

**Finanziamento di progetti di ricerca scientifica pura e applicata e di divulgazione scientifica di rilevante interesse per il Friuli-Venezia Giulia**

**Fondo anno 2002**



**Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia**

**Direzione Centrale del Lavoro, Formazione, Università e Ricerca**

**Prot. Regione FVG N°11041/Univ.20 del 9.12.02**

**Struttura scientifica proponente:**

*Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine*

*Università di Trieste*

**Responsabile scientifico: Prof. Antonio Brambati**

**«Rimobilizzazione e biodisponibilità del mercurio  
in ambienti lagunari e fluviali regionali»**

**Progetto di Ricerca  
biennale**

**- Relazione conclusiva -**

**Trieste, aprile 2005**



**Finanziamento di progetti di ricerca scientifica pura e applicata e di divulgazione scientifica di rilevante interesse per il Friuli-Venezia Giulia**

**Fondo anno 2002**



**Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia**

**Direzione Centrale del Lavoro, Formazione, Università e Ricerca**

**Prot. Regione FVG N°11041/Univ.20 del 9.12.02**

**Struttura scientifica proponente:**

***Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine***

***Università di Trieste***

**Responsabile scientifico: *Prof. Antonio Brambati***

**«Rimobilizzazione e biodisponibilità del mercurio  
in ambienti lagunari e fluviali regionali»**

**Progetto di Ricerca  
biennale**

**- Relazione conclusiva -**

**Trieste, aprile 2005**

## **Rimobilizzazione e biodisponibilità del mercurio\* in ambienti lagunari e fluviali regionali**

### **Premessa**

Il considerevole interesse per il mercurio (Hg) in campo ambientale è in gran parte legato alla riconosciuta tossicità della sua forma organica più importante, il metil-Hg, ed alla facilità con cui tale forma interagisce con la componente biologica accumulandosi nella catena alimentare acquatica (FITZGERALD & CLARKSON, 1991).

Nelle acque costiere del Friuli-Venezia Giulia le principali fonti di contaminazione da mercurio sono localizzate nella foce del fiume Isonzo nel Golfo di Trieste (RAFVG 1985, 1992) e nel sistema fluviale dell'Aussa-Corno all'interno della Laguna di Marano e Grado (BRAMBATI, 1997).

Le acque fluviali isontine dilavano i terreni mercuriferi nell'area di Idria (Slovenia occidentale). L'attività estrattiva della seconda più importante miniera di Hg al mondo si è protratta per circa 500 anni riducendosi gradualmente negli ultimi dieci anni fino alla definitiva chiusura dell'impianto nel 1996. Più di 5 milioni di tonnellate di roccia mineralizzata a Hg (cinabro e, secondariamente, Hg nativo) sono state escavate e si stima che il 73% del Hg ad esse associato (105.000 t) sia stato recuperato (GOSAR ET AL., 1997) mentre la parte rimanente sia stata dissipata nell'ambiente circostante.

Lo sversamento di Hg determinato invece dallo stabilimento industriale sito in Torviscosa è iniziato probabilmente nel 1949 e si è protratto fino al 1984 arrestandosi con l'adozione di metodi di recupero e depurazione adeguati (DARIS ET AL. 1993). Per tali ragioni, l'ambiente lagunare rispetto al Golfo di Trieste risulta aver subito una duplice contaminazione con modalità e tempi differenti in relazione alle due sorgenti menzionate.

### *Base di partenza scientifica*

Alcune ricerche condotte negli ultimi anni sui sedimenti fluviali dell'Idrijca, affluente dell'Isonzo, hanno evidenziato tenori del metallo variabili tra 100 e 300 µg/g con massimi di oltre 1000 µg/g nei dintorni dell'abitato di Idrija (GOSAR ET AL., 1997). L'attività estrattiva ha pertanto contribuito ad "arricchire" di Hg non solamente il sistema fluviale Isonzo-Idrijca ma anche il Golfo di Trieste. Concentrazioni di Hg fino a 25-30 µg/g sono state riscontrate nei sedimenti alla foce dell'Isonzo evidenziando un decremento esponenziale in funzione della distanza dal punto sorgente verso il mare aperto (FAGANELI ET AL. 1991; BUSSANI & PRINCI, 1979; KOSTA ET AL., 1978).

Più recentemente la ricerca scientifica si è rivolta allo studio del comportamento biogeochimico del Hg nelle acque del Golfo di Trieste (COVELLI, 1998, COVELLI ET AL., 1999; HORVAT ET AL., 1999; COVELLI ET AL., 2001, FAGANELI ET AL., 2003) con l'obiettivo di verificare sia l'entità degli apporti attuali di Hg attraverso le acque isontine sia il ruolo dei sedimenti marini "arricchiti" del metallo quale sorgente potenziale di Hg biodisponibile nell'ecosistema, individuando i fattori ambientali che favoriscono le trasformazioni e la rimobilizzazione del metallo in relazione ad una sua successiva interazione con la catena alimentare.

---

\*N.B! La relazione tecnica completa con i dati analitici e la discussione dei risultati, comprensiva della descrizione dell'attività svolta e delle conclusioni qui di seguito riportate, è a disposizione presso il Dott. Stefano Covelli, ricercatore afferente al Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine dell'Università di Trieste, in Via E.Weiss 2 a Trieste (tel. 040.5582031, fax 040.5582048, covelli@univ.trieste.it)

I risultati ottenuti hanno evidenziato la particolare affinità del Hg con le particelle di sedimento in sospensione e l'elevata percentuale di Hg "reattivo", quindi potenzialmente biodisponibile, nella colonna d'acqua. La presenza di elevate concentrazioni di Hg nei sedimenti costieri sabbioso-siltosi è invece preferibilmente associata alla componente detritica cinabrifera più resistente ai processi di trasformazione, e quindi non immediatamente biodisponibile. Viceversa, è stato accertato sperimentalmente che i sedimenti siltoso-argillosi del settore centrale del Golfo si comportano come sorgente secondaria di Hg disciolto che viene rilasciato dall'interfaccia acqua-sedimento in particolari condizioni ambientali.

