

SEBASTIANO CALVO, GIOACCHINO GENCHI, ACHILLE LUGARO  
e FRANCESCA DI BERNARDO

MISURE COMPARATIVE DI Eh  
NEI SEDIMENTI DELLE SALINE DI MARSALA

RIASSUNTO

Vengono riportati i risultati di una ricerca sui potenziali redox, effettuata nei sedimenti delle saline di Marsala (TP). Sono inoltre illustrati un metodo semplice e rapido di misura ed un confronto tra elettrodi di diversa struttura, allo scopo di migliorare la riproducibilità dei dati sperimentali.

SUMMARY

*Comparative measurements of Eh in sediments of the salt works of Marsala.*

The results of a study of redox potentials in sediments from some salt works near Marsala (Trapani) are reported. In addition, a fast easy method of measurement and a comparison between different electrodes, which improve the reproducibility of experimental data, are also explained.

*Key words:* Eh - sediments - salt-works - Sicily.

INTRODUZIONE

L'applicazione di concetti termodinamici, quali Eh e pH, allo studio di ambienti naturali e la caratterizzazione dei processi chimici e biologici

---

Lavoro in parte eseguito con fondi C.N.R., P.F. «Oceanografia e Fondi Marini». Sub-progetto «Risorse Biologiche», contratto N. 79.0144.88.

per mezzo di tali parametri, sono alla base dei moderni metodi di analisi ambientale.

Fotosintesi, respirazione, degradazione della materia organica, biogenesi nei sedimenti, possono essere ben descritte da contemporanee misure di variazione dei valori di pH e potenziale redox.

Infatti tutti i processi biologici con produzione di energia nei sedimenti sono processi redox che coinvolgono una molteplicità di accettori e donatori di idrogeno sia organici che inorganici.

Inoltre molti microorganismi sono influenzati dalle condizioni redox dell'ambiente ed a loro volta sono capaci di influenzarne lo stato (FENCHEL, 1969).

Le misure sono eseguite con elettrodi di metallo inerte (in prevalenza platino), relativi ad elettrodi di riferimento al calomelano o cloruro d'argento e quindi convertiti ai valori della scala dell'idrogeno.

Tuttavia quello che è fondamentale tenere presente trattando in tale maniera la descrizione di un ambiente naturale, è la relazione esistente tra ciò che è il concetto di Eh e ciò che è effettivamente misurato. Lo stato redox di un ambiente, infatti, è il risultato di un effetto combinato di processi biologici e chimici di natura reversibile e/o irreversibile e quindi difficile da definire.

Così quello che in realtà si misura è un potenziale misto che non è utile, ad esempio, per calcoli di equilibrio chimico (MORRIS e STUMM, 1967).

A tale scopo ZOBELL (1946) ha sottolineato che, se da una parte i valori di Eh ottenuti su campioni di sedimento sono più descrittivi che esatti da un punto di vista chimico-fisico, dall'altra essi possono venire adoperati come utile mezzo per caratterizzare i sedimenti stessi.

Malgrado certe limitazioni di carattere chimico-fisico e termodinamico discusse da WHITFIELD (1969), le misure di potenziale redox sono state, con il passare del tempo, sempre più utilizzate come un parametro operativo in studi ecologici.

Per il passato sono ormai classici gli studi di MORTIMER (1941a, b) su sedimenti lacustri, di STARKEY e WIGHT (1946) su sedimenti terrestri e di ZOBELL (1946) su sedimenti marini.

In seguito BASS BECKING e WOOD (1955) e BASS BECKING et al. (1960) hanno mostrato la correlazione tra Eh, pH e  $pS^{--}$  e distribuzione batterica, in uno studio sul ciclo dello zolfo.

Altri autori (BERNER, 1963 e FENCHEL, 1969) hanno usato tali misure per delimitare sedimenti ossidati e ridotti ed assumere, in generale, come anaerobici sedimenti con valori negativi di Eh.

