreas e significativamente maggiori rispetto al carapace (Tabella 15) testimoniando la natura organica del mercurio.

Tabella 15. Analisi della varianza. Differenze tra i diversi tessuti nelle concentrazioni di cadmio piombo e mercurio.

Confronto organi/tessuti	Pb	Cd (valore di p)	Hg
Epatopancreas – Carapace	/	< 0.01	/
Epatopancreas – Muscolo	< 0.01	< 0.01	/
Cont. Intestinale – Carapace	< 0.05	< 0.05	< 0.01
Cont. Intestinale – Muscolo	< 0.01	< 0.01	/
Muscolo - Carapace	/	/	< 0.01

Kruskal-Wallis test: $H(3, N=33) = 23.5$ $p < 0.01$

I livelli di piombo, cadmio e mercurio nel muscolo dei gamberi del Padule di Fucecchio rientrano nei valori limite previsti dalla Comunità Europea. Il regolamento (CE) N. 466/2001 della Commissione Europea dell'8 marzo 2001, che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari, riporta infatti per la parte edibile dei crostacei, escludendo le carni scure del granchio, livelli di piombo, cadmio e mercurio di 2.5 mg/kg p.s..

I risultati suggeriscono che la popolazione di gamberi del Padule di Fucecchio sono sottoposti ad un forte input di piombo come si può dedurre dagli elevati livelli determinati nel contenuto intestinale (43.84 ± 47.48 mg/kg p.s.) e dall'evidente accumulo a livello dell'epatopancreas (3.217 ± 4.850 mg/kg p.s.). Alcune specie di uccelli che hanno introdotto nella dieta i gamberi rossi della Louisiana (Figura 41) assumono livelli elevati di piombo, presente soprattutto nel contenuto intestinale, che potrebbero determinare effetti sulla riproduzione (Edens e Garlich, 1983). Anche alcune specie di pesci che si nutrono del gambero (Figura 42) sono sottoposti ad un input di piombo che potrebbe determinare

effetti dannosi al sistema riproduttivo (Pundir e Sharma 1991; Tulasi *et al.*, 1989). Con l'utilizzo anche a scopo alimentare, questo crostaceo potrebbe risultare un vettore di piombo anche per l'uomo, non tanto per i livelli accumulati nella parte edibile, ovvero il muscolo, quanto per il sedimento presente nel contenuto intestinale spesso difficile da eliminare.

Figura 41. Specie di uccelli presenti nel Padule di Fucecchio che includono nella dieta alimentare il *Procambarus clarkii*.

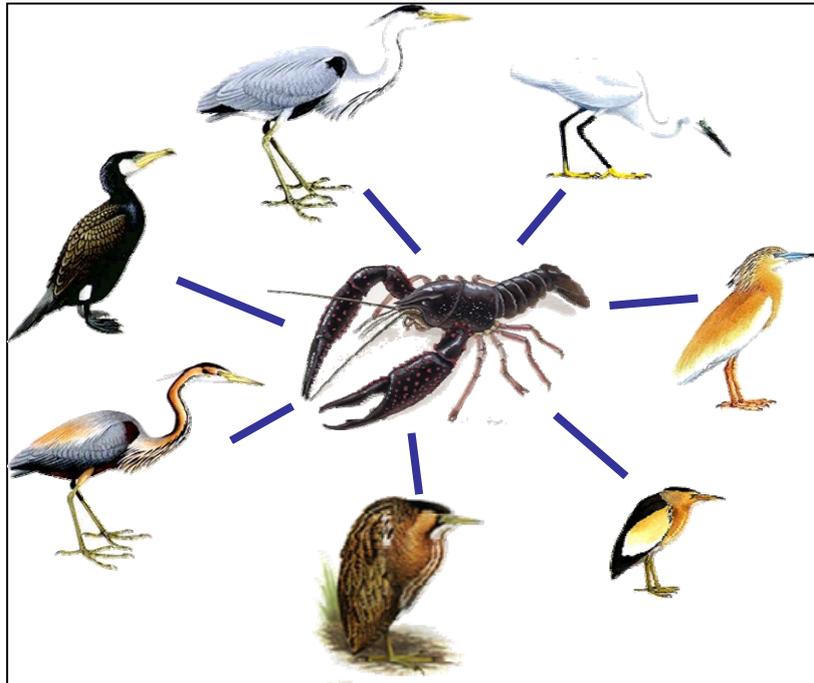
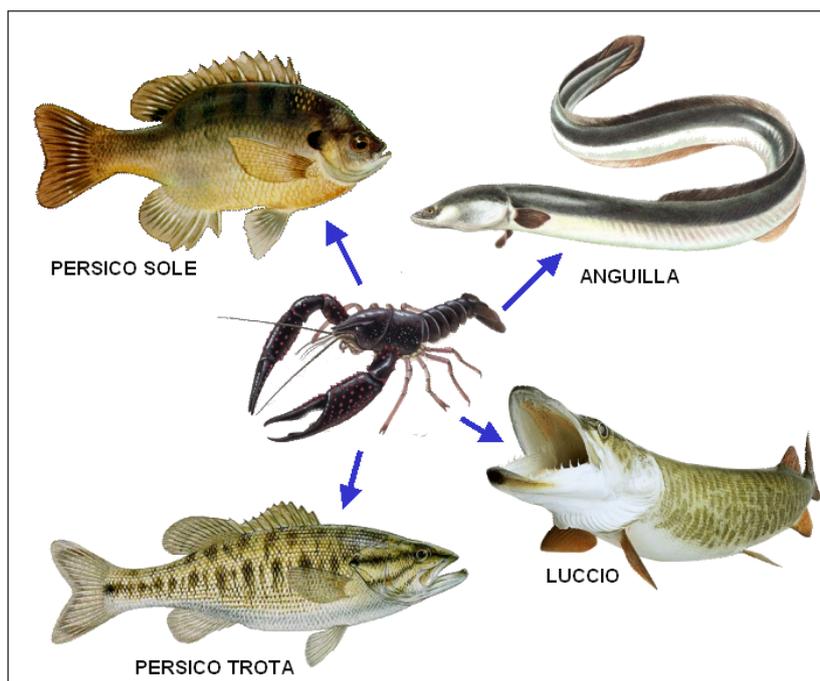


Figura 42. Specie di pesci presenti nel Padule di Fucecchio che includono nella dieta alimentare il *Procambarus clarkii*.

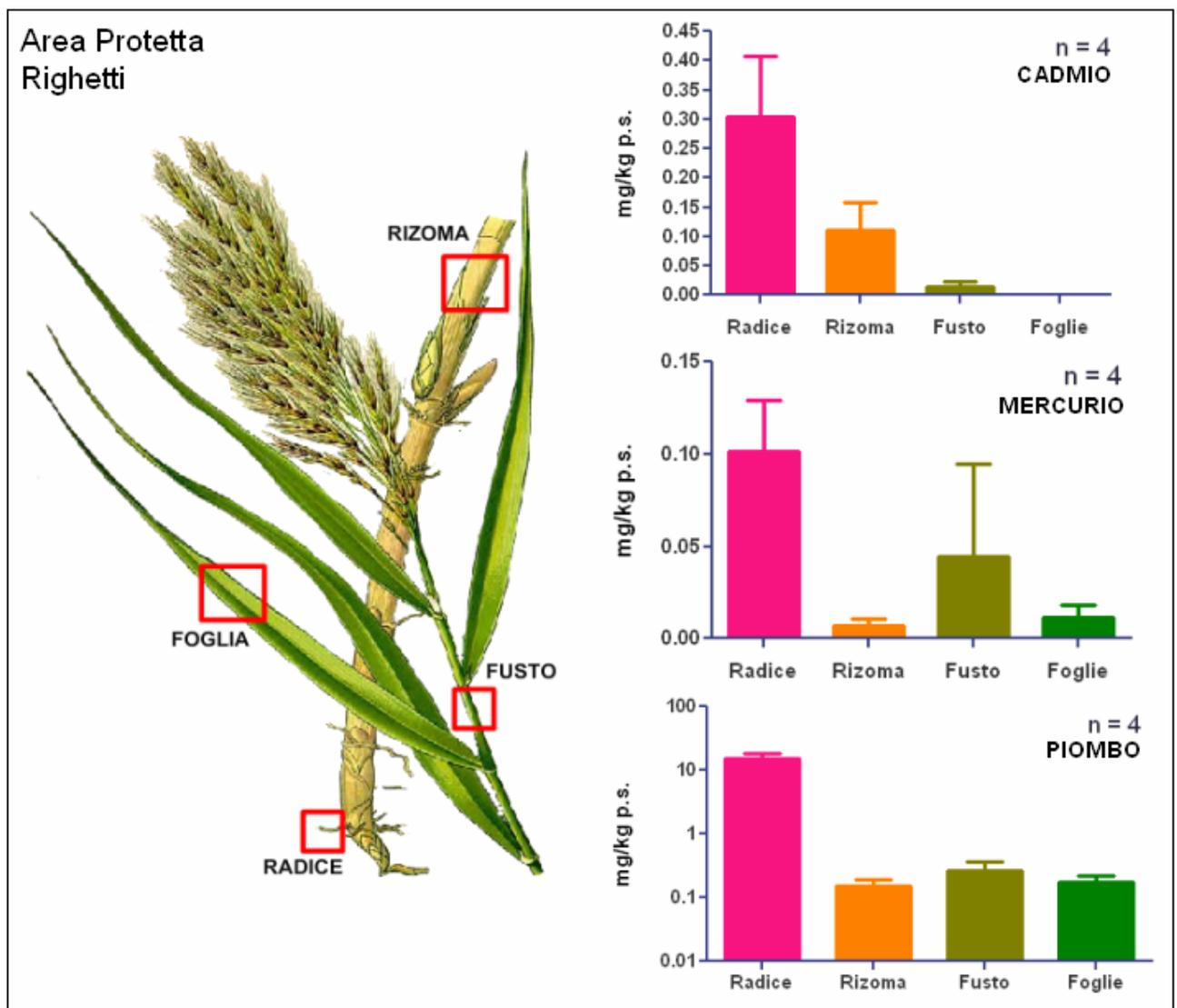


Cannuccia Palustre (Phragmites australis)

I livelli di mercurio cadmio e piombo determinati nelle differenti strutture della cannuccia *Phragmites australis* sono riportati nelle Figure 43 e 44.

La *Phragmites australis* è una macrofita acquatica distribuita ampiamente in tutto il globo che presenta capacità di accumulo di alcuni metalli pesanti molto più marcate rispetto ad altre macrofite (Aksoy *et al.*, 2005). Le concentrazioni di mercurio cadmio e piombo determinati nelle varie parti della pianta nell'area venatoria e nell'area protetta I Righetti (Figura 43 e Figura 44) sono in linea con quanto riportato in letteratura per aree non contaminate (Vymazal *et al.*, 2009); i livelli più elevati dei metalli pesanti si riscontrano nella radice mentre quelli più contenuti nelle altre parti della macrofita (rizomi, fusto e foglie).