I risultati dello studio "Piano di studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze tossiche persistenti nel bacino lagunare di Marano e Grado ed al suo risanamento" (Regione Autonoma FVG – Convenzione n°4897, 19.12.1988) conclusosi nel 1996, i cui risultati sono editi in BRAMBATI (1997), hanno invece accertato la presenza di concentrazioni elevate di Hg nei sedimenti (11-14 µg/g) nell'area più orientale della laguna di Grado e nell'area prospiciente la foce dell'Aussa-Corno (5-7 µg/g) insieme ad elevati tenori del metallo anche nei diversi anelli della catena trofica (organismi fito- e zoobentonici, molluschi, specie ittiche, avifauna). Tuttavia, diversamente da quanto riportato per il Golfo di Trieste, non risultano evidenze sperimentali dei processi di trasformazione del Hg nella sua specie più tossica, il metil-Hg, della sua rimobilizzazione dai sedimenti e dell'eventuale trasferimento alla catena alimentare.

### *Obiettivo generale della ricerca*

Alla luce dei risultati sopra esposti, la ricerca di durata biennale intrapresa dal Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine (DiSGAM) dell'Università di Trieste in collaborazione con il Laboratorio di Biologia Marina (LBM) di Trieste ha inteso approfondire le conoscenze sugli apporti attuali di Hg in ambiente fluviale e marino-lagunare e sui processi di dispersione e di trasformazione del Hg nei diversi comparti dell'ambiente acquatico. Dal momento che, negli ambienti costieri, lo sfruttamento delle risorse ittiche (pesca, acquacoltura, miticoltura) riveste un'importanza fondamentale per l'economia regionale, è di rilevante importanza, da un lato, verificare se le caratteristiche ambientali del paraggio favoriscano la "mobilità" del metallo, dall'altro, indicare quale sia l'approccio più appropriato per limitarne l'incidenza negativa sulla componente biologica.

Alla luce delle considerazioni sopra esposte si è ritenuto indispensabile valutare qualitativamente e quantitativamente l'apporto attuale di mercurio di provenienza fluviale (Isonzo, Assa-Corno) in contrapposizione al Hg già presente in laguna, rilevare la presenza delle sue forme tossiche (metil-Hg) e potenzialmente tossiche (Hg reattivo) nella colonna d'acqua e, in particolare, in associazione al particolato in sospensione, indiziato quale principale veicolo di dispersione e diffusione del metallo nell'ambiente lagunare e marino.

Il secondo obiettivo consisteva nel verificare sperimentalmente se avvenissero e, in caso affermativo, in quali condizioni ambientali più favorevoli, i processi di trasformazione batterica (metilazione) nei sedimenti di fondo della laguna e delle valli da pesca e l'eventuale trasferimento del Hg dall'interfaccia acqua-sedimento alla colonna d'acqua.

La verifica del particolato in sospensione quale veicolo principale della dispersione del Hg all'interno dell'ambiente lagunare poteva infatti indicare la necessità di un'eventuale regolamentazione dell'apertura delle chiaviche, in condizioni meteomarine più sfavorevoli, al fine di impedire ai flussi di particolato stesso di diffondersi all'interno delle valli da pesca. Infine, i risultati dello studio sulla mobilità del mercurio, quale parametro di riferimento per le sostanze tossiche persistenti, poteva dare indicazioni sull'impatto che la rimozione di fanghi lagunari, dovuta alle periodiche escavazioni dei canali, avrebbe avuto sull'ecosistema acquatico.

### *L'attività di ricerca svolta*

L'attività di ricerca si è sviluppata già a partire dalla fine di agosto 2002, con tre mesi d'anticipo sulla assegnazione dei fondi da parte della Direzione Regionale dell'Istruzione e Cultura (ora Direzione Centrale Lavoro, Formazione, Università e Ricerca) in data 9 dicembre 2002, concludendosi in data 9 febbraio 2005, in conseguenza di una proroga di due mesi concessa dalla suddetta Direzione su richiesta del responsabile scientifico del progetto, Prof. Antonio Brambati, motivata da alcuni problemi tecnici legati alla messa a punto di parte della strumentazione analitica progettata, sviluppata ed implementata contemporaneamente all'attività di campionamento ed analisi.

### *I° anno*

Le attività intraprese nel primo anno di progetto hanno visto lo sviluppo di un'intensa attività di campionamento e sperimentazione in ambiente fluviale, marino e lagunare. In particolare, è stata portata a termine una campionatura della colonna d'acqua nel tratto terminale dell'asta fluviale del fiume Isonzo in regime di magra, associata a misure correntometriche e registrazioni di profili di temperatura, salinità, torbidità con sonda multiparametrica a cui hanno fatto seguito le determinazioni analitiche in laboratorio su particellato sospeso ed acqua e la successiva elaborazione dei risultati.

In laguna di Grado sono stati effettuati 4 esperimenti, in giugno ed ottobre 2003, per la determinazione dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento con la raccolta di carote per l'estrazione delle acque interstiziali e la posa della camera bentica in due siti, all'interno della valle da pesca Artalina e nel bacino lagunare s.s. in prossimità dell'isola di Barbana. Ha fatto seguito l'attività di laboratorio per le programmate determinazioni analitiche.

Nel mese di novembre 2003 sono state portate a termine due campionature della colonna d'acqua nel Golfo di Trieste ed in bocca lagunare di Primero durante un semiciclo di marea successivamente a due eventi di piena del fiume Isonzo. Sono seguite le determinazioni analitiche in laboratorio per la caratterizzazione quantitativa e qualitativa del particellato sospeso, del sedimento di fondo e dell'acqua.

