

Connettività idraulica, flussi bentonici dell'azoto e denitrificazione in ambienti umidi perfluviali del bacino dell'Oglio sublacuale

Erica Racchetti*, Elisa Soana, Daniele Longhi, Marco Bartoli

Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Parma, V. le G.P. Usberti 33/A - 43100 Parma

* Referente per la corrispondenza: erica.racchetti@gmail.com

Riassunto

In questo lavoro sono presentati i risultati di campagne di misure dei tassi di denitrificazione in ambienti umidi situati nelle fasce laterali del fiume Oglio sublacuale. Tali corpi idrici sono in parte alimentati dalle acque fluviali e in parte completamente isolati dall'alveo attivo. I tassi di denitrificazione e i flussi bentonici di ossigeno, carbonio, azoto e fosforo inorganici disciolti sono stati determinati in carote intatte di sedimento, prelevate nell'inverno e nell'estate 2007. Sul sedimento superficiale sono stati inoltre analizzati densità, porosità, sostanza organica. I tassi di denitrificazione sono compresi tra 9 e 1800 $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ e sono principalmente regolati dalla temperatura e dalla disponibilità di nitrato nelle acque. Negli ambienti alimentati dal fiume i tassi di denitrificazione sono significativamente più elevati di quelli delle zone umide isolate. In questi ultimi, l'isolamento dal fiume impedisce l'apporto di acque ricche di nitrato; parallelamente, stagnazione, interrimento e mancanza di ossigeno impediscono l'accoppiamento tra nitrificazione e denitrificazione e favoriscono il rilascio dai sedimenti di azoto ammoniacale che è alla base di un'elevata produttività primaria. Input occasionali di nitrato stimolano però immediatamente l'attività di denitrificazione, che rimane quindi potenzialmente elevata anche negli ambienti isolati. In definitiva, si evidenzia l'importanza della connettività e delle interazioni tra fiume e zone umide laterali come fattori che regolano il processo di denitrificazione. La notevole restrizione delle fasce perfluviali e la pensilità delle golene possono dunque amplificare l'inquinamento da azoto che costituisce uno dei principali fattori di rischio per le acque nel bacino padano-veneto.

PAROLE CHIAVE: aree umide perfluviali / connessione idraulica / denitrificazione / flussi bentonici

Hydraulic connectivity and nitrogen benthic fluxes and denitrification rates in riverine wetlands in the lower Oglio river

This paper aims at assessing the denitrification capacity of riverine wetlands with a different degree of connectivity with the river. Two monitoring sessions were performed in winter and summer 2007 in isolated and river-connected wetlands in the lower Oglio river basin (Northern Italy). Denitrification rates and benthic fluxes of oxygen and dissolved inorganic carbon, nitrogen and phosphorus were determined in intact sediment cores. In parallel, the main sediment features, i.e. density, porosity and organic matter, were also analysed in the upper 0-2 cm sediment horizon. Denitrification rates from 9 to 1800 $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ were mainly related with nitrate availability in the water column and water temperature. Denitrification rates measured at sites fed by river water were among the highest found in the literature. Moreover, they were significantly greater than those measured in the isolated sites. Here water stagnation, organic matter burial and oxygen depletion inhibited coupled nitrification-denitrification, thus causing ammonium regeneration into the water column. In turn, ammonium supported a great primary productivity. Occasional nitrate inputs immediately fuelled denitrification activity, evidencing that also the isolated wetlands had a potential denitrification. Overall, we can conclude that hydraulic connectivity and river-wetland interactions are key factors in preventing water contamination by nitrates from diffuse sources.

KEY WORDS: riverine wetlands / hydraulic connectivity / denitrification / benthic fluxes

INTRODUZIONE

L'eccesso di azoto generato nelle zone continentali ha causato l'eutrofizzazione e profonde modificazioni negli ecosistemi marini costieri (VALIELA *et al.*, 1997; VIAROLI *et al.*, 2008). L'impossibilità di controllare questi fenomeni ha fatto emergere la necessità di studiare i fattori causali dell'inquinamento da azoto, in modo da poter adottare misure preventive per conte-

nere le emissioni e ridurre il carico azotato alla sorgente e nel reticolo idrografico minore (PIND *et al.*, 1997; LAURSEN e SEITZINGER, 2002 e 2005; SCHALLER *et al.*, 2004; WALL *et al.*, 2005).

Le elevate concentrazioni di nutrienti negli ecosistemi acquatici della Pianura Padana sono la conseguenza dello sfruttamento agricolo dei suoli, dell'urbanizzazio-

ne e delle profonde alterazioni morfologiche e idrologiche dei corsi d'acqua (VIAROLI e BARTOLI, 2009). La struttura e i processi degli ecosistemi fluviali e periferuali risultano così fortemente compromessi dalla realizzazione di dighe e sbarramenti, dal prelievo di inerti, dalla costruzione di arginature, opere per la sicurezza idraulica e per la navigazione fluviale che favoriscono la rettificazione e l'incisione degli alvei (NARDINI e SANSONI, 2006). In parallelo, lo sfruttamento agricolo dei suoli si è spinto fino ai bordi dei corsi d'acqua, causando la progressiva eliminazione di fasce boscate, arbustive ed erbacee ripariali e della vegetazione acquatica.

Attualmente, una delle cause principali della contaminazione da azoto è attribuita al disaccoppiamento tra allevamento ed attività agricola e all'eccesso di nutrienti derivanti dalle deiezioni animali che non è assorbito dalle colture (ADBPo, 2006). Alcune zone critiche presentano una disponibilità stimata di azoto superiore a $1000 \text{ kg N ha}^{-1}\text{y}^{-1}$, mentre le colture azoto-esigenti raramente assimilano più di $300 \text{ kg N ha}^{-1}\text{y}^{-1}$. La conseguenza di questi disequilibri è l'aumento della concentrazione di nitrato nelle acque superficiali e di falda e del trasporto di azoto dai fiumi al sistema costiero.

Assimilazione biologica, sedimentazione, ammonificazione, nitrificazione e denitrificazione sono processi chiave del ciclo dell'azoto (MARTIN *et al.*, 1999; BERNOT e DODDS, 2005). In particolare, la denitrificazione batterica è l'unico processo in grado di rimuovere in modo permanente l'azoto dall'acqua trasferendolo in atmosfera. In virtù della sua importanza, il processo di denitrificazione e la sua regolazione sono stati studiati in modo approfondito per sistemi terrestri, d'acqua dolce e marini (CHRISTENSEN *et al.*, 1990; RYSGAARD *et al.*, 1994; SEITZINGER e KROEZE, 1998; SIRIVEDHIN e GRAY, 2006). In generale gli ambienti con acque poco profonde presentano una maggiore efficienza di rimozione del nitrato in quanto caratterizzati da accumulo di sostanza organica ed anossia dei sedimenti e delle acque (SEITZINGER, 1988; BACHAND e HORNE, 2000; SAUNDERS e KALFF, 2001; MCCLAIN *et al.*, 2003; DAY *et al.*, 2004; BARTOLI e VIAROLI, 2006). Sebbene le zone umide d'acqua dolce siano riconosciute come siti importanti per il controllo e l'abbattimento dei carichi di azoto, mancano ancora un quadro di sintesi dei tassi di denitrificazione e adeguate conoscenze dei fattori che regolano questo processo.