Figura 43. Livelli medi di mercurio cadmio e piombo nella radice, rizoma, fusto e foglie della *Phragmites australis* nell'Area Protetta "I Righetti".



Sia per l'area venatoria che per l'Area Protetta I Righetti i livelli di piombo e mercurio nella radice sono risultati significativamente più elevati (Tabella 16) rispetto a quelli del rizoma confermando che il tessuto che maggiormente accumula mercurio e piombo è la radice.

Figura 44. Livelli medi di mercurio cadmio e piombo nella radice e rizoma della *Phragmites australis* nell'aea venatoria. Tra parentesi numero di individui.

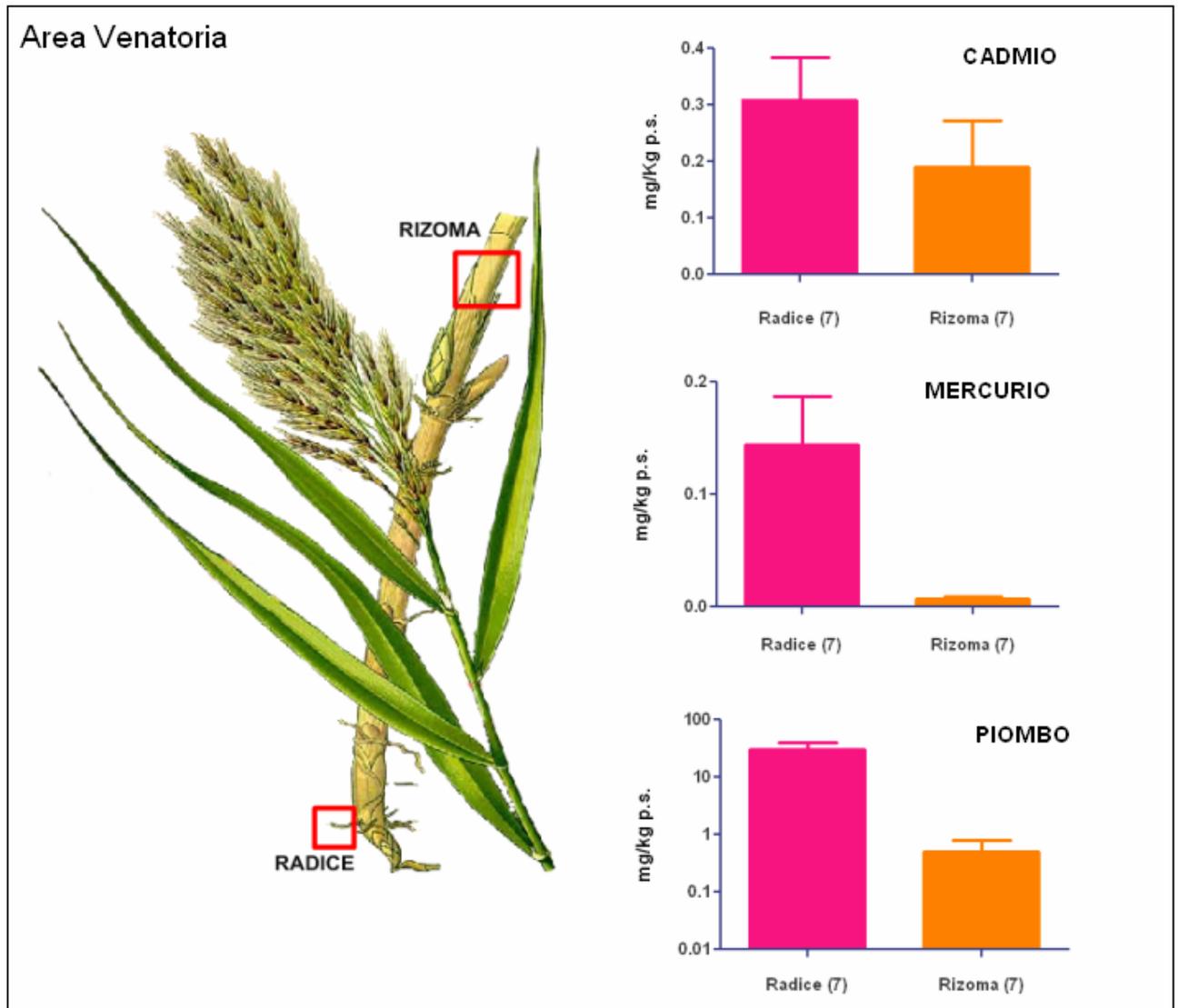


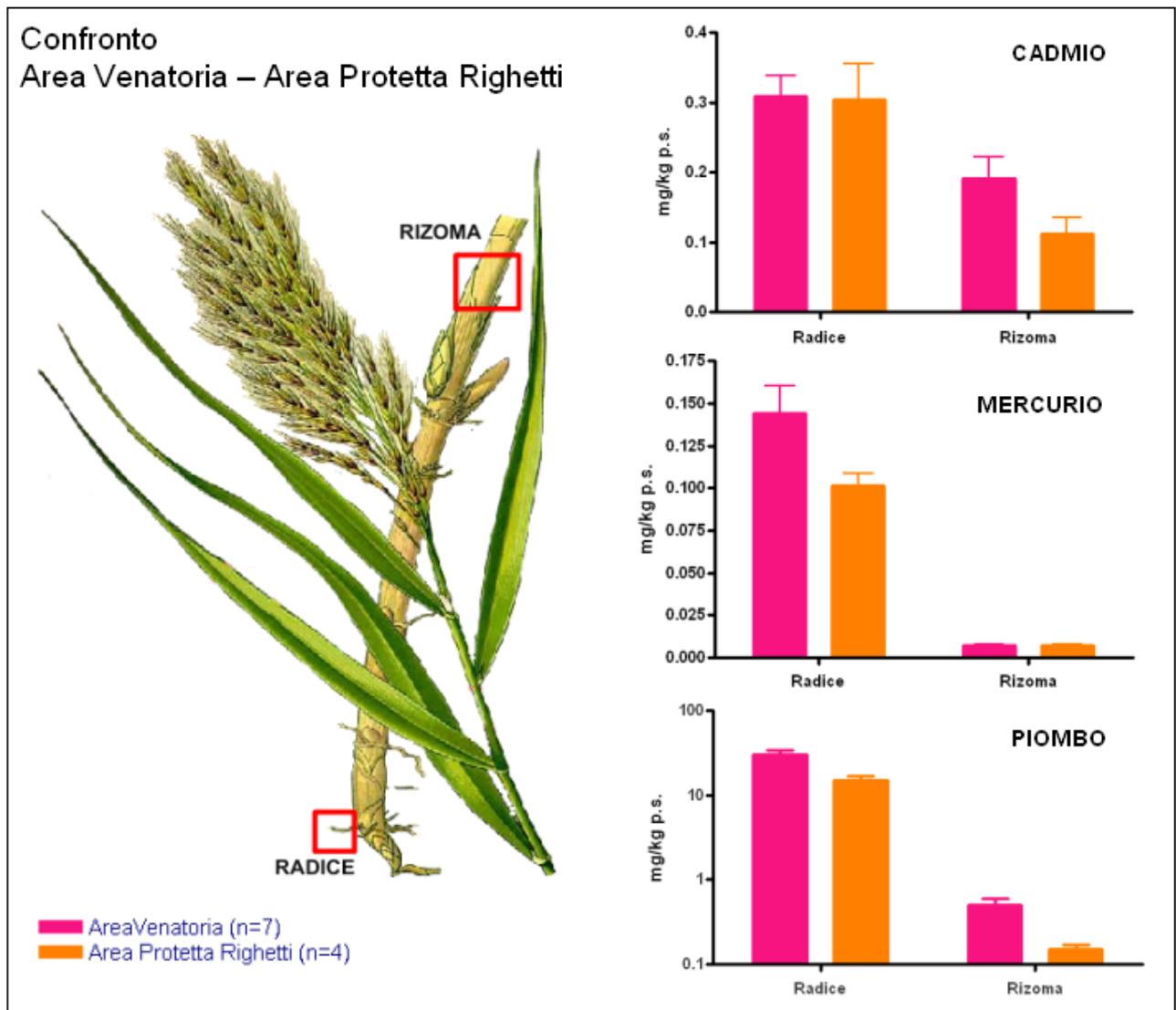
Tabella 16. Differenze significative tra rizoma e radice nei livelli di mercurio e piombo per l'area venatoria e l'Area Protetta I Righetti.

Confronto Radice - Rizoma	Area Venatoria	Area Protetta I Righetti
Hg	U=0; p<0.01	U=0; p<0.05
Pb	U=0; p<0.01	U=0; p<0.05

Dal confronto dei livelli di piombo, cadmio e mercurio tra i campioni provenienti dall'area Protetta I Righetti e quelli provenienti dall'area venatoria (Figura 45) si può notare che, sebbene le differenze non siano significative, nell'area venatoria la radice presenta concentrazioni di piombo (30 ± 28.49 mg/kg p.s.) e mercurio (0.14 ± 0.11 mg/kg p.s.) più elevate mentre per il cadmio i livelli sono simili.

Nel rizoma i livelli di piombo e cadmio per l'area venatoria sono più elevati rispetto all'area protetta I Righetti, mentre per il mercurio non si rilevano differenze sostanziali e le concentrazioni sono prossime ai limiti di rilevabilità strumentale.

Figura 45. Confronto dei livelli di piombo, cadmio e mercurio tra i campioni provenienti dall'area Protetta I Righetti e quelli provenienti dall'area venatoria.



Livelli di piombo nella radice di 30 ± 28.49 mg/kg p.s. indicano una forte contaminazione dell'area (Deng *et al.*, 2004), come riscontrato dalle concentrazioni determinate nel sedimento

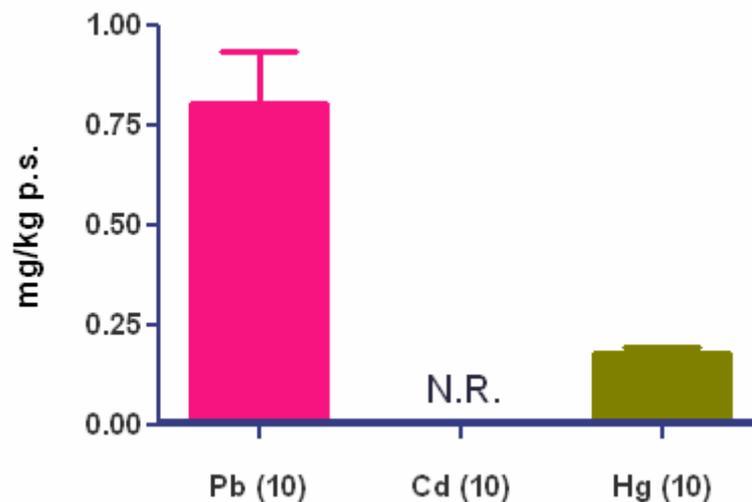
Alborella (*Alburnus alburnus*)

I risultati relativi alle determinazioni effettuate su esemplari di alborella (*Alburnus alburnus*) sono riportati sinteticamente in Figura 46.