Al fine di investigare l'abbondanza del mercurio e del metil-mercurio in associazione al sedimento di fondo nei differenti ambienti acquatici sono state eseguite campionature lungo l'alveo del fiume Isonzo, alla sua foce, in corrispondenza del C.le Quarantia ed in laguna di Grado. Tali attività non erano state originariamente programmate ma si è ritenuto che tale integrazione potesse essere utile al fine di comprendere meglio i meccanismi di trasporto ed accumulo del mercurio nei sedimenti.

In collaborazione con l'Università di Heidelberg, sono state eseguite analisi specieative dei composti di mercurio nei sedimenti dei fondali lagunari del Bacino di Buso applicando la tecnica della "pirolisi" successivamente progettata e costruita ed implementata in laboratorio a Trieste durante il secondo anno d'attività.

E' stata infine messa a punto la metodica di isolamento dei batteri mercurio resistenti e iniziate le sperimentazioni per verificare la capacità di crescita a diverse concentrazioni di Hg ed a diverse condizioni ambientali (microaerofilia o anaerobiosi) delle colonie identificate.

### *II° anno*

Sono state eseguite le previste determinazioni analitiche sui sedimenti fluviali, di foce e lagunari raccolti durante le campagne di prelievo portate a termine durante il primo anno a cui è seguita l'elaborazione dei dati analitici.

Due ulteriori sperimentazioni con la posa della camera bentica in Valle Artalina e presso l'isola di Barbana, in laguna di Grado, sono state realizzate all'inizio di marzo 2004. Successivamente al completamento delle analisi di laboratorio, sono stati elaborati i dati analitici relativi a tutte e tre le campagne sperimentali.

E' stata portata a termine una campionatura della colonna d'acqua e dei sedimenti nei fiumi Aussa e Corno alla fine del mese di ottobre 2004 a cui ha fatto seguito l'attività analitica di laboratorio per la caratterizzazione composizionale del particolato in sospensione, delle acque e dei sedimenti di fondo con particolare attenzione al mercurio.

I risultati analitici relativi alla colonna d'acqua campionata nel Golfo di Trieste durante l'evento di piena ed in bocca lagunare di Primero nel novembre 2003 sono stati elaborati al fine di comprendere la dinamica di dispersione del mercurio nel golfo ed in laguna.

E' stata sviluppato e messo a punto il sistema dell'amalgama su "trappola d'oro" per incrementare il livello di rilevabilità nelle analisi del mercurio in matrici acquose. Contemporaneamente è stato implementato il sistema per l'analisi delle specie mercurifere in matrice solida con tecnica pirolitica.

Il diagramma di flusso riportato di seguito descrive le diverse linee di attività intraprese durante lo svolgimento del progetto.

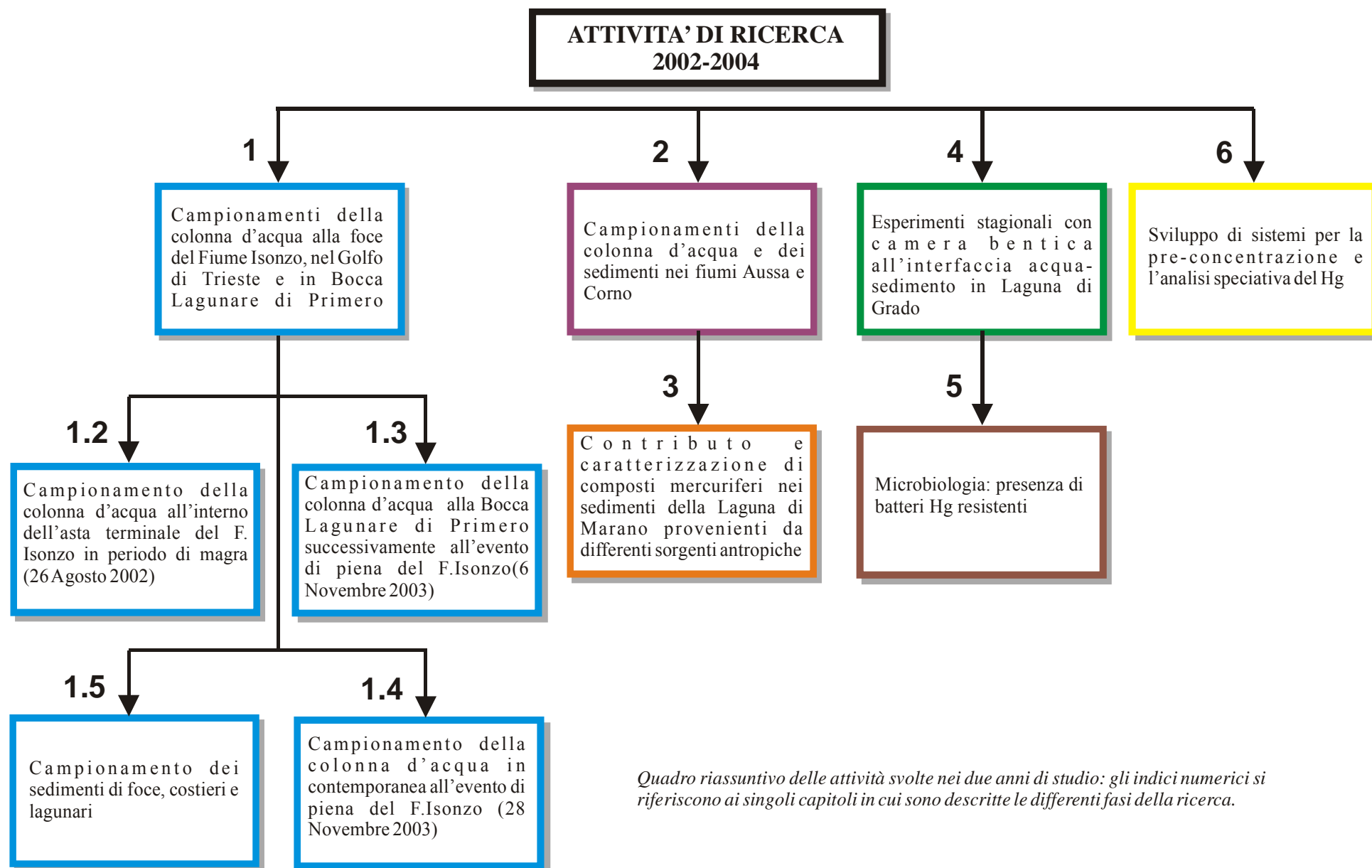
Va inoltre evidenziato che parte dell'attività di ricerca è stata argomento di una tesi di laurea in Sedimentologia dal titolo "Processi di accumulo e trasporto del mercurio nel Golfo di Trieste" nell'ambito del Corso di Laurea in Scienze Geologiche (relatore Prof. Antonio Brambati, correlatori Dott. Stefano Covelli e Dott. Sergio Predonzani).