Misure di Eh all'interfaccia acqua-sedimento sono state condotte da

SCHINDLER e HANICK (1971); su sedimenti profondi da MOSHIRE e CRUP-TON (1978). HARGRAVE (1972) ha messo in relazione Eh, concentrazione e consumo di ossigeno nei sedimenti; JONES (1966) ha correlato l'attività microbica con gradienti di potenziale redox. BAGANDER e NIEMISTO (1978) e PEARSON e STANLEY (1979), mentre utilizzano rispettivamente le misure di Eh per caratterizzare sedimenti recenti e gli effetti di inputs di inquinanti in sedimenti marini, hanno illustrato interessanti tecniche di misura che semplificano le operazioni in situ ed in laboratorio, riducendo la possibilità di risultati poco riproducibili.

Durante le ricerche condotte di recente da alcuni di noi in ambienti ad elevata salinità, sono state eseguite misure di potenziale redox associate ad osservazioni chimico-fisiche e biologiche (CALVO *et al.*, 1983; GENCHI *et al.*, 1983).

Nel corso di tali ricerche è stata messa a punto una metodica di misura che, facendo uso di materiali semplici e di facile reperibilità, consente allo stesso tempo di ottenere misure riproducibili, riducendo al minimo le fonti di alterazione del sedimento in esame, sia in situ che in laboratorio a distanza di alcune ore.

#### MATERIALI E METODI

I campioni di sedimento su cui sono state effettuate le determinazioni provengono dalla salina S. Teodoro e dalla salina Ettore localizzate a Nord di Marsala, in prossimità dello Stagnone (fig. 7).

La prima è una salina abbandonata utilizzata per la piscicoltura estensiva; la seconda, in funzione, viene sfruttata per la produzione del sale.

In particolare sono state esaminate nella salina S. Teodoro le vasche esterna ed interna e nella salina Ettore vasche presalanti a salinità compresa tra 110‰ e 310‰.

La vasca esterna della salina S. Teodoro (STE), il cui substrato è costituito da sedimento compatto, si presenta priva di vegetazione, ad eccezione di sporadici esemplari di *Cladophora laetevirens* (Dillw.) Kütz. fissati sui manufatti che delimitano la vasca.

I fondali della vasca interna della S. Teodoro (STI), di natura prevalentemente limosa, sono invece colonizzati da una estesa prateria a *Ruppia cirrhosa* (Petagna) Grande.

Infine, le vasche della salina Ettore (SEC), caratterizzate da un grado di salinità crescente e da sedimenti compatti ed elastici, presentano intense colorazioni dovute a Cianoficee, batteri alofili o solfobatteri fotosintetici.