I livelli di mercurio determinati nelle carcasse sono prossimi ai limiti di rilevabilità strumentale mentre i livelli di cadmio non sono rilevabili. Questo indica una bassa esposizione della specie a questi due metalli pesanti che presentano valori al di sotto dei limiti di legge per i prodotti della pesca riportati nella gazzetta ufficiale delle Comunità Europee (Regolamento (CE) N. 466/2001 della Commissione Europea dell'8 marzo 2001). I livelli di piombo sono più elevati rispetto al cadmio e al mercurio e sono prossimi ai limiti di legge riportati dalla suddetta gazzetta, sebbene i limiti di legge sono fissati per la parte edibile (muscolo) e non per l'intera carcassa.

L'andamento che si osserva in Figura 29 riflette grosso modo quello osservato nei sedimenti, questo induce a ipotizzare che questi livelli possono essere dovuti non solo dai processi di bioaccumulo dell'organismo ma anche dalla frazione di sedimento presente a livello dell'intestino. In molti ambienti, come nel Padule di Fucecchio l'alborella costituisce un importante anello della catena alimentare di pesci predatori come il luccio, il persico trota e il persico reale e può quindi trasferire, come il gambero rosso della Louisiana, parte del piombo accumulato e/o presente nel sedimento del contenuto intestinale agli organismi appartenenti a livelli trofici superiori.

Figura 46. Livelli medi di piombo cadmio e mercurio determinati nella carcassa dell'alborella. Tra parentesi numero di individui.

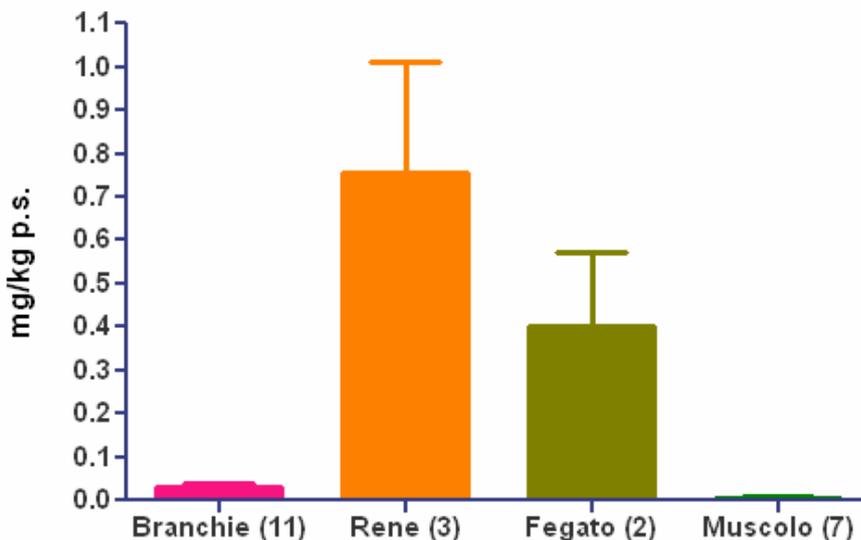


Carpa (*Cyprinus carpio*)

In Figura 47 sono riportati i livelli di cadmio determinati nelle branchie, rene, fegato e muscolo della carpa (*Cyprinus carpio*). L'andamento evidenzia un accumulo a livello del rene e del fegato mentre nelle branchie e nel muscolo i livelli sono prossimi ai limiti di rilevabilità strumentale.

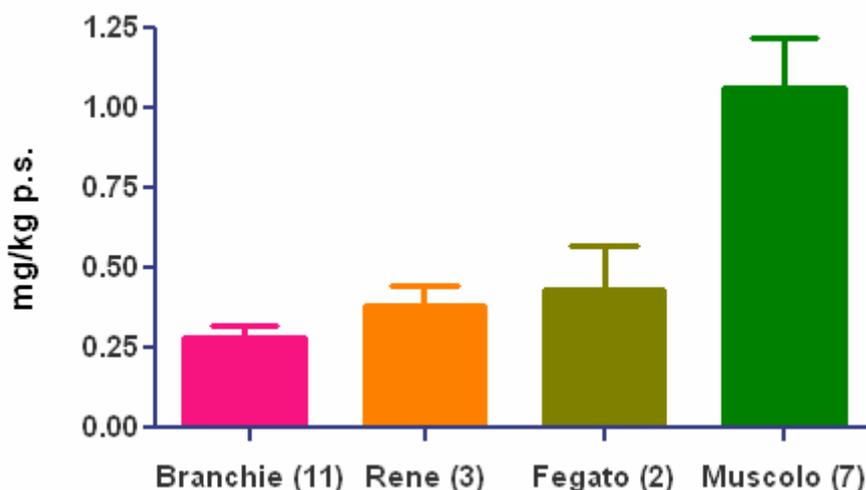
Livelli maggiori di cadmio nel rene in individui adulti rispetto agli altri tessuti, soprattutto rispetto alle branchie, indicano una bassa esposizione al metallo con un accumulo di tipo cronico (Reynders *et al.* 2008). I livelli nel fegato e nel rene sono confrontabili con quelli determinati in carpe provenienti da aree non inquinate (Carpenè *et al.*, 1994).

Figura 47. Livelli medi di cadmio nelle branchie, rene, fegato e muscolo di esemplari adulti di *Cyprinus carpio*. Tra parentesi numero di individui.



Per il mercurio (Figura 48) invece il muscolo presenta livelli maggiori, questo significa che l'input di mercurio che la specie riceve con l'alimentazione è in prevalenza in forma organica (metilmercurio) (Falter e Scholer, 1994). I livelli nel muscolo sono comunque al di sotto dei limiti di legge per i prodotti della pesca riportati nella gazzetta ufficiale delle Comunità Europee (regolamento (CE) N. 466/2001 della Commissione Europea dell'8 marzo 2001).

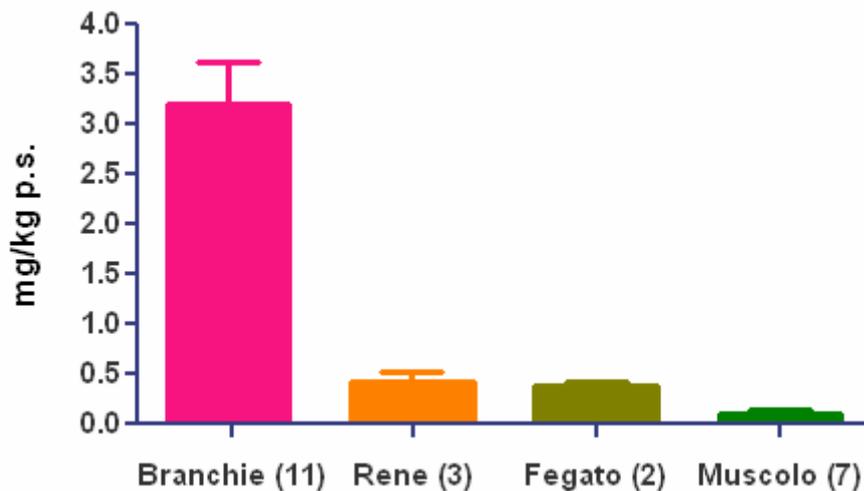
Figura 48. Livelli medi di mercurio nelle branchie, rene, fegato e muscolo di esemplari adulti di *Cyprinus carpio*. Tra parentesi numero di individui.



Per il piombo (Figura 49) le branchie presentano valori maggiori rispetto agli altri tessuti, questo evidenzia l'esistenza di un input elevato di piombo. Le branchie sono considerate, come anche il rene ed il fegato, un tessuto target che essendo metabolicamente molto attivo può accumulare alti livelli di metalli pesanti (Kalay e Erdem 1995; Canli 1995; Spehar *et al.*, 1982; Weis e Weis 1989; Woo *et al.*, 1993). Va comunque tenuto in

considerazione che le branchie, sebbene siano state sciacquate con acqua deionizzata, possono trattenere particelle di sedimento nel muco che le ricopre, contribuendo, anche considerevolmente, alle concentrazioni totali determinate.

Figura 49. Livelli medi di piombo nelle branchie, rene, fegato e muscolo di esemplari adulti di *Cyprinus carpio*. Tra parentesi numero di individui.

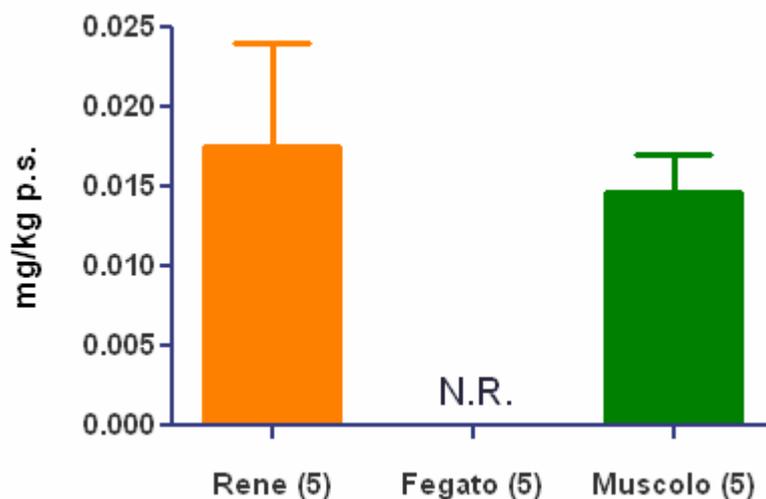


Pesce gatto (*Ictalurus punctatus*)

Per il pesce gatto (*Ictalurus punctatus*) sono stati scelti esemplari giovani 5-6 cm in modo da ottenere informazioni sull'entità della contaminazione in atto escludendo la componente accumulo nel tempo. Negli esemplari adulti infatti, come abbiamo visto per la carpa, i livelli dei metalli riflettono, soprattutto nelle esposizioni croniche, l'accumulo avvenuto nel tempo.