Alcuni dei risultati ottenuti di questo studio sono inoltre stati oggetto di comunicazioni nell'ambito di alcuni congressi scientifici internazionali:

- Covelli S., Piani R., Acquavita A., Horvat M., Faganeli J., Brambati A. (2004) "Dispersion of the Isonzo river plume in the Gulf of Trieste and transport of Hg in the nearby lagoon environment" European Conference on Coastal Zone Research: An ELOISE Approach. Portoroz, Slovenia, 15-18 November 2004. Book of Abstracts, p. 61.
- Covelli S., Piani R., Kotnik J., Horvat M., Faganeli J., Logar M., Gibičar D., Logar M., Acquavita A., Brambati A. (2004). "Behaviour of Hg species in the Isonzo river mouth (northern Adriatic sea)". 7<sup>th</sup> International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 27 June-2 July 2004, Ljubljana, Slovenia, p. 941-945.
- Covelli S., Piani R., Horvat M., Logar M., Acquavita A., Brambati A. (2004). "Present inputs of mercury and methylmercury from the Isonzo river in the Gulf of Trieste and adjacent lagoon environment of the northern Adriatic sea. 32<sup>nd</sup> International Geological Congress, 20-28 August 2004, Florence, Italy.
- Piani R., Covelli S., Biester, H. (2003). "Mercury phases in Marano Lagoon (northern Adriatic sea, Italy): a tool to identify different sources of Hg pollution". 6<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh (UK), 7-11 September 2003, Book of Abstract, p.84.

Alcuni lavori sono attualmente in stampa o in attesa di referaggio su riviste scientifiche internazionali:

- Covelli R., Piani R., Kotnik J., Horvat M., Faganeli J., Brambati A. "Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: the Isonzo river mouth (northern Adriatic Sea)" inviato a *Science of the Total Environment*.
- Piani R., Covelli S., Biester, H. "Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic sea, Italy): source identification by analyses of Hg phases". *Applied Geochemistry*, in stampa.



## Conclusioni

Gli obiettivi di questa ricerca prendevano spunto dai risultati ottenuti da studi pregressi sul mercurio (Hg) nei sedimenti, nelle acque e nella catena trofica del Golfo di Trieste e delle aree lagunari attigue, intrapresi nel decennio precedente dal Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine (DiSGAM) dell'Università di Trieste. In particolare, il *“Piano di Studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze tossiche persistenti nel bacino lagunare di Marano e Grado ed al suo risanamento”* (Regione Autonoma FVG – Convenzione n. 4897 del 19.12.1988) conclusosi nel 1996, i cui risultati sono editi in BRAMBATI (1997), suggeriva, tra l'altro, di valutare l'attuale apporto di Hg di provenienza isontina in contrapposizione al Hg già presente in laguna, e di rilevare la presenza delle sue forme tossiche (metil-Hg) nel particellato in sospensione, indiziato quale principale veicolo di dispersione e diffusione del metallo nell'ambiente lagunare e marino.

L'intensa attività di ricerca biennale, intrapresa dall'Unità Operativa costituita da ricercatori del DiSGAM e del Laboratorio di Biologia Marina di Trieste (LBM), ha fornito numerosi risultati d'indubbio interesse scientifico che hanno permesso di ampliare le conoscenze su alcuni importanti aspetti quali gli attuali apporti del metallo dall'entroterra, i meccanismi del suo trasporto e diffusione e la sua speciazione e biodisponibilità negli ambienti acquatici del territorio regionale.

I risultati riportati in questa relazione finale d'attività, ampiamente illustrati e discussi, hanno permesso di giungere a numerose conclusioni che sono qui di seguito riportate per punti:

- Durante il regime di magra, caratteristico del periodo estivo, la foce del fiume Isonzo, in particolare il tratto terminale dell'asta fluviale prima dello sbocco a mare, è caratterizzato da un'elevata stratificazione della colonna d'acqua per la presenza di un "cuneo salino" al di sopra del quale scorrono le acque dolci. Gran parte del Hg presente nelle acque fluviali immesse nel golfo è in forma particellata ed è prevalentemente associato al silt medio. Le concentrazioni più elevate, osservate nelle acque salmastre e marine, sono da mettere in relazione ai processi di flocculazione e di risospensione al fondo laddove il battente d'acqua è molto ridotto. Il metil-Hg, sia disciolto che particellato, evidenzia elevate concentrazioni nella cosiddetta "zona ad elevata torbidità", così come il Hg reattivo, all'apice del cuneo salino, probabilmente a causa di un'efficace attività di metilazione lungo la colonna d'acqua, favorita dalle più elevate temperature, dalla flocculazione e dalla parziale sedimentazione. Durante il regime di magra, il tratto terminale del fiume, agisce quindi come un importante "reattore biogeochimico", all'interno del quale, accanto alla metilazione del Hg, sono attivi diversi processi chimico-fisici in competizione tra loro. Tuttavia, la maggior parte del metil-Hg presente nel settore più interno della foce non confluirebbe nelle acque del golfo, come evidenziato dal deciso decremento delle concentrazioni verso la bocca fluviale, per effetto o della diluizione o di processi di demetilazione.
- In questo studio, è stato affrontato il problema del trasporto del mercurio associato al particellato in sospensione in concomitanza con la piena fluviale del fiume Isonzo, con la possibilità di seguire lo spostamento della *plume* dal Golfo di Trieste fino alla bocca lagunare di Primero. Questi aspetti presentano notevoli difficoltà organizzative nella programmazione ed effettuazione dei campionamenti, a garanzia di un risultato scientificamente valido. È stato accertato che l'apporto principale di mercurio nel golfo, nell'arco dell'anno, avviene proprio grazie all'ingente contributo di particellato in sospensione durante gli eventi di piena, rispetto ai quantitativi modesti trasportati in regime normale o di magra. I valori di salinità e le misure di corrente lungo la colonna d'acqua hanno messo in evidenza la direzione di espansione del