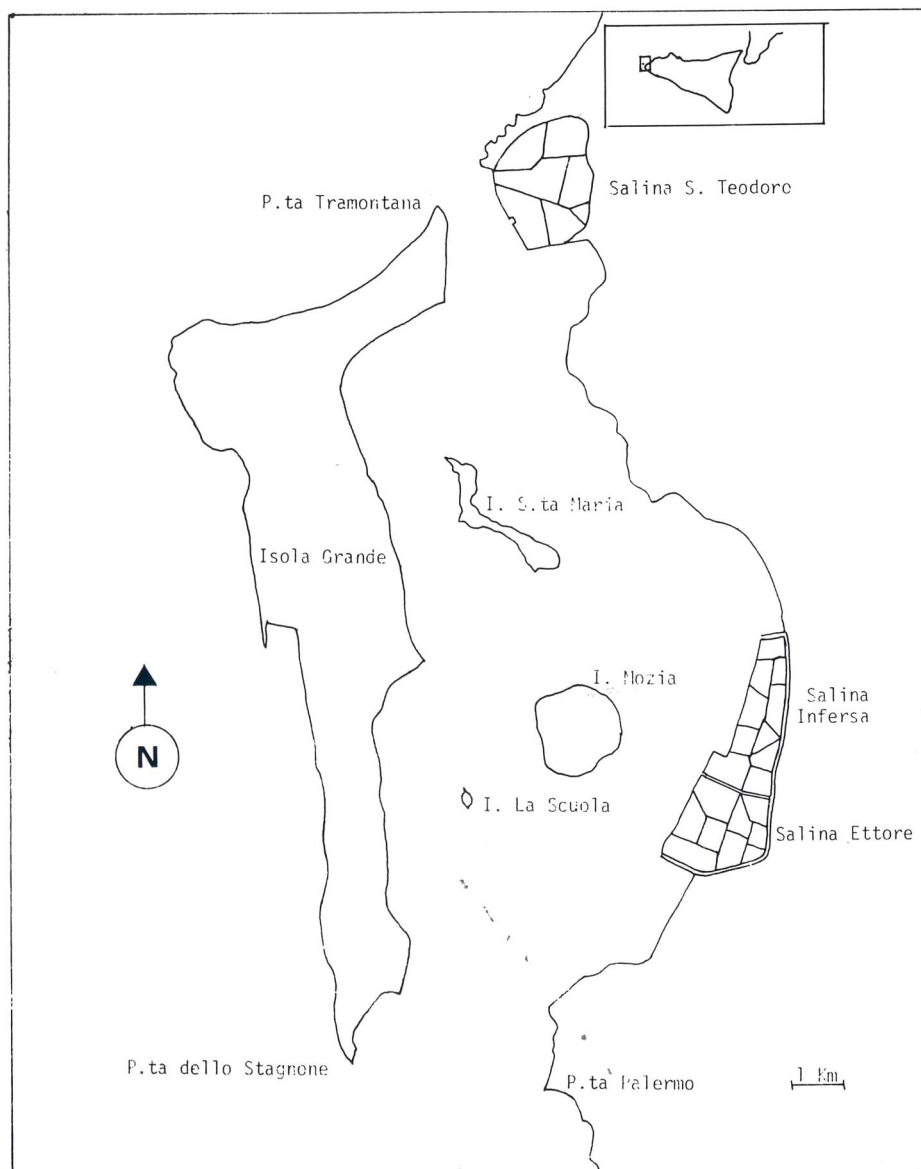


Fig. 1. — Località esaminate.

Gli elettrodi utilizzati sono stati di due tipi diversi dal punto di vista costruttivo, pur essendo entrambi a riferimento interno.

Il primo è un elettrodo Orion mod. 96-78, al cui parte sensibile è un disco di platino con un'area di lavoro di 28 mm<sup>2</sup>, posto in posizione orizzontale all'estremità dell'elettrodo. L'elettrodo è provvisto di un riferimento interno al calomelano, con un potenziale di + 244 mV (20°C) da aggiungere alle misure di Eh effettuate.

La parte sensibile del secondo elettrodo (mod. Pt-KI-Gel della Hanna Instruments, riportato in fig. 3) è costituita da una punta di platino, fusa all'estremità del tubo di vetro, di circa 0.8 mm di diametro e 8 mm di lunghezza e con un'area di lavoro di 20 mm<sup>2</sup> circa. L'elettrodo di riferimento è un elettrodo Ag/AgCl, con un potenziale da aggiungere alle misure di Eh di + 198 mV (20°C).

Le misure sono state realizzate con pH metri Radiometer mod. PHM 29 (portatile) e mod. PHM 82.

Con l'elettrodo a punta sono state eseguite le misure in situ per diretta introduzione nel sedimento. Tale introduzione, effettuata con notevole precauzione e facilitata dalla modesta ampiezza della colonna d'acqua sovrastante, avveniva ad intervalli incisi sul corpo stesso dell'elettrodo.

L'elettrodo piatto è stato impiegato per eseguire misure dopo estrazione del sedimento con tubi di PVC larghi 6 cm e lunghi 40-50 cm; i campioni che presentavano un evidente disturbo superficiale, venivano scartati.

Le carote da esaminare in laboratorio sono state tappate immediatamente in atmosfera di azoto e conservate in borse termiche a bassa temperatura.

L'analisi è stata effettuata nel giro di qualche ora e la procedura è schematizzata in figura 2.

Il pistone permette l'avanzamento della carota che viene successivamente tagliata allo spessore desiderato, mentre il sacchetto di plastica garantisce misure in atmosfera di azoto.

Dopo ogni lettura l'elettrodo è stato sciacquato con acqua deionizzata, asciugato con carta assorbente e la funzione è stata controllata immergendolo nella soluzione di ZoBell. Le misure sono state effettuate tra Agosto e Settembre del 1980.