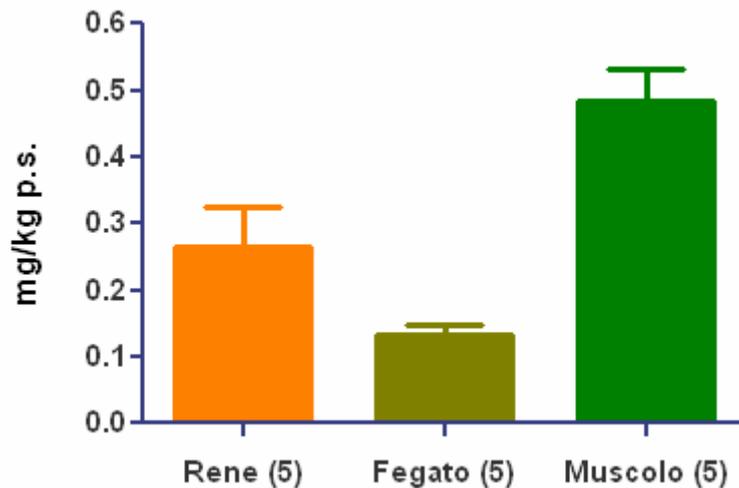
I livelli di cadmio determinati nel rene, fegato e muscolo in giovani esemplari di pesci gatto sono risultati molto contenuti e prossimi ai limiti di rilevabilità strumentale (Figura 50), per questo è possibile ipotizzare una bassa esposizione da cadmio. In letteratura per individui adulti provenienti da aree non contaminate si riscontrano livelli di cadmio di 0.30 e 1.36 mg/kg p.s. nel fegato e nel rene rispettivamente (Carpenè *et al.*, 1994).

Figura 50. Livelli medi di cadmio nel rene, fegato e muscolo in *Ictalurus punctatus*. Tra parentesi numero di individui.



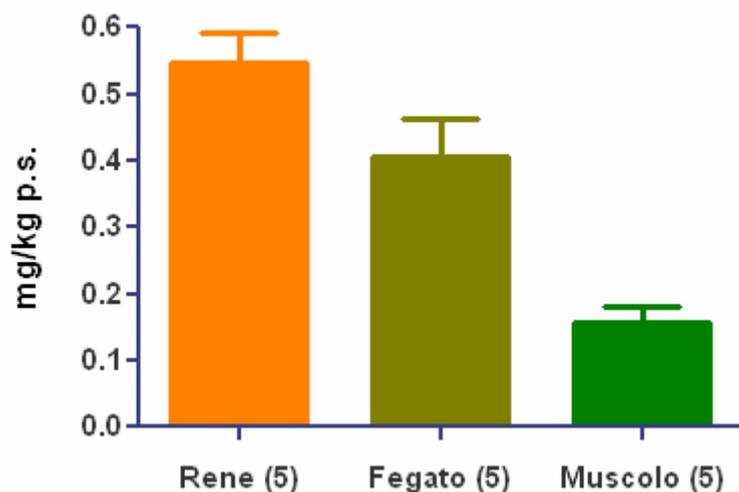
Per il mercurio (Figura 51) invece il muscolo mostra concentrazioni più elevate rispetto al rene e al fegato come abbiamo già osservato per la carpa (Figura 48) rafforzando l'ipotesi che l'input di mercurio che la specie riceve con l'alimentazione è in prevalenza in forma organica (metilmercurio) (Falter e Scholer, 1994).

Figura 51. Livelli medi di mercurio nel rene, fegato e muscolo in *Ictalurus punctatus*. Tra parentesi numero di individui.



I livelli di piombo (Figura 52) riflettono invece lo stato di contaminazione elevata che esiste nel padule che ha determinato un evidente accumulo di piombo in giovani individui anche a livello muscolare. Livelli più elevati di piombo nel rene dei pesci indicano una esposizione recente ad alte concentrazioni del metallo (Dallinger *et al.*, 1987).

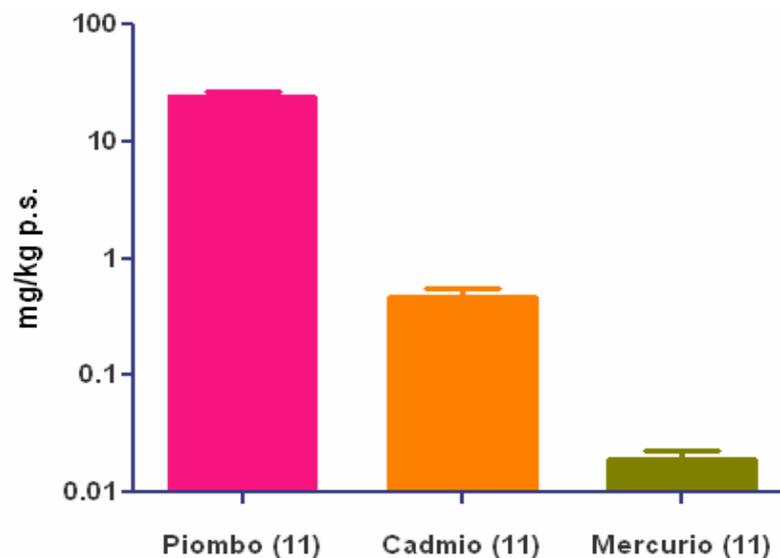
Figura 52. Livelli medi di piombo nel rene, fegato e muscolo in *Ictalurus punctatus*. Tra parentesi numero di individui.



Nutria (*Myocastor coypus*)

In Figura 53 sono rappresentati i livelli di piombo, cadmio e mercurio riscontrati nelle feci della nutria (*Myocastor coypus*). Il cadmio e il mercurio presentano valori molto contenuti e fanno escludere un input elevato di questi due metalli nella dieta del roditore. Mentre le elevate concentrazioni di piombo (25 mg/kg p.s.) testimoniano l'elevata contaminazione da piombo che insiste nel padule di Fucecchio. Questi livelli sono sicuramente dovuti alla frazione di sedimento che la nutria ingerisce durante l'alimentazione. Per valutare se la popolazione di nutrie residenti nel padule sia interessata da effetti dovuti dal piombo occorre indagare su biomarker specifici di effetto (ALA-D e porfirine) che permettono di valutare se esiste un rischio per la specie o per altre specie di mammiferi appartenenti allo stesso livello trofico.

Figura 53. Livelli di piombo, cadmio e mercurio determinati negli escrementi della nutria. Tra parentesi numero di individui.



11) CONCLUSIONI

L'obiettivo principale posto nel progetto di ricerca è stato quello di delineare un quadro conoscitivo completo sulla "...presenza di piombo, ed altri metalli pesanti nelle aree umide del Padule di Fucecchio e "La Querciola" di Quarrata".

La ricerca effettuata ha permesso la realizzazione di uno studio di tipo ecotossicologico che si è avvalso di diversi approcci metodologici:

- analisi chimico-fisica dei sedimenti (principale comparto di accumulo dei pallini) per determinare i livelli di piombo, mercurio e cadmio e la densità dei pallini;
- biomonitoraggio con l'utilizzo di specie animali e vegetali appartenenti a diversi livelli trofici per determinare lo stato di contaminazione da metalli pesanti del comparto biotico;
- integrazione e gestione dei dati in un Sistema Informativo Territoriale (SIT).

L'obiettivo principale è stato raggiunto attraverso la realizzazione di obiettivi specifici che hanno permesso la realizzazione in concreto di prodotti parziali e/o finali del progetto di seguito sinteticamente elencati.

Prodotti/documenti
Archivio documenti Scheda inquadramento della problematica
Foglio elettronico dati specifici per SIT: Concentrazione di Hg, Cd, Pb
Foglio elettronico dati relativi alla densità dei pallini di piombo nei sedimenti e alla concentrazione di Hg, Cd, Pb nella componente biotica
Relazioni intermedie Presentazione dati parziali Workshop
Strati informativi specifici per l'implementazione del SIT Provincia PT.
Carte tematiche specifiche
Relazione conclusiva

La vasta mole di dati ottenuta nelle varie fasi della ricerca è stata valutata in generale alla luce delle informazioni reperite nella letteratura scientifica di settore oltre che in riferimento ai valori indicati nelle normative (quando disponibili).

Ulteriori valutazioni sono scaturite dal confronto tra risultati ottenuti per le due aree oggetto della ricerca ovvero il Padule di Fucecchio e La Querciola di Quarrata.

Per la sola area del Padule di Fucecchio, più estesa e più diversificata da un punto di vista territoriale e/o ambientale, ulteriori considerazioni sono scaturite confrontando le differenti tipologie di area individuate in base alle caratteristiche idrogeologiche e di utilizzo antropico del suolo con particolare riferimento alla presenza o meno dell'attività venatoria.

Uno screening realizzato su un numero limitato di campioni di prova, ha consentito di valutare in via preliminare un più ampio set di elementi quali Al, Fe, Cr, Ni, V, Cu, Fe, e Zn oltre a Hg, Pb e Cd oggetto della ricerca.

Una sezione aggiuntiva della ricerca, dedicata ad un gruppo particolare di campioni raccolti lungo il Fosso Sibolla, ha permesso di evidenziare una situazione critica in relazione all'area di ricaduta di un poligono di tiro.

Infine l'elaborazione cartografica, prodotta per singolo tematismo per ciascuna delle due aree di studio, ha consentito una descrizione sintetica, immediata ed esaustiva della presenza di ciascuno dei metalli indagati realizzando così una sorta di fotografia dello stato della contaminazione riferita al momento della realizzazione dello studio ovvero il 2008.

I livelli di piombo misurati nei sedimenti del Padule di Fucecchio e de La Querciola di Quarrata sono risultati in generale molto elevati e paragonabili a quanto rilevato in altre aree considerate inquinate.

Il 96.4% dei campioni analizzati per il Padule di Fucecchio ed il 95% per La Querciola di Quarrata eccede il valore di 30 mg/kg p.s. stabilito come standard di qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009), indicando una forte contaminazione da piombo.

Sebbene sia le concentrazioni di questo elemento e che le frequenze di rinvenimento dei pallini di piombo siano lievemente più contenute nelle Riserve Naturali rispetto alle aree di caccia (in particolare più basse per i Righetti dove da più tempo (circa 34 anni) non viene praticata la caccia), la contaminazione risulta ampiamente diffusa su tutta l'area indagata, senza mostrare, inoltre, differenze sostanziali tra le diverse tipologie di terreno considerate (area aperta, canneto, chiaro, canale, beccacciaia).

Le elaborazioni cartografiche prodotte descrivono, quindi, per il padule di Fucecchio, una contaminazione ampiamente diffusa con concentrazioni che ricadono tutte al di sopra del valore di 30 mg/kg p.s. indicato come standard di qualità, con un valore medio di 115.6 mg/kg p.s.. I livelli maggiori di piombo si riscontrano nel settore centrale dove sono presenti la maggior parte dei chiari in cui veniva e/o viene praticata l'attività venatoria ma anche gran parte dell'area protetta Le Morette. I livelli appaiono relativamente più contenuti avvicinandosi al settore nord in cui è presente l'area protetta I Righetti e al settore orientale in prossimità del canale del Terzo. Per quanto riguarda La Querciola di Quarrata, i livelli più elevati di piombo si riscontrano nella parte sud orientale e vanno decrescendo in direzione nord-est.

La caccia da appostamento fisso, rispetto alla caccia vagante, come è noto, determina la ricaduta su superfici limitate di quantità elevate di pallini.