corpo fluviale superficiale. Di fatto, grazie al contributo del moto ondoso e del vento di Bora in superficie, e alla presenza della barra deltizia in profondità, il percorso della torbida è deviato prevalentemente in direzione sud-sudovest. I tenori di concentrazione del sedimento in sospensione, che diminuiscono verso il mare aperto, hanno permesso di identificare una zonazione del pennacchio fluviale, con un'aureola prossima alla foce caratterizzata dal maggior apporto terrigeno e di Hg che ben si correla alla frazione siltosa fine (8-16  $\mu\text{m}$ ) nel corpo d'acqua superficiale.

- La campagna sperimentale in bocca lagunare di Primero ha accertato il ruolo dei flussi tidali nel veicolare il Hg particellato nella laguna di Grado. Una stima grossolana della quantità di Hg che rimarrebbe intrappolata in laguna, in un semiciclo di marea, ha permesso di evidenziare un bilancio positivo per il bacino stesso. La quantità di Hg (1.38 kg) che si depositerebbe in laguna in un semiciclo di marea corrisponderebbe a ca. 50 % del Hg particellato entrato con il flusso crescente. Le basse concentrazioni di metil-Hg particellato, anche in rapporto agli elevati tenori di Hg totale, confermerebbero l'ipotesi che la forma organica del metallo, presente nei sedimenti lagunari, sia prevalentemente prodotta *in situ*, piuttosto che di provenienza isontina.
- Sebbene l'attività mineraria ad Idria sia stata sospesa, la persistenza di elevate quantità del metallo in tutto il bacino idrografico del fiume Isonzo, unitamente ai meccanismi di trasporto e dispersione descritti, contribuiranno ad apportare mercurio nell'ambiente marino e lagunare anche in futuro. L'importanza di questo apporto appare evidente in relazione all'attività di acquacoltura nelle valli da pesca presenti in laguna. Sebbene le strategie per il recupero dei fondali delle valli da pesca, dove il Hg interessa i primi 20-30 cm di sedimento, non siano di facile attuazione, è tuttavia possibile limitare nuovi apporti di Hg associato al particellato sospeso, attraverso una gestione migliore del flusso d'acqua in entrata ed in uscita, provvedendo alla chiusura delle chiaviche in determinati periodi successivi ad importanti eventi di piena fluviale.
- Lo studio dell'associazione fra il Hg e le singole frazioni granulometriche nei sedimenti fluviali, marini e lagunari ha evidenziato come il metallo, per quanto ubiquitario nella matrice, sia preferenzialmente legato a determinate componenti tessiturali, in relazione ai diversi ambienti deposizionali. I tenori di Hg più elevati, fino a due ordini di grandezza superiori al *background* naturale pre-attività mineraria (0.17 ppm), riscontrati nei sedimenti del F. Isonzo, sono associati alle frazioni granulometriche della sabbia molto fine e del silt grossolano. In queste frazioni, il Hg sarebbe presente in forma detritica come particelle di cinabro rinvenute nelle suddette frazioni anche nei sedimenti marini tessituralmente più grossolani, depositi nell'area antistante la foce fluviale. Nelle aree più distali ed in laguna di Grado, il Hg è invece associato alle particelle più fini (silt medio) trasportate in sospensione dalla corrente fluviale e poi da quelle costiere.
- Il metil-Hg, la forma organica e più tossica del metallo, è maggiormente abbondante in ambiente fluviale, in particolare in corrispondenza di specchi d'acqua isolati dall'alveo principale del fiume Isonzo in regime di magra. La contemporanea presenza di sostanza organica e di condizioni poco ossidanti nei sedimenti, suggerisce che tali siti sono i più favorevoli per la metilazione del metallo attraverso l'attività batterica. Al contrario, le basse concentrazioni di metil-Hg rinvenute nei sedimenti marini indicano tale ambiente come meno incline ad accumulare il composto. Il mercurio metilato in fiume, trasportato in mare durante il regime di piena, sarebbe soggetto ad una diluizione e/o a processi di demetilazione in ambiente ossidante. La presenza, infine, di concentrazioni più elevate di metil-Hg nei sedimenti lagunari rispetto a quelli del Golfo, fa supporre una metilazione *in situ* nelle aree più interne, in cui persistono condizioni ipossiche, bassi livelli di solfuri, abbondanza di sostanza organica, presenza di batteri solfo-riduttori. I risultati, inoltre, suggeriscono che il processo di

metilazione sarebbe ubiquitario, privilegiando l'ambiente dulciacquicolo rispetto a quello salmastro lagunare e marino.