## DISCUSSIONE

I risultati comparativi dei valori di Eh nelle varie vasche, ottenuti con i due elettrodi e le procedure in precedenza descritti, sono riportati in tab. 1. In essa vengono anche indicati i profili verticali di pH, malgrado

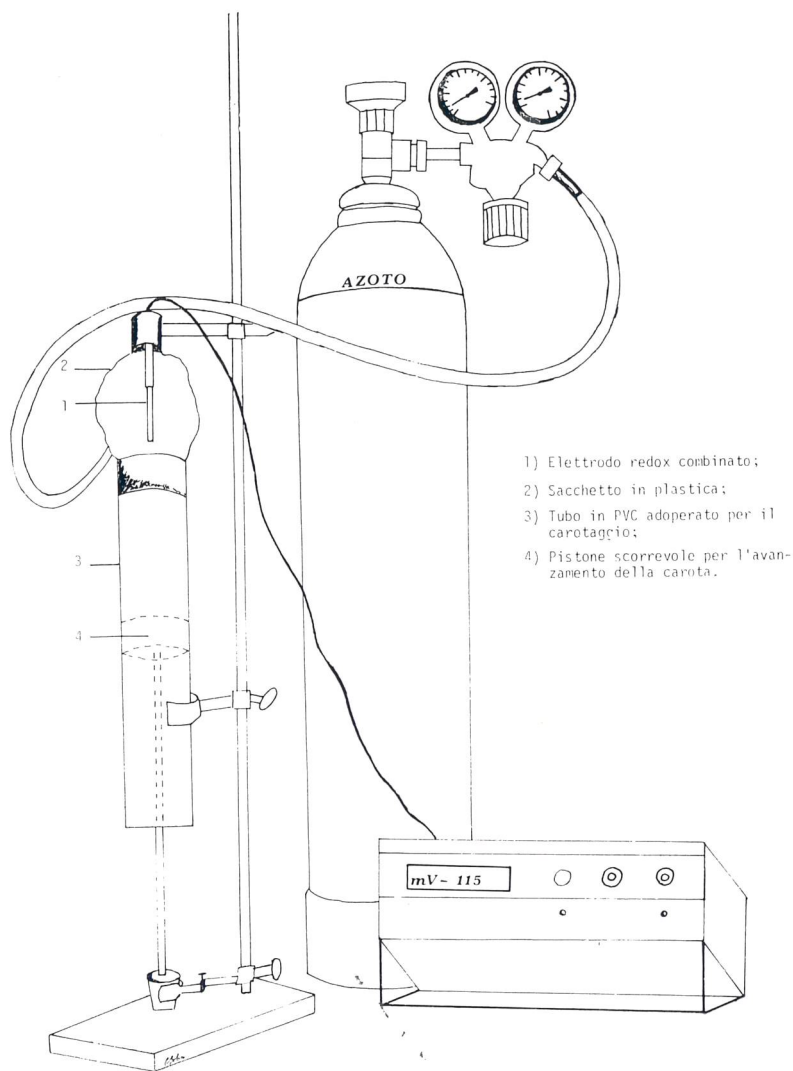
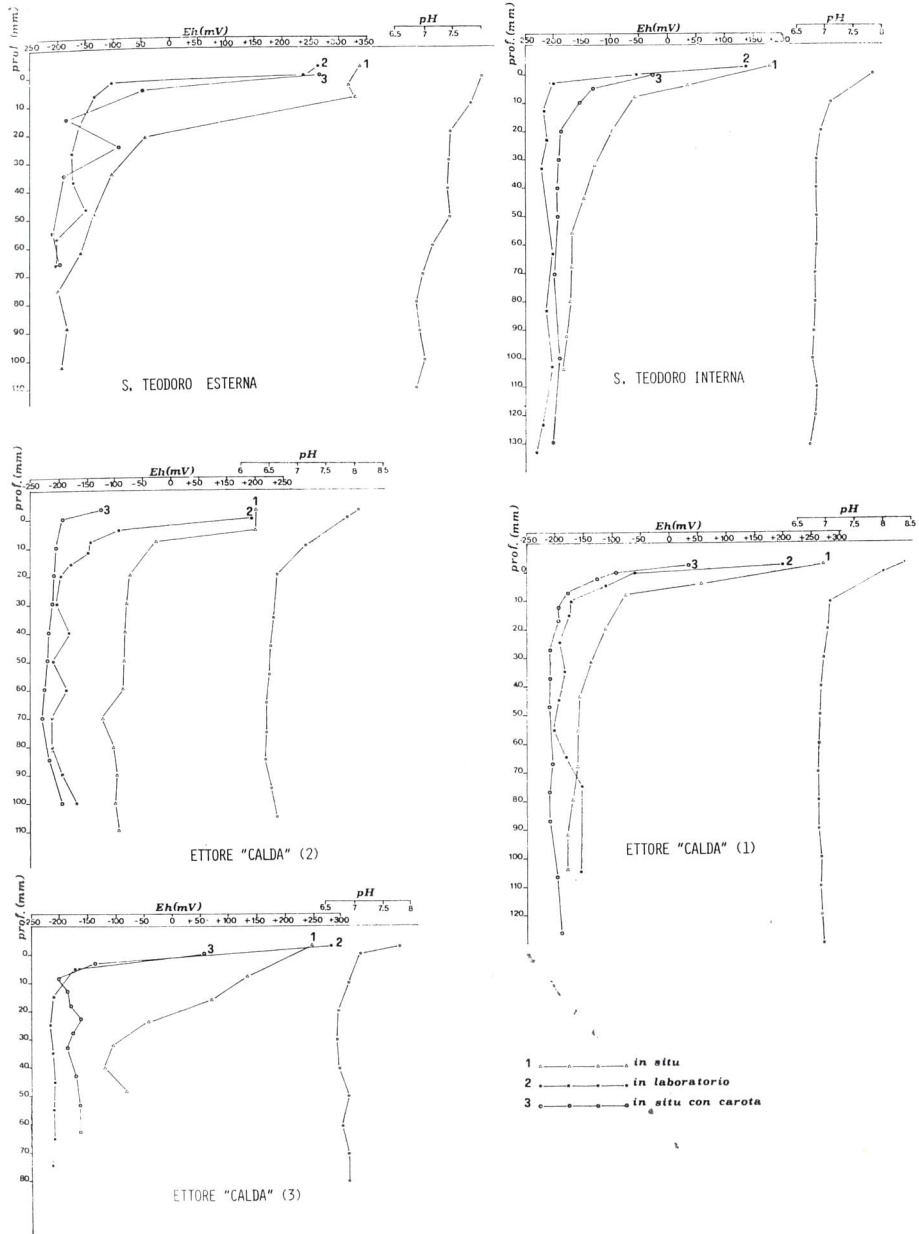