In questo studio sono presentati i risultati di due campionamenti svolti in inverno ed estate 2007 per misurare i flussi bentonici e i tassi di denitrificazione in undici ambienti umidi relitti della Pianura Padana. Il lavoro si propone di valutare la capacità di rimozione dell'azoto delle zone umide considerate e di verificare quali sono i fattori che regolano il processo di denitrificazione, analizzando l'importanza della connessione al

fiume. I risultati sono discussi in relazione all'estensione totale delle zone umide presenti all'interno del bacino indagato e della superficie adibita all'attività agro-zootecnica.

MATERIALI E METODI

Area di studio

Sono stati campionati ed analizzati undici ecosistemi acquatici poco profondi appartenenti al bacino del fiume Oglio sublacuale e situati tra le province di Cremona e Mantova (Fig. 1). La maggior parte di questi ambienti presenta condizioni di stato trofico elevato, con spiccate condizioni di eutrofia o ipertrofia, e un avanzato stato di interrimento. Si tratta prevalentemente di lanche e torbiere con estensione variabile da 0,2 a 12 ha, profondità media di 0,8 m e con differente grado di connessione idraulica al fiume: alcune sono alimentate dal fiume in modo costante o pulsante (OG1-OG6), altre sono completamente isolate (OG7-OG11).

Campionamento di acqua e sedimenti

I prelievi di acqua e sedimento sono stati effettuati nel 2007 in febbraio-marzo e in giugno-agosto. In ogni sito sono state prelevate manualmente o con un carotatore 4 carote di sedimento indisturbato (\varnothing 8 cm, h 30 cm) per la misura del metabolismo bentonico e dei tassi di denitrificazione e 3 carote (\varnothing 5 cm, h 30 cm) per la caratterizzazione del substrato. Sui campioni di acqua, prelevati in prossimità del fondo mediante bottiglia di Ruttner, è stata misurata la temperatura e la

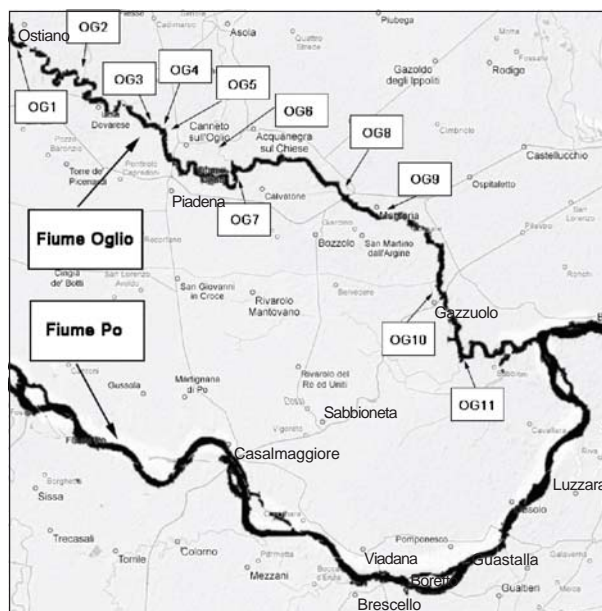


Fig. 1. Localizzazione degli 11 siti di indagine (OG1-OG11).

concentrazione dell'ossigeno disciolto (sonda multiparametrica YSI 556 MPS), mentre in laboratorio è stata determinata la concentrazione di azoto nitrico mediante tecniche spettrofotometriche (A.P.H.A., 1981). Da ogni sito sono stati prelevati circa 50 L di acqua per il mantenimento delle carote nelle fasi di pre-incubazione e incubazione. Entro poche ore dal prelievo le carote sono state trasportate in laboratorio evitandone il riscaldamento, quindi sono state sommerse in vasche di incubazione contenenti acqua del sito alla stessa temperatura dell'ambiente naturale. Per il mescolamento dell'acqua nelle fasi di pre-incubazione e di incubazione, in ogni carota è stata posta una barretta di metallo teflonata mantenuta in sospensione qualche cm al di sopra del sedimento per evitarne la risospensione. La barretta è fatta ruotare da un motore magnetico centrale alla velocità di 60 rpm.

Misura dei flussi bentonici e dei tassi di denitrificazione

Le incubazioni per la misura dei flussi bentonici e dei tassi di denitrificazione sono state effettuate al buio utilizzando metodiche standard per sedimenti non colonizzati da macrofite (NIELSEN, 1992; DALSGAARD *et al.*, 2000). Il giorno successivo al prelievo è stata effettuata una prima incubazione per la misura degli scambi di gas e dei nutrienti azotati, seguita da una fase di sommersione-preincubazione e da una seconda incubazione mirata alla quantificazione dei tassi di denitrificazione. Al momento dell'avvio delle incubazioni, il livello dell'acqua delle vasche è stato abbassato al di sotto del bordo superiore delle carote; l'apertura superiore delle stesse è stata quindi chiusa con un tappo galleggiante in plexiglass.

Appena prima della chiusura delle carote, dalla vasca di incubazione sono stati prelevati in triplo 100 mL di acqua per le determinazioni dei gas e dei nutrienti azotati disciolti. Al termine dell'incubazione è stato effettuato da ogni carota un secondo prelievo per la determinazione delle concentrazioni finali dei composti di interesse. La durata delle incubazioni è stata calibrata in modo da evitare una variazione eccessiva della concentrazione dell'ossigeno (non superiore al 20% della concentrazione iniziale). Nel periodo invernale il tempo di incubazione è stato compreso tra 4 e 5 ore, mentre nel periodo estivo tra 2 e 3 ore.

L'acqua prelevata è stata in parte trasferita in fiale *exetainer* di vetro per le misure di ossigeno (metodo iodometrico di Winkler, A.P.H.A., 1981) e di carbonio inorganico totale ($\text{TCO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, titolazione con HCl a sei punti finali di pH, ANDERSON *et al.*, 1986). Una seconda aliquota, filtrata, è stata trasferita in *vial* di plastica per successive misure di ammonio (NH_4^+ , metodo del blu indofenolo, KORO-

LEFF, 1970), nitriti e nitrati (NO_x^- , diazotazione dopo riduzione con colonne al cadmio, A.P.H.A., 1981).