Il range delle frequenze di pallini di piombo registrato per il Padule di Fucecchio (0-311.11 n°/m²) è risultato molto ampio e più elevato anche rispetto a quanto indicato per aree umide in cui si pratica e/o si praticava la caccia sia del Nord America che europee. La frequenza determinata per La Querciola, con un range che va da 0 a 133.33 n°/m², è invece relativamente più contenuta.

Nonostante a causa dei lunghi tempi di persistenza nell'ambiente siano stati spesso impropriamente considerati inerti, in realtà, a seconda delle condizioni chimico-fisiche ambientali, i pallini di piombo vanno incontro a lente trasformazioni che producono specie molecolari in grado di diffondersi più facilmente nell'ambiente.

Tenendo presente quindi che la caccia agli anatidi da appostamento fisso nell'area umida è una delle attività storicamente praticate nel Padule di Fucecchio e nella Querciola di Quarrata e che la totale degradazione dei pallini depositati nel suolo o nel sedimento è stata stimata in un intervallo di tempo che va da 30 a 300 anni (Jørgensen e Willems, 1987) il quadro complessivo delineato appare estremamente critico.

I dati della presente ricerca, infatti rivelano le condizioni tipiche che determinano il realizzarsi di entrambe le possibili conseguenze negative connesse alla immissione nelle aree umide di un numero elevato di pallini di piombo ovvero da un lato l'intossicazione degli uccelli per l'ingestione diretta dei pallini e dall'altro la contaminazione generalizzata per tutti gli organismi animali e vegetali presenti nell'area dovuta alla pur lenta, disintegrazione e degradazione dei pallini che aumenta la biodisponibilità del piombo ed il suo possibile ingresso in tutta la rete trofica.

Tali condizioni costituiscono quindi una vera e propria minaccia per i flussi di uccelli acquatici che utilizzano le nostre aree umide come punti di sosta (stepping stones) nelle migrazioni tra Africa ed Europa. Gli uccelli acquatici (in particolare gli Anseriformi e i Caradriformi) per le loro abitudini alimentari sono i più colpiti da avvelenamento per l'ingestione di pallini di piombo, alimentandosi di norma setacciando il sedimento sul fondo degli specchi d'acqua o dei pantani. Il padule di Fucecchio, in particolare, la più grande palude interna italiana riveste un ruolo rilevante all'interno della rete di aree umide collegano le paludi e le lagune costiere tirreniche alle aree umide romagnole e dell'alto Adriatico.

Più insidioso è il fenomeno connesso alla degradazione dei pallini che aumenta la biodisponibilità del piombo e di conseguenza il suo possibile ingresso in tutta la rete trofica.

La degradazione dei pallini di piombo accumulati nel sedimento delle aree umide dipende da vari fattori. Condizione aerobiche e acide in concomitanza con fattori fisici come il regime dei flussi idrici, il tipo di sedimento e la frequenza del rimescolamento (disturbo) del sedimento aumentano la degradazione dei pallini. La mobilità del piombo elementare e dei composti che si hanno con la degradazione del pallino è influenzata dalla piovosità, la copertura vegetativa, l'acidità del suolo e la quantità di sostanza organica presente nel sedimento (Scheuhammer e Norris, 1996).

Il pH è uno dei fattori più importanti per quanto riguarda la mobilità e la biodisponibilità del piombo (Swaine, 1986). Ad una diminuzione di una unità di pH, l'incremento del piombo del Pb²⁺ in soluzione aumenta di circa 2 ordini di grandezza. Viceversa, le rocce contenenti calcio, magnesio, ferro, o altri minerali possono alzare il pH dell'acqua e far precipitare il piombo in soluzione. Solo livelli molto contenuti possono rimanere in soluzione con un pH>8.0.

Considerando che il pH delle acque del bacino del padule di Fucecchio presenta un range che va da 7.1 a 8.2(dati ARPAT 2006), che le acque del padule sono ricche di materiale in

sospensione, che il contatto dei pallini con il mezzo acqueo è pressoché continuo e che il rimescolamento del sedimento (nei chiari e nei canali) è occasionale o frequente, si può ipotizzare che la mobilità del piombo nelle acque del bacino del Padule di Fucecchio sia tendenzialmente "elevata"- "molto elevata" secondo lo schema riportato in letteratura da Sever, 1993 (Tabella 13). Queste condizioni, quindi, se da un lato contribuiscono a tempi relativamente più rapidi per la degradazione del pallino, dall'altro facilitano la diffusione del piombo nelle forme chimiche relativamente più biodisponibili andando ad interessare tutte le specie presenti nell'area non solo gli uccelli.

Un interessante risultato è quello ottenuto dal confronto tra i dati de La Querciola e dei chiari da caccia del padule di Fucecchio. Sebbene in ambedue le aree venga praticata una regolare attività venatoria, i livelli di piombo nel sedimento rilevati nei campioni de La Querciola sono, tuttavia, evidentemente più contenuti rispetto a quelli del Padule di Fucecchio. Questo risultato potrebbe essere ricondotto a differenze nella composizione del sedimento (contenuto di sostanza organica, pH, caratteristiche mineralogiche, frazione granulometrica) oppure ad una differenza nell'incidenza dell'attività venatoria (al momento non quantificabile) tra le due aree. I dati relativi alla densità dei pallini, più bassa per La Querciola rispetto ai chiari del Padule di Fucecchio, indicherebbero indirettamente una più contenuta attività venatoria. Va tuttavia evidenziato che il chiaro de La Querciola, diversamente dai chiari considerati per il Padule di Fucecchio, viene sottoposto ad arature annuali oltre che ad allagamenti e svuotamenti periodici. L'azione combinata del rimescolamento dei sedimenti con una sorta di lavaggio operato dall'acqua porta da un lato alla distribuzione dei pallini negli strati più profondi del terreno e dall'altro ad un aumento della lisciviazione del metallo, quindi verosimilmente ad una maggiore rimozione del piombo dagli strati superficiali (Scheuammer e Norris 1996).

Questo tipo di gestione, anche se realizzata per altre finalità, potrebbe quindi aver contribuito a determinare i minori tenori di piombo nell'area de La Querciola e, con le opportune attenzioni e gli opportuni adattamenti, potrebbe essere impiegata a livello di "esperimento pilota" in alcuni chiari selezionati per verificarne l'efficacia e validarne l'uso.

Un'area particolarmente critica considerata come "caso studio" è quella lungo il Fosso Sibolla nei pressi di un poligono di tiro. I risultati ottenuti individuano questa area come una ulteriore fonte di piombo con livelli elevatissimi in termini di concentrazioni di questo elemento e densità dei pallini. Sebbene i livelli di piombo tendano a diminuire allontanandosi dal punto di emissione, il fenomeno di contaminazione rimane comunque importante andando inoltre ad interessare anche la parte del padule di Fucecchio che riceve le acque del fosso Sibolla.

Lo screening realizzato su un numero limitato di campioni di prova prelevati nell'area del Padule di Fucecchio, ha consentito di valutare in via preliminare un più ampio set di elementi quali Al, Fe, Cr, Ni, V, Cu, Fe, e Zn oltre a Hg, Pb e Cd oggetto della ricerca. Tra questi elementi indagati i livelli di cromo e nichel sono risultati eccedere i valore di 50 mg/kg p.s. e 30 mg/kg p.s. rispettivamente stabiliti come Standard di Qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009). Tali livelli potrebbero essere dovuti a reflui di cartiere, concerie, setifici, colorifici che possono contenere livelli considerevoli di tali elementi che, se non opportunamente depurati vanno a contaminare l'ecosistema acquatico.

Per quanto concerne i livelli di cadmio e mercurio, ottenuti per il Padule di Fucecchio questi rientrano nel range dei livelli naturali riportati la crosta terrestre e nei sedimenti. Pur superando come valore medio il livello di 0.3 mg/kg p.s., indicato come standard di qualità (Allegato 1 del Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006, aggiornato con il D.M. "Ambiente" n. 56 del 14 aprile 2009), le concentrazioni rilevate possono essere considerate per lo più prossime a tale valore ad eccezione di alcuni dati che contribuiscono ad una alta variabilità intorno alla media. Sebbene in futuro sia auspicabile che tali elementi vengano comunque monitorati, si può affermare che, in generale, il sedimento del Padule di Fucecchio non è interessato da fenomeni evidenti di contaminazione da cadmio e mercurio. La presenza di questi elementi, inoltre, non ha come atteso nessuna relazione con l'attività venatoria.

Le elaborazioni cartografiche prodotte per questa area descrivono, quindi, per il mercurio i livelli lievemente maggiori nel settore sud occidentale, mentre in gran parte del settore centrale e sud orientale i livelli riflettono i normali tenori di mercurio presenti nei sedimenti. Il cadmio presenta una distribuzione delle concentrazioni simile a quella del mercurio. I livelli più elevati sono comunque relativi a campioni prelevati in prossimità dei canali che recapitano le acque nel bacino del padule a est nel fosso della Nievolina (Casotto del Lillo e di fronte alla pioppeta centrale) e a nord nel Torrente Pescia Nuova (Area protetta i Righetti).

Come per il padule di Fucecchio i livelli di cadmio e mercurio nella riserva La Querciola rientrano nel range dei livelli naturali che si riscontrano nella crosta terrestre e nei sedimenti e sono prossimi ai livelli indicati come standard di qualità. Si può quindi escludere per questa area una contaminazione da cadmio e mercurio. Le carte prodotte descrivono livelli di mercurio generalmente contenuti in tutta l'area, con valori relativamente livelli relativamente più elevati nella parte nord e centrale. Anche per il cadmio i livelli mostrati nelle carte sono in generale molto contenuti le concentrazioni maggiori si riscontrano nella parte est dell'area.

I risultati ottenuti dalle analisi dei livelli di cadmio piombo e mercurio effettuate sui vari tessuti di organismi animali e vegetali presenti nel Padule di Fucecchio mostrano chiaramente che esiste una forte contaminazione da piombo che è andata ad interessare diversi livelli della rete trofica. Mentre per il mercurio ed il cadmio non si osservano negli organismi processi di accumulo evidenti riconducibili a fenomeni di contaminazione elevati.

In particolare i risultati ottenuti per il gambero rosso della Louisiana (*Procambarus clarkii*) suggeriscono che la popolazione di gamberi del Padule di Fucecchio sono sottoposti ad un forte input di piombo come si può dedurre dagli elevati livelli determinati nel contenuto intestinale e dall'evidente accumulo a livello dell'epatopancreas. Alcune specie di uccelli che hanno introdotto nella dieta i gamberi rossi della Louisiana, assumono tramite questi crostacei elevati livelli di piombo, presente soprattutto nel contenuto intestinale con possibili effetti sulla riproduzione (Edens e Garlich, 1983). Anche alcune specie di pesci che si nutrono del gambero sono sottoposti ad un input di piombo che potrebbe determinare effetti dannosi al sistema riproduttivo (Pundir e Sharma 1991; Tulası *et al.*, 1989). Con l'utilizzo anche a scopo alimentare, questo crostaceo potrebbe risultare un vettore di piombo anche per l'uomo, non tanto per i livelli accumulati nella parte edibile, ovvero il muscolo, quanto per il sedimento presente nel contenuto intestinale spesso difficile da eliminare.