Fig. 2. — Metodo di misura di Eh e pH utilizzato in laboratorio ed in situ con carota.

questo parametro non rientrasse nello scopo di questo lavoro.

Come si può notare, le differenze maggiori in tutti i casi si hanno fra le misure eseguite per diretta introduzione dell'elettrodo nel sedimento e quelle ricavate con i carotaggi, sia in situ che in laboratorio.

Evidentemente una delle cause più probabili risiede nel diverso tipo di elettrodo utilizzato, per cui in un caso il potenziale redox rappresen-



Tab. 1 — Andamento dei valori di Eh e pH in funzione della profondità delle vasche esaminate. (1), (2) e (3) indicano rispettivamente vasche a concentrazione salina media estiva di 110 g/l, 150 g/l e 310 g/l.

fra  
o e  
tipo  
nte-

rebbe un valore medio orizzontale e nell'altro un valore medio verticale. Noi riteniamo, però, che ancora più probanti siano le cause legate all'introduzione diretta dell'elettrodo nel sedimento.

WHITFIELD (1969) ha fatto una rassegna molto particolareggiata di questi problemi, che succintamente possono riassumersi (fig. 3) in:

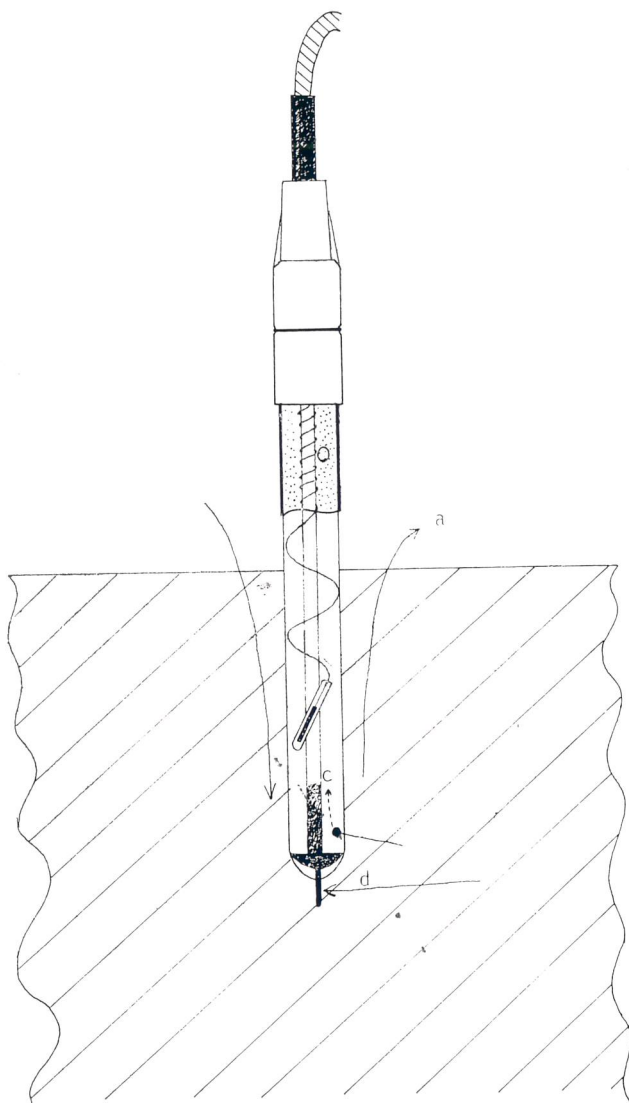


Fig. 3. — Rappresentazione delle principali fonti di errori nelle misure in situ (spiegazioni nel testo).



- aticale.  
all'in-  
ata di
- a) liberazione di gas (in particolare  $H_2S$ );
  - b) introduzione di acqua;
  - c) avvelenamento dell'elettrodo a causa dell'ingresso di  $H_2S$  attraverso il setto poroso (elettrodo a riferimento interno);
  - d) attacco diretto al platino metallico da parte dell' $H_2S$ ;
  - e) trasporto di materiale dagli strati sovrastanti verso il basso.

Noi aggiungiamo che un'altra incertezza può derivare dalla difficoltà di valutare esattamente la profondità di misura, a meno di non usare sofisticati sistemi da realizzare appositamente in funzione della colonna d'acqua e della consistenza del sedimento.

Le differenze riscontrate nello strato acquoso ed all'interfaccia acqua-sedimento, dove le modalità costruttive degli elettrodi avrebbero dovuto influire in minore misura, sono principalmente da attribuire ai problemi connessi al carotaggio.

I valori più positivi si riscontrano nelle misure effettuate introducendo l'elettrodo direttamente in situ; ciò sta ad indicare che, durante il carotaggio (metodi 2 e 3), malgrado le precauzioni adottate e l'assenza apparente di modificazioni superficiali, è avvenuto un passaggio di sostanze sedimento-acqua.

Fra le misure eseguite con lo stesso elettrodo ed identiche modalità, ma a distanza di ore, si possono fare altre osservazioni.

L'effetto di disturbo superficiale si evidenzia maggiormente nelle misure effettuate sul posto subito dopo il prelievo ed i valori di Eh risultano più bassi.

A distanza di ore, invece, lo strato d'acqua ben ossigenato, tende a riportare il sistema in uno stato più ossidato.