I tassi di denitrificazione sono stati misurati con la tecnica dell'accoppiamento isotopico proposta da NIELSEN (1992) a cui si rimanda per i calcoli e le assunzioni. La metodica permette di quantificare il tasso totale di denitrificazione (Dtot) e di distinguere tra la denitrificazione dovuta al nitrato che diffonde nei sedimenti dalla colonna d'acqua (Dw) e quella dovuta ai processi accoppiati di nitrificazione-denitrificazione (Dn).

Dopo una breve fase di preincubazione con carote sommerse nell'acqua del sito, sottocampioni di acqua sono stati prelevati per stimare il contenuto di nitrato non marcato ($^{14}\text{NO}_3^-$) presente in acqua. Successivamente l'acqua nella vasca di incubazione è stata abbassata fino ad un livello tale da isolare le singole carote, quindi alla colonna d'acqua di ciascuna carota è stata addizionata una soluzione di azoto marcato ($^{15}\text{NO}_3^-$). Dopo qualche minuto un secondo sottocampione di acqua è stato prelevato da ogni carota per quantificare l'arricchimento rispetto al tenore iniziale di nitrato; l'incubazione è poi iniziata tappando le carote. L'aggiunta di nitrato marcato ($^{15}\text{NO}_3^-$) all'interno di ogni singola carota è tale da avere un arricchimento del nitrato marcato pari ad almeno il 30% del pool di nitrato non marcato ($^{14}\text{NO}_3^-$) presente nel sito ed in modo da avere per le 4 repliche tenori crescenti di $^{15}\text{NO}_3^-$. Al termine dell'incubazione le carote sono state avvelenate con ZnCl_2 7M e mescolate per omogeneizzare le acque interstiziali con le acque surnatanti i sedimenti. Un sottocampione dello *slurry* ottenuto è stato trasferito in una fiala *exetainer* e spedito presso il National Environmental Research Institute di Silkeborg (DK) dove è stato analizzato con uno spettrometro di massa ad accoppiamento isotopico per la determinazione delle frazioni di $^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$ e $^{30}\text{N}_2$.

Determinazione delle caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti superficiali

In laboratorio, il giorno successivo al prelievo, il sedimento è stato estruso dalle carote ed il primo centimetro è stato sezionato ed omogeneizzato. Successivamente sottocampioni sono stati prelevati per la determinazione di densità, porosità, contenuto di acqua e sostanza organica, e concentrazione della clorofilla-*a*.

La densità è stata misurata pesando un volume noto di sedimento fresco, mentre la porosità e la percentuale di acqua sono state determinate come perdita in peso dopo essiccazione a 105°C per 24 ore di 1 mL di sedimento. La sostanza organica è stata misurata come perdita in peso dopo incenerimento a 350°C per 2 ore di circa 0,2-0,3 g di sedimento secco macinato. Il

contenuto di clorofilla-a è stato misurato tramite estrazione in acetone al 90% (24 ore al buio) e lettura spettrofotometrica a 4 lunghezze d'onda (LORENZEN, 1967). Sottocampioni di sedimento secco e macinato sono stati analizzati per determinare la concentrazione di C e N totali (CHN elemental analyser).

Analisi statistica

L'analisi statistica è stata effettuata mediante SPSS (versione 13 per Windows). La normalità delle distribuzioni dei dati è stata verificata mediante il test di Shapiro-Wilk's. Data la non normalità per diverse serie di dati, neppure previa trasformazione, le relazioni tra tassi di denitrificazione e altri parametri sono state valutate mediante la correlazione non parametrica di Spearman ($n=22$). Il test T non parametrico di Wilcoxon è stato utilizzato per testare le differenze tra i dati invernali ($n_1=11$) ed estivi ($n_2=11$), mentre il test U di Mann-Whitney è stato usato per valutare le differenze tra le zone umide isolate ($x_1=5$) e quelle connesse ($x_2=6$). Per ogni test, le differenze sono state considerate significative per $P<0,05$.

RISULTATI

Caratterizzazione delle acque di fondo e dei sedimenti superficiali

La temperatura delle acque non presenta differenze tra siti ed è $10,2\pm 1,4^\circ\text{C}$ in inverno e $24,8\pm 1,1^\circ\text{C}$ in estate.

Nei mesi invernali la maggior parte dei siti presenta concentrazioni di ossigeno prossime alla saturazione, mentre in quelli estivi i tenori di ossigeno sono soggetti a maggiore variabilità, con alcuni siti in condizione di saturazione (OG6, OG10) o di sovrassaturazione (OG4, OG5, OG11) e altri che presentano concentrazioni di ossigeno inferiori al 70% (OG1, OG2, OG3, OG8 e OG9) in accordo con l'aumento della temperatura

(Tab. I).

Le concentrazioni del nitrato sono variabili e presentano differenze significative sia tra siti ($P<0,001$) che tra stagioni ($P<0,0001$). Gli ambienti connessi con il fiume o alimentati dalle acque di falda hanno concentrazioni più alte, fino a $1133\ \mu\text{M}$ (OG3, inverno), sia in estate che in inverno. I siti isolati (OG7, OG8, OG10 e OG11) hanno invece concentrazioni di nitrato più basse, con valori più alti nei mesi invernali, ad eccezione di OG9 (Tab. I).

Le caratteristiche dei sedimenti superficiali non cambiano in modo significativo dal campionamento invernale a quello estivo. I valori di densità sono compresi tra $0,92\pm 0,02$ (OG9) e $1,66\pm 0,07\ \text{g cm}^{-3}$ (OG4): si tratta quindi di sedimenti soffici e poco compatti, ad indicare elevati tassi di sedimentazione di detrito prevalentemente organico. I siti si presentano eterogenei per il contenuto di sostanza organica, che varia tra $1,5\pm 0,2$ (OG4) e $33,6\pm 1,2\%$ (OG9). Il contenuto di clorofilla nei sedimenti superficiali è compreso tra $13,5\pm 5,4$ (OG11) e $48,9\pm 1,2\ \mu\text{g cm}^{-3}$ (OG3), con i valori maggiori misurati nei mesi invernali. Il rapporto C/N dei sedimenti è compreso tra 16,2 (OG1) e 44,3 (OG4).

Flussi bentonici di ossigeno, anidride carbonica e azoto inorganico

La domanda sedimentaria di ossigeno (SOD) presenta differenze stagionali significative ($P<0,05$) ed è in media $-1,47\pm 0,47\ \text{mmol O}_2\ \text{m}^{-2}\ \text{h}^{-1}$ in inverno e $-2,69\pm 0,48\ \text{mmol O}_2\ \text{m}^{-2}\ \text{h}^{-1}$ in estate. In generale i valori più alti sono stati determinati nei siti caratterizzati da maggior contenuto di sostanza organica (OG10 e OG11) e da quelli colonizzati da organismi bentonici in grado di bioturbare il sedimento (OG8, inverno). Per la maggior parte degli ambienti, SOD aumenta con la temperatura dell'acqua, ad eccezione di OG2 e OG8,

Tab. I. Variabili idrochimiche delle acque di fondo degli 11 siti campionati in inverno ed in estate.