- In questo studio è stato possibile, utilizzando la tecnica della pirolisi, differenziare i composti cinabrieri di natura inorganica da quelli legati agli acidi umici e ai solfati (composti non cinabrieri). Si è voluto sperimentare questa tecnica sui sedimenti del bacino di Buso, che costituisce il settore centrale della laguna di Marano e Grado. Questo sito è stato scelto in quanto è stato interessato, in passato, sia dagli apporti di mercurio di provenienza isontina, attraverso l'espansione dei flussi tidali, sia dall'apporto del metallo proveniente dal complesso industriale di Torviscosa, attraverso il F. Aussa che pone foce all'interno del bacino stesso. L'attenzione è stata posta all'identificazione delle aree di prevalente accumulo di composti non cinabrieri a confronto con zone in cui prevalgono quelli propriamente cinabrieri. Sedimenti superficiali caratterizzati, per la quasi totalità, da composti non cinabrieri sono individuati all'interno dell'asta fluviale del fiume Aussa e nell'area prospiciente la sua foce a dimostrazione della chiara influenza delle acque dolci nella zona perilagunare; sedimenti caratterizzati nella quasi totalità da composti cinabrieri, sono presenti maggiormente nel settore orientale del bacino di Buso ed in prossimità della bocca lagunare omonima. La maggior parte dei campioni è però caratterizzata dalla concomitante presenza di composti cinabrieri e non cinabrieri, che sono il risultato di un evidente mescolamento dovuto alla dinamica tidale che influenza il bacino. E' stata osservata, inoltre, la prevalente affinità del mercurio alla frazione siltosa e alla sostanza organica. Anche in laguna, laddove i sedimenti fini prevalgono, il metallo nelle forme di Hg (II), Hg (I) e Hg (0) risulta maggiormente presente, sebbene la percentuale di mercurio cinabrieri, legato alle frazioni più grossolane del sedimento, non sia trascurabile. I composti cinabrieri e non cinabrieri nei sedimenti carotati risultano egualmente distribuiti nella porzione superficiale della sequenza sedimentaria mentre, nei livelli inferiori, è stata osservata la riduzione progressiva sino alla quasi completa scomparsa dei composti cinabrieri nei livelli basali, laddove sono ancora evidenti picchi relativi ai composti non cinabrieri.
- Il normale deflusso delle acque di risorgiva dei fiumi Aussa e Corno in laguna appare considerevolmente influenzato dalla presenza del cuneo salino che risale lungo le aste fluviali con il flusso mareale e che viene avvertito fino al punto di campionamento nel C.le Banduzzi. L'elevata stratificazione della colonna d'acqua determina una zona di "mixing" di spessore decimetrico nelle stazioni più interne, mentre il mescolamento dei due strati, sottolineato soprattutto dai valori di torbidità, è stato riscontrato maggiormente nelle stazioni più a valle, prossime alla foce. I tenori di Hg associato al particolato in sospensione appaiono considerevolmente elevati nelle stazioni più interne alle aste fluviali ed in particolare nel C.le Banduzzi (20 µg/g), a testimonianza di un apporto attuale di Hg presumibilmente di origine industriale, nonostante la sorgente (polo industriale di Torviscosa) sia attualmente inattiva. Il Hg legato alle particelle di sedimento in sospensione, in particolare quelle comprese tra 16 e 32 µm, rappresenterebbe, così come osservato per il F. Isonzo, il più importante mezzo di diffusione del metallo dalla terraferma al bacino lagunare. Tuttavia, a differenza del corso d'acqua isontino, la fase disciolta del metallo, presente nella colonna d'acqua nei fiumi Aussa e Corno, appare significativamente più elevata: 22.7 ng/l contro 7 ng/l. Anche i tenori di Hg totale nella colonna d'acqua nei fiumi Aussa e Corno sono più elevati di quanto accertato nei campioni dell'asta terminale del fiume Isonzo: 50 ng/l rispetto a 24 ng/l.

Queste prime considerazioni, integrate ai risultati ottenuti dagli esperimenti in laguna, permettono di trarre ulteriori conclusioni sui processi che influenzano il ciclo biogeochimico del mercurio negli ambienti studiati.

- Le aree prescelte in laguna per la sperimentazione con la camera benthica (Valle Artalina e sito prossimo a Barbana) sono caratterizzate da sedimenti superficiali omogenei rappresentati da peliti sabbiose o, in qualche caso peliti, tipici dell'ambiente lagunare.
- Le concentrazioni di Hg totale, C organico e totale, N e S totali, nei sedimenti non presentano, stagionalmente, differenze tali, nei profili verticali, da ritenere che i processi di diagenesi precoce possano influire in modo rilevante sulla ridistribuzione di questi elementi tra fase solida e liquida.
- Dai profili di concentrazione nei sedimenti di entrambi i siti investigati, sembra ragionevole ritenere che i tenori di Hg nel sedimento, tendenzialmente inferiori nei livelli più superficiali, siano in stretta relazione ad una diminuzione degli apporti di mercurio di provenienza fluviale, a seguito della graduale riduzione dell'attività estrattiva nel distretto minerario di Idria e del contributo del metallo.
- Più significativi dal punto di vista biogeochimico appaiono, invece, i profili di concentrazione di metil-Hg. Per entrambi i siti è osservabile un decremento esponenziale dei tenori della forma metilata nei primi due centimetri di sedimento, mentre valori costanti sono raggiunti nei livelli successivi. L'ordine di grandezza è però differente: i tenori sono decisamente più elevati a Barbana. In entrambi i siti, inoltre, le concentrazioni di metil-Hg appaiono più elevate nel periodo autunnale rispetto a quello estivo. Il valore del rapporto fra metil-Hg e Hg totale rientra nell'intervallo 0.001-0.2%, molto prossimo ai tenori più bassi riscontrabili in letteratura.
- I profili di concentrazione di Hg nel sedimento, nella Valle Artalina, risultano discretamente correlati con lo zolfo, più abbondante in quest'area, indicando, come già osservato nei sedimenti del Golfo di Trieste, un'intensa attività di solfato-riduzione, soprattutto al di sotto dei primi millimetri di sedimento ossidato. Ciò suggerisce che anche nei sedimenti lagunari il solfuro di Hg possa essere la specie chimica maggiormente rappresentata.
- Nelle acque interstiziali del sedimento, i tenori di Hg totale disciolto risultano significativamente più elevati in Valle Artalina rispetto a Barbana. Tuttavia, in entrambi i siti indagati, i profili verticali di concentrazione non sono in alcun modo correlati al tenore di Hg presente nella fase solida.
- Le concentrazioni del metil-Hg rilevato nelle acque interstiziali del sedimento di Barbana, nella stagione invernale, risultano nettamente superiori rispetto a quanto osservato in Valle Artalina. L'andamento del profilo di concentrazione con la profondità è identico a quanto già osservato per il Hg totale. Le percentuali di metil-Hg relativamente al Hg totale sono anch'esse superiori a quanto osservato in Valle Artalina, con i valori più elevati nei livelli più profondi.
- I flussi teorici o diffusivi del Hg verso la colonna d'acqua, quantificabili solo per la campagna invernale, indicano un efflusso rilevante per il sito all'interno della Valle Artalina, quale conseguenza di un gradiente significativamente positivo che si instaura attraverso l'interfaccia acqua-sedimento. Sorprendentemente inversa è la situazione riscontrata presso Barbana dove è presente un influsso di Hg.
- I flussi diffusivi stimati per il metil-Hg sono molto simili in entrambi i siti e dello stesso ordine di grandezza di quelli calcolati per il Golfo di Trieste, ma inferiori a quanto riscontrato nel periodo invernale in quest'area. Tuttavia, si rende necessario sottolineare che le differenze e le affinità di comportamento del Hg, in ambiente acquatico, andrebbero sempre valutate in