Per quanto concerne i profili verticali di Eh c'è ancora da aggiungere che i valori relativi al metodo 1 e 2 indicano la possibilità di processi ossidativi, attribuibili nel primo caso ai fattori descritti da Withfield e nel secondo caso al tempo trascorso tra la misura in situ e quella in laboratorio.

In quest'ultima circostanza tali oscillazioni sembrano meno marcate rispetto a quelle descritte da GENOVESE (1963).

Altro problema insito nelle misure di Eh è la mancanza di una standardizzazione nei tempi di misura. Alcuni autori fermano la lettura dopo un minuto; altri dopo tre o dieci minuti; altri quando le variazioni di potenziale redox non superano  $1mV$ /minuto.

Nel metodo da noi adoperato, effettuando le misure sotto azoto, il tempo di stabilizzazione si riduce notevolmente in quanto vengono eliminate le cause principali derivanti dalla possibilità di processi ossidativi.

L'andamento del pH (valori estremi 8.4-6.6) mostra una sostanziale identità con le curve di Eh, con brusche variazioni a livello del redoxclino

causate dalla dominanza di una coppia redox rispetto ad altre. WEBER e STUMM (1963) hanno studiato in sistemi acquatici naturali l'effetto di alcuni processi biologici sul pH. In base allo schema che questi autori hanno proposto (tab. 2), è possibile avere un'idea dei processi biologici

Tab. 2 — Effetto di alcuni processi biologici sul pH in sistemi acquatici naturali\*.

<i>Processo</i>	<i>Effetto sul pH</i>
Fotosintesi	Aumenta
Respirazione	Diminuisce
Metanogenesi	Diminuisce
Nitrificazione	Diminuisce
Denitrificazione	Aumenta
Ossidazione del solfuro	Diminuisce
Solfato-riduzione	Aumenta

\* Da Weber e Stumm (1963) in Goldman et al. (1972).

che prevalgono nei sedimenti in funzione della profondità. Nel nostro caso, l'abbassamento dei valori di pH al di sotto della neutralità deriva dai notevoli processi fermentativi che hanno luogo in questi sedimenti. Tuttavia a tali processi si contrappongono quelli derivanti in massima parte dal ciclo dello zolfo.

Infatti lo stato redox di sedimenti caratterizzati da valori particolarmente bassi di Eh, è in relazione alla produzione anaerobica di H<sub>2</sub>S per decomposizione delle proteine solforate e per solfato-riduzione.

Il brusco salto di pH è localizzato a livello del redoxclino in corrispondenza dell'ossidazione del solfuro da parte di Cianobatteri e di solfobatteri fotosintetici; in seguito, con l'instaurarsi dei processi prima descritti, i valori si assestano verso la neutralità.

In tutte le vasche esaminate, il redoxclino risulta localizzato entro i primi 10 mm, mentre valori costanti si ottengono a partire da 30-40 mm.

In conclusione si può affermare che l'utilizzo di un elettrodo a superficie piatta presenta notevoli vantaggi applicativi, legati tuttavia ad un affinamento nella tecnica dei carotaggi di sedimenti estremamente soffici e melmosi.

Per le misure in situ, ottenute attraverso l'introduzione diretta dell'elettrodo nel sedimento, molti problemi sembrano superati con le tecniche introdotte da BLACKBURN et al. (1975) ed in seguito applicate da HANSEN et al. (1978) e JORGENSEN et al. (1979) nel campo dell'ecologia microbica e dei cicli biogeochimici.

L'importanza notevole di questi lavori risiede nella possibilità di chiarire ulteriormente l'andamento dei microgradienti dei principali parametri ecologici legati ai cicli minerali.