	[O ₂], (μM)		O ₂ sat (%)		[NO ₃ ⁻], (μM)	
	inverno	estate	inverno	estate	inverno	estate
OG1	377	119	106,8	44,9	355	363
OG2	408	147	115,6	55,5	364	479
OG3	161	87	45,6	32,8	1133	681
OG4	365	317	103,4	119,6	819	370
OG5	300	602	85	227,2	821	689
OG6	289	252	81,9	95,1	571	960
OG7	181	192	51,3	72,5	3	1
OG8	323	136	91,5	51,3	6	10
OG9	353	141	100	53,2	13	113
OG10	310	240	87,8	90,6	13	1
OG11	224	545	63,5	205,7	80	9

che mostrano invece tassi più alti in inverno, probabilmente per la presenza di alte densità di larve di chironomidi (Fig. 2).

I flussi del TCO_2 sono principalmente positivi e presentano valori medi di $2,01 \pm 1,74 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e di $3,61 \pm 1,37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate (Fig. 2). In valore assoluto essi sono generalmente più elevati dei corrispondenti flussi di ossigeno, ad indicare che una frazione rilevante della respirazione totale è anaerobica. I flussi negativi di TCO_2 sono probabilmente la conseguenza di precipitazione dei carbonati, processi di metanogenesi o assimilazione al buio da parte dei batteri chemioautotrofi (e.s. batteri nitrificanti). Le differenze tra inverno ed estate sono meno evidenti rispetto a quelle determinate per i flussi di ossigeno, ma con l'aumentare della temperatura gli efflussi aumentano in 8 siti su 11.

I flussi dell'ammonio sono risultati tendenzialmente positivi e quindi diretti dal sedimento verso la colonna d'acqua, mentre quelli di nitriti e nitrati (NO_x^-) sono risultati negativi (Fig. 3). Ciò indica che i sedimenti rigenerano ammonio che viene rilasciato nella colonna d'acqua, mentre abbassano il nitrato disciolto, che sostiene i processi anaerobici di denitrificazione e riduzione dissimilativa del nitrato. I flussi dell'azoto ammoniacale crescono nettamente dall'inverno ($75 \pm 100 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) all'estate ($439 \pm 249 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), in quanto l'innalzamento della temperatura stimola i processi batterici. Anche la domanda sedimentaria di NO_x^- aumenta nei mesi estivi in 7 siti su 11: i valori medi dei flussi di NO_x^- sono $-357 \pm 192 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e $-698 \pm 459 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate. Inoltre differenze significative sono state determinate tra i flussi misurati nei siti non collegati (OG7-OG11) e collegati al fiume (OG1-OG6), con valori fino a un ordine di grandezza più alto per questi ultimi ($P < 0,05$).

Tassi di denitrificazione

I tassi di denitrificazione totale sono estremamente eterogenei e variano tra 9 e $1888 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. I tassi di denitrificazione sono influenzati dalla temperatura e aumentano in modo significativo in estate ($P < 0,01$). I tassi di denitrificazione totale (D_T) sono dovuti principalmente alla denitrificazione (D_W) del nitrato presente nella colonna d'acqua; la frazione D_W rappresenta infatti l'80% del D_T sia nella stagione invernale che in quella estiva e significativamente più alti ($P < 0,001$) sono i valori trovati negli ambienti connessi al fiume rispetto a quelli isolati (Fig. 4). I tassi della D_W variano in un intervallo compreso tra 12 e $300 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e tra 3 e $1888 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate supportando il 90 \pm 18% e 71 \pm 26% del D_T rispettivamente per i due periodi indagati. I tassi di D_N cadono nell'intervallo da 0 a $67 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e da 0 a $134 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate.

Il processo di denitrificazione dipende dalla tipologia di zona umida ed è correlato con diversi fattori ambientali. Confrontando i tassi tra le due tipologie di zone umide, i tassi D_W sono risultati più bassi nei siti isolati in entrambe le stagioni ($P < 0,001$). Le mediane sono $39,9 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e $37,8 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate nei siti isolati contro quelle di $135,3 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in inverno e $383,7 \text{ } \mu\text{mol N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in estate nei siti connessi. I tassi D_N sono invece risultati più bassi nei siti isolati rispetto a quelli connessi solo in inverno ($P < 0,05$). I tassi D_T risultano correlati positivamente con la concentrazione di NO_3^- ($P < 0,001$), con la domanda sedimentaria di NO_x^- ($P < 0,001$), con la concentrazione del carbonio inorganico disciolto ($P < 0,05$) e con la densità sedimentaria ($P < 0,05$), mentre D_T non è risultato correlato con il contenuto di sostanza organica. Relazioni simili sono state trovate per i tassi D_W , riflettendo la netta importanza di questa

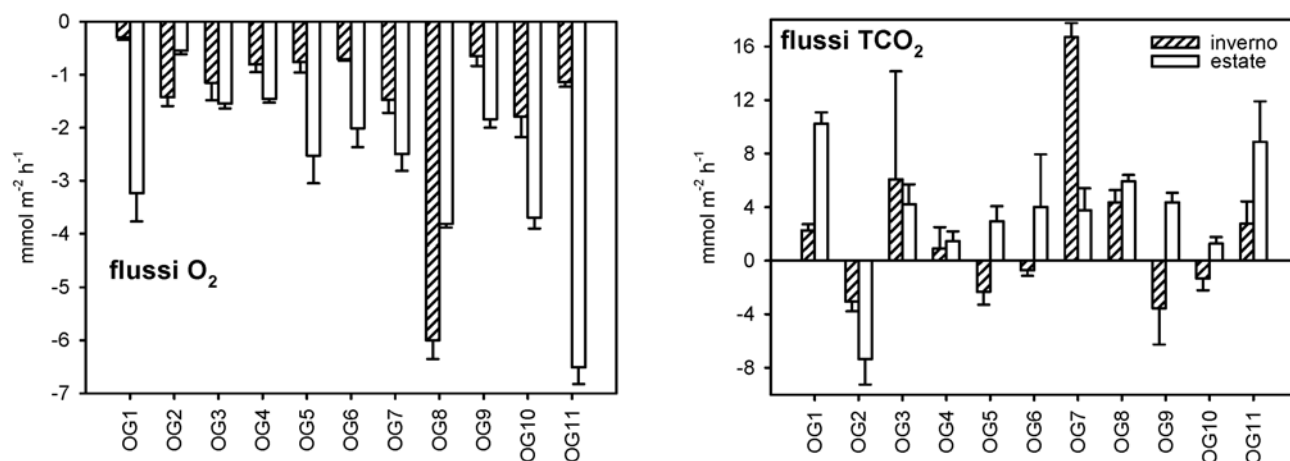


Fig. 2. Domanda sedimentaria d'ossigeno (SOD) e flussi di carbonio inorganico (TCO_2) (media \pm errore standard, $n = 4$) per i campionamenti invernale ed estivo degli 11 siti di indagine.