relazione sia al materiale che costituisce il substrato, sia alle caratteristiche ambientali del sito indagato, nonché alla forma chimica prevalente con cui il mercurio si rende disponibile. Le specie mercurifere nei reflui industriali, per esempio, principalmente quelli provenienti da impianti dove si produce la soda, potrebbero avere una differente mobilità e ben altre caratteristiche di assorbimento e/o rilascio al confronto con il solfuro di mercurio che si ritiene essere, nel nostro caso, il composto del metallo prevalente nei sedimenti del Golfo di Trieste, almeno per quelli in prossimità della foce del fiume Isonzo.

- Gli esperimenti in camera benthica hanno evidenziato che i valori di Hg totale e di metil-Hg disciolti nel volume d'acqua imprigionato nella camera, sono sempre più elevati in Valle Artalina rispetto a quelli osservati a Barbana. In entrambi i siti, si è evidenziato un decremento delle concentrazioni di Hg e di metil-Hg, passando dalla campagna estiva a quella invernale.
- La presenza di Hg reattivo (RHg), molto ben correlato al Hg totale disciolto ed in percentuali sensibilmente elevate rispetto a quest'ultimo, riscontrato nella campagna invernale sia in Valle Artalina che a Barbana, conferma quanto già osservato in studi pregressi sulle acque del Golfo di Trieste, ovvero che una parte consistente del Hg nella colonna d'acqua è reattiva ed è quindi potenzialmente biodisponibile.
- Le concentrazioni delle specie mercurifere disciolte presentano una significativa variabilità durante le ore diurne che testimonia l'azione di differenti processi legati alla presenza della luce solare e dell'attività fotosintetica e di respirazione da parte della comunità microbica e fitobentonica, che influenzano l'incremento o il decremento del Hg e del metil-Hg disciolto. Durante le ore notturne, l'assenza di luce determina condizioni ambientali totalmente diverse, rendendo, di fatto, gli scambi all'interfaccia acqua-sedimento non costanti.
- L'andamento dei flussi di Hg e metil-Hg sembra essere influenzato dalle variazioni delle condizioni ossido-riducenti (redox) che coinvolgerebbero soprattutto il Fe (II) che è facilmente ossidato a Fe (III) in presenza di ossigeno, in acqua marina. Così come il Fe (II) disciolto precipita in forma di ossido particellato durante le ore diurne, per effetto delle mutate condizioni redox, anche il Hg, particolarmente reattivo, coprecipiterebbe con gli ossidi di Fe in condizioni ossigenate per poi ritornare eventualmente in soluzione al ristabilirsi di condizioni anossiche. Un simile comportamento è riscontrabile laddove è stato determinato il RHg.
- I flussi diurni di Hg sono molto negativi d'estate, in valle da pesca, ed in inverno, a Barbana e indicano un netto influsso verso l'interfaccia acqua-sedimento della componente disciolta totale. Questo comportamento è osservabile anche per i flussi notturni in valle da pesca ad eccezione del periodo invernale. Efflussi contenuti si osservano a Barbana, nelle ore diurne della stagione estiva ed in valle da pesca, nelle ore notturne della stagione invernale.
- La presenza di flussi negativi (verso il sedimento) anche della componente metilata del metallo in Valle Artalina, insieme alle caratteristiche del sedimento più ricco in sostanza organica (C organico) e zolfo in questo sito, fa ritenere che la precipitazione di solfuri all'interfaccia acqua-sedimento possa essere il meccanismo di rimozione del metallo dalla soluzione acquosa. Questo processo non avverrebbe invece a Barbana, caratterizzata da sedimenti più ossidati, meno ricchi in sostanza organica e zolfo ed in cui le concentrazioni di metil-Hg nei due centimetri più superficiali di sedimento sono dalle 5 alle 7 volte più elevate rispetto a quanto accertato in Valle Artalina. La maggior ossigenazione inibirebbe la solfatoriduzione agevolando, quindi, l'efflusso del metil-Hg in soluzione nelle ore diurne in qualunque periodo dell'anno. Un simile comportamento è stato osservato nei sedimenti del Golfo di Trieste per il periodo autunnale, caratterizzato da una significativa riossigenazione del fondale successivamente ai mesi estivi, contraddistinti da una rapida solfato-riduzione.