## BIBLIOGRAFIA

- BASS-BECKING L. G. M., KAPLAN I. R. and MOORE D., 1960 — Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. — *J. Geol.*, 68: 243-284.
- BAAS-BECKING L. G. M. and WOOD E. J., 1955 — Biological processes in the estuarine environment. I and II. Ecology of the sulfur cycle. — *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, sect. B, 58: 160-181.
- BAGANDER L. E. and NIEMISTO L., 1978 — An evaluation of the use of redox measurements for characterizing recent sediments. — *Est. Coast. Mar. Sci.*, 6: 127-134.
- BERNER R. A., 1963 — Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 563-565.
- BLACKBURN T. H., KLEIBER P. and FENCHEL T., 1975 — Photosynthetic sulfide oxidation in marine sediments. — *Oikos*, 26: 103-108.
- CALVO S., GENCHI G., LUGARO A. e DI STEFANO L., 1982 — Le saline di Marsala. 2. Caratteristiche biologiche. — *In questo stesso volume*: 209-218.
- FENCHEL T., 1969 — Energy, flow, microbial process and vertical structure of the ecosystem. — *Ophelia*, 6: 1-181.
- GENCHI G., CALVO S. e LUGARO A., 1982 — Le saline di Marsala. 2. Caratteristiche chimico-fisiche. — *In questo stesso volume*: 197-208.
- GENCHI G., CALVO S., LUGARO A. e RAGONESE S., 1982 — Distribuzione verticale dei pigmenti fotosintetici nei sedimenti delle saline di Marsala. — *Giorn. Bot. Ital.*, 116 (suppl.).
- GENOVESE S., 1963 — Sull'impiego delle misure del potenziale redox nelle ricerche ecologiche. — *Boll. Pesca Pisc. Idrobiol.*, XXXIX, XVIII (1): 57-70.
- HANSEN M. H., INGVOSEN K. and JORGENSEN B. B., 1978 — Mechanisms of hydrogen sulfide release from marine sediments to the atmosphere. — *Limnol. Oceanogr.*, 22: 68-76.
- HARGRAVE B. T., 1972 — Oxidation-reduction potential, oxygen concentration and oxygen uptake of profundal sediments in a eutrophic lake. — *Oikos*, 23: 167-177.
- JONES R. H., 1966 — Oxidation-reduction potential measurement. — *ISA (Instr. Soc. Am.)*, J., 13: 40-44.
- JORGENSEN B. B., REVSBECH N. P., BLACKBURN T. H. and COHEN Y., 1979 — Diurnal cycle of oxygen and sulfide microgradients and microbial photosynthesis in a cyanobacterial mat sediment. — *Appl. Environ. Microbiol.*, 38: 46-58.
- MORRIS J. C. and STUMM W., 1967 — Redox equilibria and measurements of potential in the aquatic environment. — *Advan. Chem. Ser.*, 67: 270-285.
- MORTIMER C. H., 1941a — The exchange of dissolved substance between mud and water in lakes, part 1 and 2. — *J. Ecol.*, 29: 280-329.
- MORTIMER C. H., 1941b — The exchange of dissolved substance between mud and water in lakes, part 3. — *J. Ecol.*, 30: 147-201.
- MOSHIRI G. A. and CRUMPTON W. G., 1978 — Some aspects of redox trends in the bottom muds of a mesotrophic Bayon estuarine. — *Hydrobiologia*, 57: 155-158.

- PEARSON T. H. and STANLEY S. O., 1979 — Comparative measurement of the redox potential of marine sediments as a rapid means of assessing the effect of organic pollution. — *Mar. Biol.*, 53: 371-379.
- SCHINDLER J. E. and HONICH K. R., 1971 — Oxidation-reduction determination at the mud-water interface. — *Limnol. Oceanogr.*, 16: 837-840.
- WEBER H. and STUMM W., 1963 — Citato in «Goldman J. C., Porcella D. B., Middle Brooks E. J. and Toerien D. F.», 1972 — The effect of carbon on algal growth. Its relationship to eutrophication. — *Wat. Res.*, 6: 637-679.
- WHITFIELD M., 1969 — Eh as an operational parameter in estuarine studies. — *Limnol. Oceanogr.*, 14: 547-558.
- ZOBELL C. E., 1946 — Studies on redox potential of marine sediments. — *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 30: 477-513.

*Indirizzo degli Autori.* — S. CALVO - Istituto di Botanica, Università di Palermo. — G. GENCHI, A. LUGARO, F. DI BERNARDO - Laboratorio di Ecologia, Istituto di Zoologia Università di Palermo (I).