frazione nella D_T rispetto al D_N . I tassi di D_N presentano una correlazione significativa solo con la temperatura ($P < 0,05$) poiché questa favorisce il processo di ammonificazione e quindi la disponibilità di NH_4^+ nelle acque interstiziali. Negli ambienti isolati i tassi D_w e D_N sono risultati bassi a causa delle concentrazioni limitanti del nitrato in colonna d'acqua e potenzialmente a

causa della scarsa entità del processo di nitrificazione. Tassi di denitrificazione più alti sono stati trovati nei siti connessi, perché il nitrato non è risultato un fattore limitante il processo o lo è stato solo in minima parte. L'aggiunta di concentrazioni crescenti di $^{15}NO_3^-$ ha indicato infatti che vi è lo stimolo immediato dei tassi di denitrificazione come D_{15} (denitrificazione di $^{15}NO_3^-$

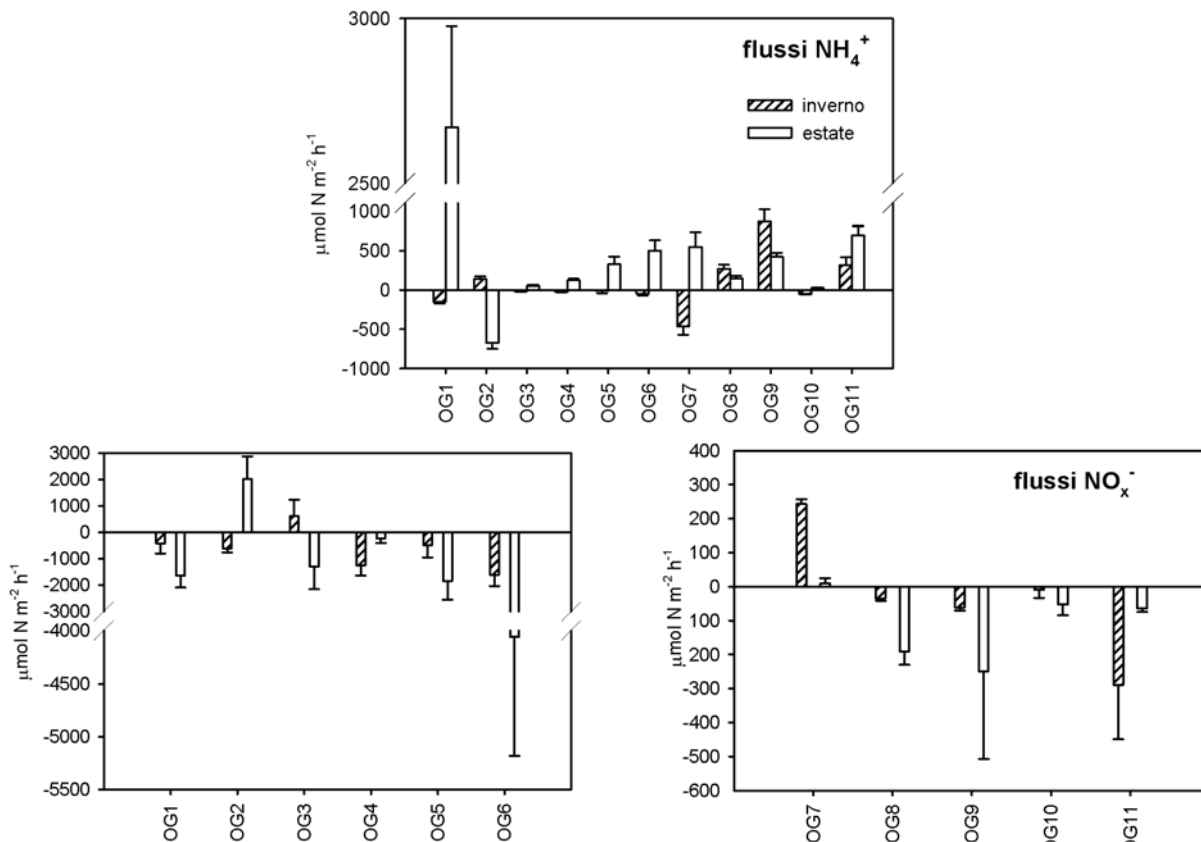


Fig. 3. Flussi bentonici di NH_4^+ e NO_x^- (media \pm errore standard, $n = 4$) degli 11 siti di indagine per il campionamento invernale ed estivo.

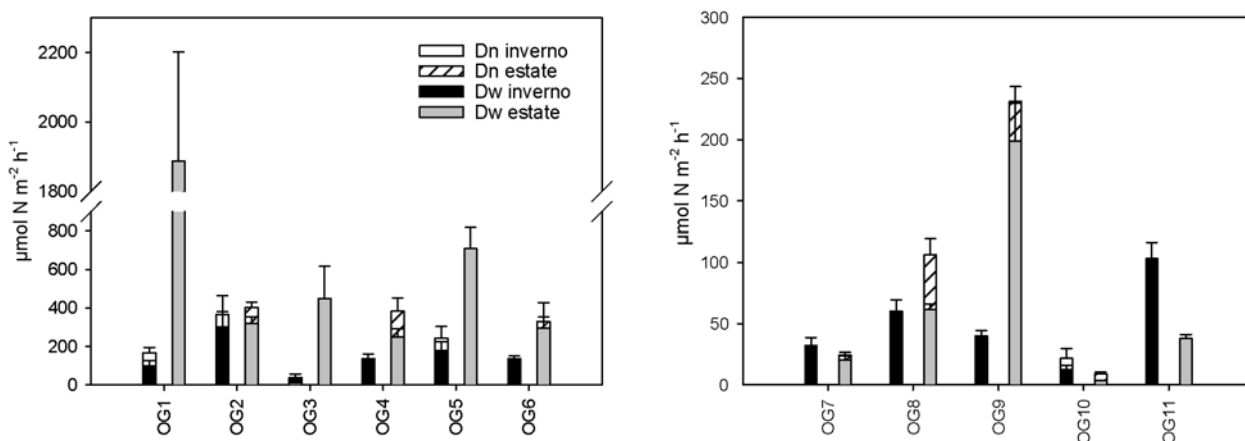


Fig. 4. Tassi di denitrificazione ($D_T = D_N + D_w$) misurati nei siti collegati (a sinistra) e in quelli scollegati (a destra) al fiume (media \pm errore standard, $n = 4$) per la stagione invernale ed estiva.

aggiunto alla colonna d'acqua): gli incrementi nei tassi sono risultati lineari all'arricchimento di nitrato nelle zone umide isolate con bassa concentrazione di nitrato (Fig. 5).