Le concentrazioni di mercurio e cadmio determinate nelle parti aeree della cannuccia palustre (*Phragmites australis*) sono in linea con quanto riportato in letteratura per area non contaminate (Vymazal *et al.*, 2009). Mentre i livelli di piombo nella radice (30 ± 28.49 mg/kg p.s.) sono risultati elevati ed indicano una forte contaminazione dell'area come riscontrato dalle concentrazioni determinate nel sedimento.

Dal confronto dei livelli di piombo, cadmio e mercurio tra i campioni di cannuccia provenienti dall'area Protetta I Righetti e quelli provenienti dall'area venatoria (Figura 45) si può notare che, sebbene le differenze non siano significative, nell'area venatoria la radice presenta concentrazioni di piombo e mercurio più elevate mentre per il cadmio i livelli sono simili.

I livelli di mercurio e cadmio determinati nelle carcasse di alborella (*Alburnus alburnus*) indicano una bassa esposizione della specie a questi due metalli pesanti che presentano valori al di sotto dei limiti di legge per i prodotti della pesca riportati nella gazzetta ufficiale delle Comunità Europee (Regolamento CE N. 466/2001 della Commissione Europea dell'8 marzo 2001). I livelli di piombo, invece, sono di circa 3 ordini di grandezza più elevati rispetto al cadmio e al mercurio e sono prossimi ai limiti di legge riportati dalla suddetta normativa, sebbene i limiti di legge sono fissati per la parte edibile (muscolo) e non per l'intera carcassa. In molti ambienti, come nel Padule di Fucecchio l'alborella costituisce un importante anello della catena alimentare di uccelli (per la maggior parte ardeidi) e pesci predatori (luccio, persico trota, persico reale) e può quindi trasferire, come il gambero rosso della Louisiana, parte del piombo accumulato e/o presente nel sedimento del contenuto intestinale agli organismi appartenenti a livelli trofici superiori.

L'analisi quantitativa effettuata nei vari tessuti della carpa (*Cyprinus carpio*) ha evidenziato per il cadmio un accumulo a livello del rene e del fegato con livelli comunque confrontabili a quelli determinati in carpe provenienti da aree non inquinate (Carpenè *et al.*, 1994). Negli individui adulti, i livelli maggiori di cadmio nel rene rispetto agli altri tessuti, soprattutto rispetto alle branchie, indicano una bassa esposizione al metallo ma con un accumulo di tipo cronico (Reynders *et al.* 2008). I livelli di cadmio nel muscolo sono comunque al di sotto dei limiti di legge per i prodotti della pesca riportati nella gazzetta ufficiale delle Comunità Europee (regolamento (CE) N. 466/2001 della Commissione Europea dell'8 marzo 2001). Gli elevati livelli di piombo determinati nelle branchie evidenziano invece una forte esposizione al piombo.

I livelli di cadmio determinati nel rene, fegato e muscolo in giovani esemplari di pesci gatto (*Ictalurus punctatus*) sono risultati molto contenuti e prossimi ai limiti di rilevabilità strumentale. Per il mercurio, invece il muscolo mostra concentrazioni contenute ma più elevate rispetto al rene e al fegato come è stato già osservato per la carpa rafforzando l'ipotesi che l'input di mercurio che la specie riceve con l'alimentazione è in prevalenza in forma organica (metilmercurio) (Falter e Scholer, 1994). I livelli di piombo (Figura 52) riflettono invece lo stato di contaminazione elevata che esiste nel padule che ha determinato un evidente accumulo di questo metallo in giovani individui anche a livello muscolare. Livelli elevati di piombo nel rene in individui giovani indicano una esposizione recente ad alte concentrazioni del metallo (Dallinger *et al.*, 1987).

I livelli di cadmio e mercurio determinati negli escrementi della nutria (*Myocastor coypus*)

presentano valori molto contenuti e fanno escludere un input elevato di questi due metalli nella dieta del roditore. Mentre le elevate concentrazioni di piombo (25 mg/kg p.s.) testimoniano l'elevata contaminazione da piombo che insiste nel padule di Fucecchio.

In sintesi, i risultati ottenuti dalle indagini sui livelli cadmio piombo e mercurio effettuate relativamente ai sedimenti ad agli organismi animali e vegetali presenti nel Padule di Fucecchio indicano che la forte contaminazione da piombo rilevata a livello dei sedimenti, è andata ad interessare anche diversi livelli della rete trofica. Per il mercurio ed il cadmio, invece sebbene per alcuni campioni di sedimento siano stati superati i valori indicati come Standard di Qualità, non si osservano negli organismi processi di accumulo evidenti riconducibili a fenomeni di contaminazione elevati.

I risultati delle attività di ricerca, archiviati ed elaborati utilizzando il Sistema Informativo Territoriale (SIT) costituiscono un ampio set di dati di riferimento relativi alla concentrazione di piombo, ed altri elementi in tracce, utile a scopo comparativo per future valutazioni che potranno essere finalizzate alla individuazione di eventuali andamenti temporali dei livelli, alla pianificazione di future opere nonché alla verifica dell'efficacia di misure o interventi già stabiliti.

A seguito della recente normativa viene, per esempio, vietato l'utilizzo di munizionamento a pallini di piombo all'interno delle zone umide (Decreto del 17 Ottobre 2007 del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, recepito a livello regionale con la Delibera della Giunta Regionale n. 454 del 16/06/2008). Sebbene i tempi di degradazione dei pallini di piombo già presenti nell'ambiente siano estremamente lunghi, una verifica dell'efficacia di questa normativa, programmata in un arco temporale di diverse decine di anni, potrà, quindi, fare riferimento ai dati raccolti nella presente ricerca come "situazione iniziale".

Ipotesi di Intervento

L'indagine ecotossicologica effettuata nel Padule di Fucecchio e nell'area umida La Querciola di Quarrata ha evidenziato quindi una elevata contaminazione da piombo di origine venatoria.

La problematica della contaminazione da piombo di origine venatoria, di estrema rilevanza in materia di conservazione della natura, è stata recentemente affrontata anche in Italia a livello normativo.

Con Decreto del 17 Ottobre 2007 del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, recante "Criteri minimi uniformi per la definizione di misure di conservazione relative a Zone Speciali di Conservazione (ZSC) e a Zone di Protezione Speciale (ZPS)", si vieta infatti "l' utilizzo di munizionamento a pallini di piombo all'interno delle zone umide, quali laghi, stagni, paludi, acquitrini, lanche e lagune d'acqua dolce, salata, salmastra, nonché nel raggio di 150 metri dalle rive più esterne a partire dalla stagione venatoria 2008/2009".

La Regione Toscana ha recepito il decreto di cui sopra con Delibera della Giunta Regionale n. 454 del 16/06/2008, mantenendo inalterato il dispositivo introdotto dal Ministero.

Per il padule di Fucecchio (area ZPS n 34 definita dalla Regione Toscana con la delibera del Consiglio Regionale del 21 gennaio 2004 n.6) il suddetto provvedimento dovrebbe,

quindi, arrestare l'immissione di ulteriori quantità di piombo.

Tuttavia, dato che i tempi di degradazione dei pallini di piombo già presenti nell'ambiente sono estremamente lunghi, pur considerando una certa capacità di autodepurazione del sistema, la condizione "critica" di contaminazione rilevata e descritta nella presente ricerca si protrarrà verosimilmente a lungo portando, con molta probabilità, da un lato a casi di intossicazione acuta per ingestione diretta dei pallini da parte degli uccelli e, dall'altro ad una possibile "sofferenza" generalizzata per tutti gli organismi presenti nell'area esposti ad elevate concentrazioni di piombo.

Considerando il potenziale valore ecologico e le prospettive in termini di conservazione si potrebbero delineare alcune ipotesi di intervento.

In primo luogo, risulta indispensabile una valutazione sulla incidenza dei casi di intossicazione da piombo dovuta alla ingestione diretta dei pallini da parte di alcune specie di uccelli; in secondo luogo risulta indispensabile una valutazione sugli effetti che a livello biologico possono essere scaturiti a seguito dell'esposizione degli organismi alle concentrazioni elevate di piombo riscontrate nel sedimento.

Nel primo caso, nonostante la necessità di ottenere una valutazione sulla incidenza dei casi di intossicazione da piombo nelle varie specie di uccelli, date le difficoltà nel reperire, in modo sistematico, le carcasse degli esemplari morti (spesso predate e/o nascoste nella fitta vegetazione), uno studio in tal senso potrebbe risultare non solo estremamente dispendioso ma probabilmente lacunoso o incompleto. Più efficace, si delinea invece uno studio mirato alla valutazione a livello biologico sugli effetti dell'esposizione al piombo in alcune specie selezionate (mediante marcatori biologici – biomarkers).

Quando un organismo è sottoposto ad uno "stress chimico" infatti, come primo risultato di questa interazione, si innescano a livello biochimico e fisiologico una serie di meccanismi compensativi che tendono a diminuire l'effetto tossico del composto inquinante riportando il sistema ad uno stato di omeostasi (risposte compensative). Se l'esposizione continua o aumenta, i processi compensativi diventano insufficienti ed iniziano i processi di riparo (risposte di riparo). Di fronte ad un ulteriore aumento dell'esposizione i meccanismi di riparo diventano insufficienti: si arriva alla fase delle manifestazione microscopica dell'effetto tossico che, successivamente, si ripercuote con un meccanismo a cascata ai livelli superiori dell'organizzazione gerarchica: organello, cellula, tessuto, fino a giungere alla popolazione e la comunità.

Utilizzando biomarkers specifici in risposta all'esposizione al piombo quali la valutazione dei metaboliti dell'eme (porfirine) e dell'attività dell'enzima ALAD, misurabili in materiali biologici prelevati in modo non distruttivo (sangue, escreta), è possibile valutare, a livello precoce, eventuali effetti che il piombo potrebbe aver prodotto su alcuni organismi individuati come specie "sentinella".

In aggiunta alla suddetta ipotesi di studio, si potrebbe delineare ovviamente necessità di eventuali interventi di miglioramento e/o di bonifica sebbene questo ultimo sia da considerarsi un intervento estremamente delicato soprattutto in relazione l'elevata estensione del fenomeno di contaminazione presente nel Padule di Fucecchio e l'impatto fortissimo che si potrebbe produrre sulla biodiversità.

Sicuramente per la Querciola di Quarrata, che ha un'estensione limitata, la problematica legata al disinquinamento è sicuramente meno complessa.