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I sedimenti superficiali nella maggioranza degli ambienti considerati hanno un elevato contenuto organico. La domanda sedimentaria dell'ossigeno si colloca infatti all'estremo superiore di quelli riportati in letteratura per fiumi e laghi eutrofici (CHRISTENSEN *et al.*, 1990; NIELSEN *et al.*, 1990; RYSGAARD *et al.*, 1994; PIND *et al.*, 1997). Significativa risulta inoltre la correlazione tra SOD e contenuto di sostanza organica nel sedimento ($P < 0,01$).

I flussi bentonici del carbonio inorganico disciolto sono generalmente maggiori dei corrispondenti consumi sedimentari di ossigeno, ad indicare che sono attivi i processi anaerobici di ossidazione della sostanza organica, come la denitrificazione. L'elevata attività di mineralizzazione è confermata da notevoli efflussi di azoto ammoniacale (fino a oltre $500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e dalla significatività della correlazione tra l'*uptake* sedimentario di ossigeno e il rilascio di ammonio dai sedimenti ($P < 0,01$).

I tassi di denitrificazione misurati negli 11 siti studiati rientrano nell'intervallo $12\text{-}1700 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ riportato da HERNANDEZ e MITSCH (2007) in riferimento a stime dirette di denitrificazione in differenti tipologie di zone umide. Un altro lavoro di riferimento è quello di PIÑA-OCHOA e ÁLVAREZ-COBELAS (2006), nel quale gli autori, attraverso una meta analisi, hanno raggruppato 136 *data set* di studi differenti sui tassi di denitrificazione in cinque tipologie di ambienti acquatici (oceani, ambienti costieri, estuari, laghi e fiumi). Gli 11 ambien-

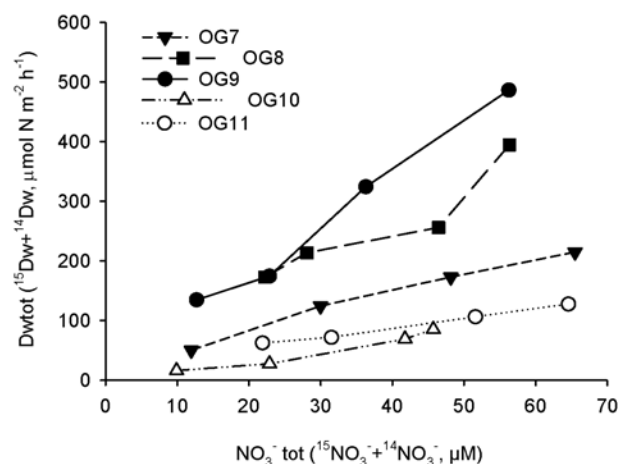


Fig. 5. Risposta dell'attività denitrificante dei siti isolati (tassi di denitrificazione del $^{15}\text{NO}_3^-$ (D_{15})) a seguito dell'esperimento con serie di concentrazioni crescenti di $^{15}\text{NO}_3^-$.

ti oggetto di questo studio sembrano presentare una capacità denitrificante maggiore rispetto a quella di ambienti marini, ma inferiore a quella di laghi e fiumi.

L'analisi dei tassi di denitrificazione mette inoltre in evidenza l'importanza del grado di connessione idraulica delle zone umide perifluviali con il fiume: infatti tassi di denitrificazione dell'ordine di $2\text{-}4 \text{ mol N m}^{-2} \text{y}^{-1}$ sono stati determinati per gli ambienti collegati al fiume, mentre valori molto più bassi ($< 1 \text{ mol N m}^{-2} \text{y}^{-1}$) caratterizzano quelli isolati. Il principale fattore responsabile di tali differenze sembra essere la disponibilità di nitrato nella colonna d'acqua che è risultata sensibilmente più alta per i siti collegati al fiume e correlata significativamente con i tassi di denitrificazione. Il collegamento con il fiume garantisce infatti un continuo apporto di nitrato, mantenendo il processo di denitrificazione sempre attivo. Al contrario, negli ambienti isolati questo accettore di elettroni viene consumato rapidamente e diviene limitante.

La disponibilità di nitrato, insieme a temperatura, sostanza organica e tenore di ossigeno è uno dei fattori determinanti che controllano l'intensità e le variazioni stagionali dei tassi di denitrificazione (SEITZINGER, 1988; RISGAARD-PETERSEN *et al.*, 1994; PIÑA-OCHOA e ÁLVAREZ-COBELAS, 2006). La dipendenza dei tassi di denitrificazione dalla temperatura, e quindi dalla stagione, viene messa in evidenza dal grafico di figura 6 dove i tassi di denitrificazione D_w sono messi in relazione con la concentrazione di nitrato in acqua. Come si può osservare l'incremento dei tassi estivi è evidente per la maggioranza dei siti ed è imputabile sia all'aumento della temperatura dell'acqua (mediamente di 15°C tra i due periodi) che stimola l'attività denitrificante, sia alla minore disponibilità di ossigeno, conseguenza della ridotta solubilità e dell'incremento dei tassi respiratori. In generale gli incrementi maggiori in relazione alla temperatura si registrano in siti dove il nitrato in estate non diventa limitante, ad indicare l'interazione tra i due fattori di regolazione del processo (Tab. I, Fig. 5 e 6).

Non è stata invece riscontrata una relazione tra tassi di denitrificazione e contenuto di sostanza organica del sedimento ($P > 0,05$) e questo potrebbe essere dovuto alla metodica di misura utilizzata (perdita in peso per incenerimento), che consente di determinare solo il contenuto, ma non le caratteristiche, in termini di facilità di degradazione, del materiale organico presente. Nessuna correlazione è stata inoltre evidenziata tra i valori medi del rapporto C/N ed i tassi di denitrificazione ($P > 0,05$).

Durante la stagione invernale la disponibilità di nitrato in colonna d'acqua determina un D_w che costituisce la quota dominante del tasso totale, costituendone in alcuni siti anche il 100%. Il nitrato pro-

dotto per nitrificazione nel sedimento contribuisce invece in modo secondario al processo di denitrificazione, ad eccezione di pochi ambienti. Anche nella stagione estiva D_w risulta essere la frazione principale del D_T ; cambia il contributo di D_N tra le due tipologie di zone umide. I tassi D_N rispetto a quelli totali rimangono simili nei siti con concentrazioni di nitrato elevate e pressoché costanti durante l'anno, mentre nei siti isolati con minore disponibilità di nitrato la frazione D_N raggiunge valori paragonabili a quelli dei siti connessi: le più alte temperature stimolano infatti il processo di ammonificazione rendendo disponibile il substrato per i batteri nitrificanti che a loro volta favoriscono il processo di denitrificazione D_N producendo nitrato all'interno del sedimento.

I risultati di questo studio consentono quindi di classificare gli 11 ambienti in due categorie: permanentemente collegati al fiume e permanentemente isolati dal fiume. I primi, avendo rifornimento idrico continuo, presentano concentrazioni di nitrato in acqua analoghe a quelle del fiume e pressoché costanti durante l'anno: non subendo limitazione da substrato, l'attività microbica dipende strettamente dalla temperatura, quindi i tassi di rimozione dell'azoto nitrico risultano maggiori durante la stagione estiva. I secondi, al contrario, non riescono ad esprimere completamente il loro potenziale denitrificante quando le alte temperature potrebbero favorire l'attività metabolica, data la mancanza di substrato per la comunità denitrificante. L'impiego di concentrazioni crescenti di nitrato marcato per gli esperimenti di incubazione ha infatti messo in evidenza che gli ambienti con minore concentrazione di nitrato (quelli isolati) possiedono un'attività potenziale maggiore di quella effettivamente espressa, limitata in sito dalla disponibilità di

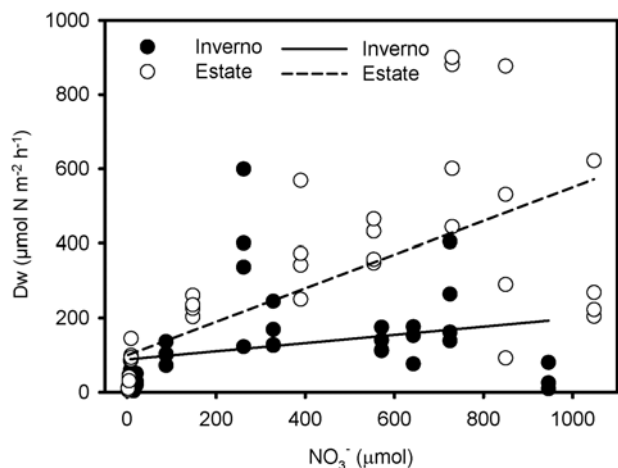


Fig. 6. Relazione tra i tassi di denitrificazione (D_w) e la concentrazione di nitrato in acqua nei siti studiati per il campionamento estivo ed invernale.

substrato. Nei siti ad elevata concentrazione di azoto nitrico le aggiunte non hanno invece prodotto aumenti consistenti del D_{15} , conseguenza di arricchimenti insufficienti o della saturazione del processo.

L'efficienza di rimozione di N dal sistema risulta dall'equilibrio tra i processi di denitrificazione e ammonificazione e permette di stabilire se il sistema funziona da *source* o da *sink* per l'azoto inorganico. I tassi di ammonificazione sono stati calcolati in modo teorico considerando i flussi netti di anidride carbonica prodotta, che sono la risultante di processi respiratori aerobici e anaerobici, e il rapporto C:N per il pool organico del sedimento. I *boxplot* di figura 7 evidenziano come su base annuale le due tipologie di ambienti (collegati e isolati) presentino metabolismo nettamente differente. Gli ambienti collegati fungono da *sink* per l'azoto, denitrificando più azoto di quanto ne viene prodotto per ammonificazione, con un'efficienza di rimozione leggermente superiore nel periodo estivo. Gli ambienti isolati rappresentano invece dei *source* per l'azoto in quanto i tassi di denitrificazione, limitati da substrato, non compensano l'ammonio rigenerato.

Queste considerazioni evidenziano l'importanza che interventi di riconnessione delle zone umide perifluviali potrebbero avere per il controllo dei carichi di azoto veicolati dai corsi d'acqua. In questo senso i tassi di denitrificazione misurati hanno anche consentito di effettuare delle stime di capacità di abbattimento, in relazione ai carichi generati all'interno del bacino idrografico considerato. Dalla differenza tra il carico zootecnico prodotto e l'*uptake* delle colture agricole risulta un surplus medio di azoto di circa $200 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$, che, considerando la superficie agricola utilizzabile, corrisponde ad un carico in eccesso di 32633 t N y^{-1} . I

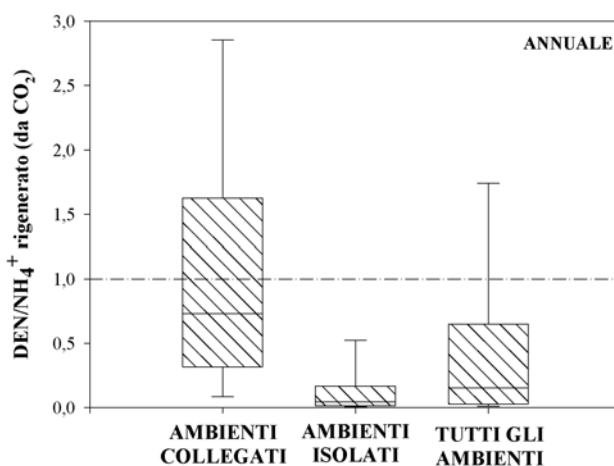


Fig. 7. Efficienza di rimozione dell'azoto dal sistema su base annuale considerando tutti gli ambienti studiati, quelli collegati e quelli isolati.

tassi di denitrificazione massimi misurati in zone umide collegate sono pari ad oltre 600 kg N ha⁻¹ y⁻¹, quindi potenzialmente in grado di abbattere il surplus generato. Tuttavia la superficie di zone umide perifluviali presenti all'interno del bacino del fiume Oglio è complessivamente inferiore a 200 ha, corrispondente ad una capacità di abbattimento massima di appena 120 t

N y⁻¹. In conclusione la capacità tampone di questi ecosistemi non è sufficiente a risolvere il problema dell'inquinamento da nitrati del bacino e diviene chiara l'esigenza di un programma di interventi integrati che preveda innanzitutto una riduzione a monte dei quantitativi di azoto che giungono in ambito fluviale e interventi di riqualificazione.