Ovviamente data la complessità e la vulnerabilità dell'ambiente "area umida" e la molteplicità dei fattori da considerare nella scelta della eventuale tecnica di bonifica e qualsiasi azione va impostata solo a valle di valutazioni e studi preliminari che, con approccio multidisciplinare, ne valutino gli impatti e l'efficacia.

Per il Padule di Fucecchio si potrebbero escludere quindi le tecniche di trattamento "ex situ" che prevedono il dragaggio e lo smaltimento dei sedimenti in centri di smaltimento specializzati o lo spostamento del sedimento con operazioni di isolamento, in quanto l'operazione interesserebbe l'intera superficie del Padule determinando un costo molto elevato ed un impatto fortissimo sulla biodiversità presente. Inoltre nel caso di dragaggi e spostamenti si determinano degli impatti associati dovuti alla risospensione e dispersione con conseguente diffusione del piombo (e altri contaminanti) accumulati nel sedimento.

Anche le operazioni di trattamento "in situ", essenzialmente la Phytoremediation (detta anche botano-remediation, agroremediation e vegetative remediation) sembrano essere non idonee in quanto le caratteristiche ecologiche dell'area (elevata biodiversità, elevata copertura da cannuccia palustre) e l'elevata estensione della contaminazione, ne escludono l'applicabilità. Per il Padule di Fucecchio una applicazione di questa tecnica, infatti, implicherebbe l'eliminazione dell'intera copertura vegetativa dell'area con un ciclico impianto e rimozione (rimozione e trasporto ai centri di smaltimento) delle specie vegetali utilizzate nella Phytoremediation.

"L'opzione zero" ovvero l'opzione di non intervenire con la bonifica potrebbe essere presa in considerazione solo se il fenomeno di contaminazione fosse lieve e la profondità delle acque fosse elevata, condizioni che non esistono nel bacino del Padule di Fucecchio tranne che in alcuni canali che vengono dragati annualmente per permetterne la navigazione con imbarcazioni da palude.

Quindi escludendo la bonifica dell'intera area del Padule, potrebbero essere, invece individuati alcuni interventi su aree limitate sotto forma di "area di studio pilota" da applicare in modo modulare successivamente alla valutazione della loro efficacia e degli eventuali impatti.

In particolare un'ipotesi di intervento da verificare in "aree di studio pilota" potrebbe essere costituita dalla rimozione del sedimento dai chiari in cui si praticava e si pratica l'attività venatoria (con seguente trasporto ai centri di smaltimento o isolamento), in modo da eliminare buona parte della fonte di contaminazione che risiede nelle migliaia di pallini depositati nel tempo, sebbene costituisca comunque una forte perturbazione per l'ambiente.

Con diverse finalità, una sorta di "rimozione" del sedimento viene comunque frequentemente praticata nella gestione dei chiari da parte dei cacciatori, tuttavia, essendo il sedimento solamente ridepositato sui bordi del chiaro, il carico di pallini rimane grossomodo sul posto. Stimando invece una profondità idonea di rimozione mediante carotaggi e rimuovendo lo strato che contiene la maggior parte dei pallini, potrebbe essere ipotizzato anche di procedere con l'isolamento dello strato sottostante (in cui potrebbe essere presente ancora del piombo) mediante copertura con suolo, sabbia o sedimento non contaminato. Effettuando, inoltre tale operazione nei periodi di non allagamento dell'area si ridurrebbero al minimo i fenomeni di risospensione e dispersione che si verificano invece in ambiente acquatico.

Potrebbe essere presa in considerazione la possibilità di effettuare questa operazione di bonifica anche nelle aree protette più intensamente frequentate dalle varie specie di

uccelli. In questo caso andrebbe valutato se questo tipo di intervento sulla comunità ornitica abbia o meno effetti negativi e/o di disturbo. Nel caso in cui non fosse possibile intervenire nelle aree protette andrebbero individuate e valutate misure meno impattanti mirati a diminuire soltanto le probabilità di ingestione dei pallini da parte degli uccelli come per esempio la dispersione del *grit* (sassolini e altro materiale grossolano ingerito dagli uccelli per favorire la triturazione nello stomaco muscolare).

La Querciola di Quarrata invece potrebbe essere bonificata interamente combinando tecniche di trattamento "ex situ" e "in situ" (Tabella A) come descritto per i chiari del Padule di Fucecchio, sfruttando la possibilità di effettuare le operazioni durante il periodo estivo in cui l'area non è allagata evitando fenomeni di risospensione e dispersione con conseguente diffusione del piombo (e altri contaminanti) accumulati nel sedimento.

Tabella A. Descrizione sintetica degli interventi necessari alla bonifica.

Sequenza	Descrizione intervento
1	Dragaggio effettuato mediante l'utilizzo di attrezzature meccaniche (pale meccaniche) durante il periodo in cui l'area non è allagata.
2	trasporto ai centri di smaltimento dove si effettua il trattamento (EX SITU)
3	Copertura della zona dragata (IN SITU) mediante materiali naturali (argilla, sabbia, suolo) o materiali artificiali (materiali plastici) in modo da isolare lo strato sottostante in cui potrebbe essere presente ancora del piombo.

Infine, relativamente a quanto concerne gli altri elementi valutati nello screening di prova, particolare attenzione va posta ad elementi come cromo e nichel. Questi elementi hanno presentato concentrazioni superiori ai valori stabiliti come Standard di Qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione. Fonti di emissione per questi elementi sono potrebbero essere individuate in reflui di cartiere, concerie, setifici, colorifici, scarichi dei centri urbani ecc. che, se non opportunamente depurati, (come avveniva in passato) possono andare a contaminare l'ecosistema acquatico. Per cromo e nichel è quindi auspicabile impostare al più presto azioni di controllo e monitoraggio.

12) BIBLIOGRAFIA

- Adriano D.C. (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer New York. pp.86
- Alcorlo P., Otero M., Crehuet M., Baltanàs A., Montes C. 2006. The use of the red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*, Girard) as indicator of the bioavailability of heavy metals in environmental monitoring in the River Guadiamar (SW, Spain), Sci. Total Environ. 366 (2006), pp. 380–390.
- Ancora S., Bianchi N., Leonzio C., Renzoni A. 2008. Heavy metals in flamingos (*Phoenicopterus ruber*) from Italian wetlands: the problem of ingestion of lead shot. Environmental Research 107:229-236.
- Anderson M.B., Reddy P., Preslan J.E., Fingerman M., Bollinger J., Jolibois L., Maheshwarudu G. and George W.J. 1997. Metal Accumulation in Crayfish, *Procambarus clarkii*, exposed to a Petroleum-contaminated bayou in Louisiana. Ecotoxicology and Environmental Safety. 37: 267-272.
- Arcangeli G., Manfrin A., Binato G., De Nardi R., Volponi S., Vascellari M., Mutinelli F., Terregino C. 2007. Avvelenamento da piombo in uccelli selvatici. Obiettivi e Documenti Veterinari 9 : 39-45.
- Askoy A., Duman F., Sezen G. 2005. Heavy metals accumulation and distribution in narrow-leaved cattail (*Typha angustifolia*) and common reed (*Phragmites australis*). J. Freshwater Ecol 20(4):783-785.
- Bacci E., Gaggi C., (1998). Bioconcentrazione, bioaccumulo e biomagnificazione, in: Ecotossicologia Ed Utet, Torino, in cap 12 pp.143-152.
- Bellrose F.C. 1959. Lead poisoning as a mortality factor in waterfowl populations. III. Nat. Hist. Surv. Bull. 27(3): 287-292.
- Bryan G.W., 1979. Biaccumulation of marine pollutants. Phil.Trans.R.Soc.Lond.B. 286: 483-505.
- Camargo, 2002 J.A. Camargo, Contribution of Spanish–American silver mines (1570–1820) to the present high mercury concentrations in the global environment: a review, Chemosphere 48 (2002), pp. 51–57.
- Canli M. 1995. Natural occurrence of metallothionein-like proteins in the hepatopancreas of the Norway lobster *Nephrops norvegicus* and effects of cadmium, copper, and zinc exposures on levels of the metals bound on metallothioneins. Tr. J. Zoology 19:313-321.
- Carpenè E., Gumiero B., Fedrizzi G., Serra R. 1994. Trace elementz (Zn, Cu, Cd) in fish from rearing ponds of Emilia-Romagna region (Italy). Sci. Total Environ. 141: 139-146.
- Consiglio C., 1990. Diana e Minerva, 288. Edizioni Borla, Roma.

- Dallinger R., Prosi F., Segner H. and Back H. 1987. Contaminated food and uptake of heavy metals by fish : a review and proposal for further research. *Oecologia* 73: 91-98
- DeLaune R.D., Gambrell R.P., Devai I., Jugsujinda A., Kongchum M. 2009. Total Hg and methyl Hg distribution in sediments of selected Louisiana water bodies. *Journal of Environmental Science and Health* 44(6) 557 – 567.
- Del Bono G. 1970. Il saturnismo degli uccelli acquatici. Università di Pisa. *Ann. Fac. Med. Vet.* 23 102-151.
- Deng H., Ye Z.H., Wong M.H. 2004. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal contaminated sites in China. *Environmental Pollution* 132; 29-40.
- Di Modugno et al., 1994. Avvelenamento da piombo in cigni reali (*Cygnus olor*) di passo nella penisola Salentina. *Zool. Int. Suppl.*, 90-94.
- Edens F.W., Garlich J.D. 1983. Lead-induced egg production decrease in Leghorn and Japanese quail hens. *Poultry science* 1983;62(9):1757-63.
- Emerson R. 1994. Contamination of soil from gun shot: St.Thomas Gun Club (1993). Technical Memorandum, Rep. No. SDB 052-4304-94 TM, Standards Development Branch, Phytotoxicology Section, Ontario Ministry of Environment and Energy, Brampton, Ont. 15Pp.
- Falter, R., and Schöler, H. F.: 1994, 'Interfacing high-performance liquid chromatography and cold-vapour atomic absorption spectrometry with on-line UV irradiation for the determination of organic mercury compounds', *J. Chromatogr.* **675**(1-2), 253-256.
- Fisher F.M.Jr. et al., 1986. An analysis of spent shot in Upper Texas coastal waterfowl wintering habitat. In: Feierabend J.S. and Russel A.B. (Eds.) *Lead poisoning in wild waterfowl, a workshop.* 3-4 March 1984, Wichita, Kansas CLIPCIP, c/o National Wildlife Federation, 1412 16th Street, N.W. Washington, D.C., 50-54.
- Förstner U. e Wittmann G.T.W., 1983. *Metal pollution in the aquatic environment.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 488.
- França S., Vinagre C., Caçador I., Cbral HN (2005) Heavy metal concentrations in sediment, benthic invertebrates and fish in three salt marsh areas subject to different pollution loads in the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 50:993-1018.
- Fredrickson L. H. et al., 1977. Evaluating cultivation near duck blinds to reduce lead poisoning hazard. *J. Wildl. Manage.* 41 (4), 624-631.
- Galasso C., 1976. Caso di Avvelenamento da piombo in una pittima reale (*Limosa limosa*). *Riv. Ital. Ornit.*, 46, 117.
- Goffredo D. et al., 1983. Episodi di saturnismo in anatre selvatiche. *Praxis Vet.*, 4, 24-25.
- Grinell G.B. 1894. Lead poisoning. *Forest and stream.* 42(6):117-118.