BIBLIOGRAFIA

- ADBPo, 2006. *Caratteristiche del bacino del fiume Po e primo esame dell'impatto ambientale delle attività umane sulle risorse idriche*, Autorità di bacino del fiume Po, Parma: 643 pp.
- ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., RUTEGERS VAN DEL LOEFF M.M., SUNDBY B., WESTRLUND S.F.G., 1986. Benthic respiration measured by total carbonate production. *Limnology and Oceanography*, **31**(2): 319-329.
- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F., 1981. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, 1134 pp.
- BACHAND P.A.M., HORNE A.J., 2000. Denitrification in constructed free-water surface wetlands: I. Very high nitrate removal rates in a macrocosm study. *Ecological Engineering*, **14**: 9-15.
- BARTOLI M., VIAROLI P., 2006. Zone umide perifluviali: processi biogeochimici, funzioni ecologiche, problemi di gestione e conservazione. *Biologia Ambientale*, **20**: 43-54.
- BERNOT M.J., DODDS W.K., 2005. Nitrogen retention, removal, and saturation in lotic ecosystems. *Ecosystems*, **8**: 442-453.
- CHRISTENSEN P.B., NIELSEN L.P., SORENSEN J., REVSBECH N.P., 1990. Denitrification in nitrate-rich streams: diurnal and seasonal variations related to benthic oxygen metabolism. *Limnology and Oceanography*, **35**: 640-651.
- DALSGAARD T., NIELSEN L.P., BROTHAS V., VIAROLI P., UNDERWOOD G.J.C., NEDWELL D.B., SUNDBÄCK K., RYSGAARD S., MILES A., BARTOLI M., DONG L., THORNTON D.C.O., OTTOSEN L.D.M., CASTALDELLI G., RISGAARD-PETERSEN N. 2000. *Protocol handbook for NICE-Nitrogen cycling in estuaries: a project under the EU research programme*. Marine Science and Technology (MAST III). National Environmental Research Institute, Silkeborg, Denmark, 62 pp.
- DAY J.W., KO J.J., RYBCZYK J., SABINS D., BEAN R., BERTHELOT G., BRANTLEY C., CARDOCH L., CONNER W., DAY J.N., ENGLAND A.J., FEAGLEI S., HYFIELD E., LANE R., LINDSEY J., MISTICH J., REYES E., TWILLEY R., 2004. The use of wetlands in the Mississippi delta for wastewater assimilation: a review. *Ocean & Coastal Management*, **47**: 671-691.
- HERNANDEZ M.E., MITSCH W. J., 2007. Denitrification in created riverine wetlands: influence of hydrology and season. *Ecological Engineering*, **30**: 78-88.
- KOROLEFF F., 1970. Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. Information on techniques and methods for seawater analysis. In: I.C.E.S. Interlaboratory Rep. No. 3: 19-22.
- LAURSEN A., SEITZINGER S., 2005. Limitations to measuring riverine denitrification at the whole reach scale: effects of channel geometry, wind velocity, sampling interval, and temperature inputs of N₂-enriched groundwater. *Hydrobiologia*, **545**: 225-236.
- LAURSEN A.E., SEITZINGER S.P., 2002. Measurement of denitrification in rivers: an integrated, whole reach approach. *Hydrobiologia*, **485**: 67-81.
- LORENZEN C.J., 1967. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, **12**: 343-346.
- MARTIN T.L., KAUSHIK N.K., TREVORS J.T., WHITELEY H.R., 1999. Review: denitrification in temperate climate riparian zones. *Water, Air, and Soil Pollution*, **111**: 171-186.
- MCCLAIN M. E., BOYER E.W., DENT C.L., GERGEL S.E., GRIMM N.B., GROFFMAN P.M., HART S.C., HARVEY J.W., JOHNSTON C.A., MAYORGA E., MCDOWELL W.H., PINAY G., 2003. Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems*, **6**: 301-312.
- NARDINI A., SANSONI G., 2006. *La riqualificazione fluviale in Italia. Linee guida, strumenti ed esperienze per gestire i corsi d'acqua e il territorio*. Collezione CIRF (Centro Italiano per la Riqualificazione Fluviale). Mazzanti Editori, Venezia, 832 pp.
- NIELSEN L.P., CHRISTENSEN P.B., REVSBECH N.P., SORENSEN J., 1990. Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and whole-core techniques. *Limnology and Oceanography*, **35**: 1135-1144.
- NIELSEN L.P., 1992. Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiology Ecology*, **86**: 357-362.
- PINA-OCHOA E., ÁLVAREZ-COBELAS M., 2006. Denitrification in aquatic environments: a cross-system analysis. *Biogeochemistry*, **81**: 111-130.
- PIND A., RISGAARD-PETERSEN N., REVSBECH N.P., 1997. Denitrification and microphytobenthic NO₃⁻ consumption in a Danish lowland stream: diurnal and seasonal variation. *Aquatic Microbial Ecology*, **12**: 275-284.
- RISGAARD-PETERSEN N., RYSGAARD S., NIELSEN L.P., REVSBECH N.P., 1994. Diurnal variation of denitrification and nitrifi-

- cation in sediments colonized by benthic microphytes. *Limnology and Oceanography*, **39**: 573-579.
- RYSGAARD S., RISGAARD-PETERSEN N., SLOTH N.P., JENSEN K., NIELSEN L.P., 1994. Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnology and Oceanography*, **39**(7): 1643-1652.
- SAUNDERS D.L., KALFF J., 2001. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia*, **443**: 205-212.
- SCHALLER J.L., ROYER T.V., DAVID M.B., TANK J.L., 2004. Denitrification associated with plants and sediments in an agricultural stream. *Journal of the North American Benthological Society*, **23**(4): 667-676.
- SEITZINGER S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, **33** (4, part 2): 702-724.
- SEITZINGER S.P., KROEZE C., 1998. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, **12**(1): 93-113.
- SIRIVEDHIN T., GRAY K.A., 2006. Factors affecting denitrification rates in experimental wetlands: field and laboratory studies. *Ecological Engineering*, **26**: 167-181.
- VALIELA I., COLLINS G., KREMER J., LAJTHA K., GEIST M., SEELY B., BRAWLEY J., SHAM C.H., 1997. Nitrogen loading from coastal watersheds to receiving estuaries: New method and application. *Ecological Applications*, **7**: 358-380.
- VIAROLI P., BARTOLI M., GIORDANI G., NALDI M., ORFANIDIS S., ZALDIVAR J.M., 2008. Community shifts, alternative stable states, biogeochemical controls and feedbacks in eutrophic coastal lagoons: a brief overview. *Aquatic Conservation: Freshwater and Marine Ecosystems*, **18**: S105-S117.
- VIAROLI P., BARTOLI M., 2009. Ricerca Ecologica e riqualificazione fluviale. *Riqualificazione fluviale*, **2**: 15-22.
- WALL G.L., TANK J.L., ROYER T.V., BERNOT M.J., 2005. Spatial and temporal variability in sediment denitrification within an agriculturally influenced reservoir. *Biogeochemistry*, **76**: 85-111.