- Guitart R. e Mateo R., 2006. El empleo de plomo en deportes como causa de intoxicacion y de contaminacion. *Apuntes de Ciencia y Tecnologia*, 21, diciembre.
- Guitart R., To-Figueras J., Mateo R., Bertolero A., Cerradelo S., Martinez-Vilata A. 1994. Lead poisoning in waterfowl from the Ebro Delta, Spain: Calculation of lead exposure thresholds for Mallards. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27: 289-293.
- Honda K., Lee D.P., Tasukawa R. 1990. Lead poisoning in swans in Japan. *Environ. Pollut.* 65(3):209-218.
- Hough E. 1894. Lead-poisoned ducks. *Forest and Stream* 42:117
- Jorgensen S.S., Willems M. 1987. The transformation of lead pellets in shooting range soils. *Ambio* 16:11-15.
- Kabata-Pendias A. , Pendias H. (1984) *Trace Elements in Soils and Plants* . CRC Press Inc., Boca Raton Florida USA pp 315.
- Kalay M. and Erdem C. 1995. Bakirin Tiplapia nilotica (L.) da karaciger, bobrok, solungac, kas, beyn ve kan dokularindaki birikimi ile bazi kan parametreleri uzerine etkileri. *Tr. J. Zoology* 19:27-33.
- Kennedy J.A., Nadeau S. 1993. Lead shot contamination of waterfowl and their habitats in Canada. *Can. Wildl. Serv. Tech. Rep. Ser. No, 164*, Canadian Wildlife Service, Ottawa 190.
- Kerdijk, 1989. lead shot and lead fishing weights. *Ecotoxicology.* 5:279-295.
- Kingsford R.T., Flanjak J., Black S. 1989. Lead shot on Lake Cowal. *Aust. Wildl. Res.* 16:167-162
- Kingsford R.T., Flanjak J., Black S. 1989. Lead shot on Lake Cowal. *Aust. Wildl. Res.* 16:167-172.
- Kloke, (1980) Orientierungsdaten fur tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturboden, *Mitt. VDLUFA H. 1*, pp. 9–11.
- Lin Z. et al., 1995. The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environmental Pollution.* 89, 3, 303-309.
- Longcore J. R. et al., 1982. Lead shot incidence in sediments and waterfowl gizzard from Merrymeeting Bay, Maine. *Wildl. Soc. Bull.* 10 (1), 3-10.
- Lumeij J.T., Scholten H. 1989. A comparison of two methods to establish the prevalence of lead shot ingestion in mallards (*Anas platyrhynchos*) from Netherlands. *J. Wildl. Dis.* 25:297-299
- Madigosky S.R., Alvarez-Hernandez X. And Glass J., 1991. Lead, cadmium, and aluminium accumulation in the red swamp crayfish *Procambarus clarkii* G. collected from roadside drainage ditches in Louisiana. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 20: 253–258 .

- Manninen S., Tanskanen N. 1993. Trasfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in Finnish shooting range. *Arch. Environ Contam. Toxicol.* 24:410-414.
- Mateo R. et al., 1997. Lead shot pellets in the Ebro delta, Spain: densities in sediments and prevalence of exposure in waterfowl. *Environmental Pollution*, 96, N°3, 335-341.
- Mateo R. et al., 1998. High Prevalences of Lead Poisoning in Wintering Waterfowl in Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 342-347.
- Mateo R. et al., 2000. Lead Shot Densities in a Site of Grit Ingestion for Greylag Geese *Anser anser* in Doñana (Spain). *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 3 (2), 76-80.
- Mateo R. et al., 2007. Lead poisoning in wild birds from southern Spain: A comparative study of wetlands areas and species affected and trends over time. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66, 119-126.
- Moore K.C. e King J.T., 1979. Investigation of lead poisoning in waterfowl in California. *Calif. Dep. Fish and Game. Wildl. Invest. Lab.*, 7.
- Mudge G. P., 1984. Densities and Settlement Rates of Spent Shotgun Pellets in British Wetland Soils. *Environmental Pollution (Series B)*, 8, 299-318.
- Mudge. G.P. 1983. The incidence and significance of ingested lead pellets poisoning in British wildfowl. *Biol. Conserv.* 27:333-372
- Neff J.M., (2002). Bioaccumulation in marine organisms. Effect of contaminants from oil well produced water. Ed. Elsevier, Oxford.
- Nelson et al., 1975 C.H. Nelson, D.E. Pierce, K.W. Leong and F.F.H. Wang, Mercury distribution in ancient and modern sediment of northeastern Bering Sea, *Marine Geol.* 18 (1975), pp. 91–104.
- Ochiai K., Hoshiko K., Jin K., Tsuuzuki T., Itakura C. 1993. A survey of lead poisoning in wild waterfowl in Japan. *J. Wildl. Dis.* 29(2):349-352.
- Pain D. J., 1991. Lead shot densities and settlement rates in Camargue Marshes, France. *Biological Conservation*, 57, 273-286.
- Pain D. J., 1995. Lead in the Environment. In: Hoffman D.J. et al. – *Handbook of ecotoxicology*. Lewis Publishers, CRC Press, Inc., 356-391.
- Pain D.J. 1990. Lead shot ingestion by waterbirds in the Camargue, France: an investigation of lewes and interspecific differencec. *Environ Pollut.* 66:273-285.
- Perco F., Leonzio C., Focardi F., Fossi C., Renzoni A. 1983. Intossicazione da piombo in due cigni reali della Laguna di Marano (Nord-est Italia). *Avocetta* 7: 1505-116.
- Peterson B.D. e Meltofte H., 1979. Occurrence of lead shot in the wetlands of western Jutland, Denmark, and in the gizzards of Danish ducks. *Dansk. Orn. Foren. Tidsskr.*, 73, 257-264.

- Pundir R., Sharma A. 1991. Effect of lead on the pituitary and gonads of a freshwater fish, *Nemacheilus botia*. *Funct Dev Morphol.* 1991;1(1):55-8.
- Reynders, H. a., L. Bervoetsa, M. Geldersa, W.M. De Coena and R. Blusta 2008. Accumulation and effects of metals in caged carp and resident roach along a metal pollution gradient. *Science of The Total Environment.* Volume 391, Issue 1, 25:82-95.
- Rocke T. et al., 1997. Site-specific lead exposure from lead pellet ingestion in sentinel Mallard. *J. Wildl. Manage.* 61 (1), 228-234.
- Sanderson G.C., Bellrose. F.C. 1986. A review of the problem of lead poisoning in waterfowl. *Ill. Nat. Hist. Surv. Spec. Publ.* 4 . 34
- Scheuhammer A.M. and Norris S.L., 1996. The ecotoxicology of lead shot and lead fishing weights. *Ecotoxicology* 5, 279-295
- Sever C. 1993. Lead and outdoor ranges. Pages 87-94 in *National Shooting Range Symposium Proceedings*, 17-19 October, Salt Lake City, Utah.
- Shaikh K., Nada A.S., Yousief Z.A. 2005. ASSESSMENT OF CADMIUM AND LEAD IN WATER, SEDIMENT AND DIFFERENT ORGANS OF *PROCAMBARUS CLARKII* (GIRARD, 1852) IN THE RIVER NILE. *Medical Journal of Islamic World Academy of Sciences* 15:4, 161-167.
- Smit T. et al., 1988. Occurrence of lead pellets around duck blinds and at clay pigeon grounds. *Limosa*, 61, 183-186.
- Sphear R.L., Christensen G.M., Curtis C., Lemke A.E., Nomberg T.J. and Pickering Q.H. 1982. Effect of pollution on freshwater fish. *J. Water Pollution Control Federation* 54:877-922.
- Swaine D.J. 1986. Lead. Pages 219-262 in D.C. Adriano (ed.), *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag, New York.
- Szymczak M.R. e Adrian W. J., 1978. Lead Poisoning in Canada Geese in Southeast Colorado. *J. Wildl. Manage.* 42 (2), 299-306.
- Thomas C.M. et al., 2001. Effects of tillage on lead shot distribution in wetland sediments. *J. Wildl. Manage.*, 65 (1), 40-46.
- Tinarelli R. e Tirelli E., 1999. La contaminazione da piombo negli uccelli acquatici. In: Bricchetti P. e Gariboldi A. – *Manuale pratico di ornitologia*, 2, 213-225.
- Tirelli E. e Tinarelli R., 1996. Avifauna acquatica e avvelenamento da piombo: informazioni disponibili per l'Italia. *Suppl. Ric. Biol. Selvaggina*, XXIV, 261-266.
- Tirelli E. e Tinarelli R., 1997. Metodi di indagine per il monitoraggio della contaminazione da piombo nell'avifauna acquatica. *Suppl. Ric. Biol. Selvaggina*, XXVII, 817-822.
- Tirelli E., Maestrini N., Govoni S., Catelli E., Serra R. 1996. Lead contamination in the

mallard (*Anas platyrhynchos*) in Italy. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 56: 729-733.

Tulasi S. J., Reddy P. U. M., Ramana Rao J. V. 1989. Effects of lead on the spawning potential of the fresh water fish, *Anabas testudineus*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 43: 858-863.

USFWS (United States Fish and Wildlife Service). 1986. Use of lead shot for hunting migratory birds in the United States. Final supplemental environmental impact statement. Washington D.C.

Weis J.S. and Weis P. 1989. Effects of environmental pollutants on early fish development. Reviews in Aquatic Sciences. Vol. 1(1):45-73.

Whitehead P. J. e Tschirner K., 1991. Lead shot ingestion and lead poisoning of Magpie Geese *Anseranas semipalmata* foraging in a Northern Australian hunting reserve. Biological Conservation, 58, 99-118.

Woo P.T.K., Yoke M.S. and Wong M.K. 1993. The effects of short-term acute cadmium exposure on blue tilapia, *Oreochromis aureus*. Environ. Biol. Fish 37:67-74

Yurdin B.J. 1993. An investigation of Lake Michigan sediment at the Lincoln Park Gun Club, Chicago, Illinois. Watershed Unit, Permit Section, Division of Water Pollution Control. Illinois Environmental Protection Agency. 40

Vymazala J., Kröpfelová L., Švehla J., Chrástný V., Štíhová J., 2009. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater. Ecological Engineering 35(2): 303-309.

Siena 24 Dicembre 2009

Responsabili Scientifici

Dott.ssa Stefania Ancora

Prof. Claudio Leonzio