- Quando il metil-Hg è formato, il DOC, la cui concentrazione nei sedimenti è controllata, principalmente, dalla velocità di mineralizzazione della sostanza organica e dall'estensione verticale della zona di attiva rimineralizzazione, facilita la sua solubilità (aumentandone la concentrazione nella fase acquosa) ed il trasporto attraverso la complessazione. Allo stesso tempo, la complessazione con il DOC tende anche a limitarne l'eventuale bioaccumulo.
- Oltre che dal DOC, le velocità di metilazione e bioaccumulo del mercurio negli ambienti acquatici, sono influenzate da un largo numero di complesse e tra loro interagenti, variabili ambientali, quali l'attività biologica, la disponibilità di nutrienti, il pH, la temperatura, il potenziale redox e gli agenti complessanti organici ed inorganici. Considerando che tutti, od alcuni di questi parametri, possono controllare la metilazione, non sono disponibili modelli utili a prevedere le velocità di metilazione in ambienti naturali. E' chiaro, tuttavia, che il DOC gioca un ruolo importante nel rendere biodisponibile il mercurio ai batteri metilanti e nell'influencare la susseguente bioaccumulazione del metilmercurio nella rete trofica acquatica. Il calcolo dei flussi bentici del DOC dal sedimento ha comunque evidenziato che, nonostante le elevate concentrazioni di questo parametro nelle acque interstiziali, gli efflussi non sono generalmente particolarmente intensi, suggerendo come i sedimenti possano trattenere efficientemente le molecole organiche disciolte, limitando, di fatto, il rilascio del metil-Hg nella sovrastante colonna d'acqua.
- Le evidenze risultanti dalla sperimentazione in laguna hanno permesso di ipotizzare che i processi di scambio acqua-sedimento sono particolarmente dinamici e variabili a scala spaziale oltre che temporale, molto probabilmente in risposta all'intensità dell'attività batterica nei sedimenti e all'abbondanza e all'attività fotosintetica-respiratoria degli organismi fotosintetici bentonici. L'attività fotosintetica di tali organismi nelle ore diurne facilita lo spostamento dello strato ossico-anossico (redox) più in profondità nei sedimenti, rallentando di fatto il trasferimento degli elementi che presentano concentrazioni elevate in ambiente anossico. Queste considerazioni suggeriscono che per una migliore comprensione della variabilità dei processi legati al ciclo biogeochimico del mercurio, risulterebbe utile programmare esperimenti in camera benthica che prevedano campionamenti frequenti, sia diurni che notturni, al fine di studiare nel dettaglio il comportamento del sistema e verificare l'effettiva differente risposta in termini di flussi bentici diurni e notturni.

### ***Sviluppi futuri***

Alla luce dei risultati conseguiti, che vanno ad integrare le evidenze emerse dagli studi pregressi sul Hg nei sedimenti, nelle acque e nella catena trofica del Golfo di Trieste e delle aree lagunari attigue, risulterebbe quanto mai opportuno approfondire le conoscenze sugli attuali apporti di Hg associato al particolato in sospensione, alla sua mobilizzazione dal sedimento ed al bioaccumulo nelle specie edibili.

Tali conoscenze potrebbero essere sviluppate mediante:

1. Quantificazione dell'apporto attuale di Hg associato al particolato in sospensione nella Laguna di Grado e Marano. Bilancio del Hg entrante ed uscente dalla laguna associato al particolato in sospensione attraverso i flussi di marea.
2. Verifica sperimentale in laboratorio ed in situ del bioaccumulo nella comunità bentonica (policheti, molluschi, pesci).

3. Identificazione delle aree lagunari maggiormente interessate dalla presenza di composti mercuriferi potenzialmente biodisponibili utilizzando tecniche speculative.
4. Studio dei processi di trasferimento del Hg dall'interfaccia acqua-sedimento alla colonna d'acqua nelle aree sfruttate per la molluschicoltura.
5. Sviluppo della "linea" analitica per la determinazione del metil-Hg.

A tal proposito, estremamente utile risulterà l'applicazione del sistema di preconcentrazione su oro, messo a punto nel corso del presente progetto di ricerca, che ha permesso di incrementare la capacità analitica della nostra unità operativa. E' stata resa possibile, infatti, la determinazione della concentrazione del mercurio in matrici generalmente caratterizzate da valori estremamente bassi (PHg, DHg). Il sistema è inoltre caratterizzato da una buona ripetibilità, accuratezza e precisione. Tale strumentazione, unica nel suo genere a livello regionale, consente prospettive d'impiego futuro d'indubbio interesse per la ricerca applicata al mercurio a livello locale ed internazionale.

Un ulteriore possibile sviluppo potrebbe essere ottenuto accoppiando il sistema di preconcentrazione su oro alla spettroscopia in fluorescenza (CVAFS, *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*) come indicato da metodiche certificate (EPA METHOD 1631, REVISION E, 2002). Ciò porterebbe ad un ulteriore abbassamento del limite di rilevabilità strumentale (nell'ordine dei picogrammi su litro) con la conseguente possibilità di determinare la frazione reattiva del mercurio in fase disciolta (RHg).

N.B! La relazione tecnica completa con i dati analitici e la discussione dei risultati, comprensiva del testo qui riportato, è a disposizione presso il Dott. Stefano Covelli, ricercatore afferente al Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine dell'Università di Trieste, in Via E.Weiss 2 a Trieste.

### **Bibliografia citata**

- BRAMBATI A., 1997. Metalli pesanti nelle Lagune di Marano e Grado. Piano di studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze persistenti nelle Lagune di Grado e Marano e al loro risanamento. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direzione Regionale dell'Ambiente, Servizio dell'Idraulica, Trieste, 1996, 174 pp.
- BUSSANI M. PRINCI M., 1979. Mercurio nel Golfo di Trieste. Bollettino dei Chimici dell'Unione Italiana dei Laboratori Provinciali, 52: 224-237.
- COVELLI S., 1998. Ciclo biogeochimico del mercurio nei sedimenti del Golfo di Trieste. Tesi di Dottorato in Scienze Ambientali, Università di Trieste, 170 pp.
- COVELLI S., FAGANELI J., HORVAT M., BRAMBATI A., 1999. Pore water distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 48: 415-428.
- COVELLI S., FAGANELI J., HORVAT M., BRAMBATI A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry*, 16: 541-558.
- DARIS F., PIANI C., MATTASSI G., BRISOTTO R., 1993. Distribuzione del mercurio in sedimenti e prodotti ittici delle Lagune di Grado e Marano. Reg. Aut. Friuli-V.G. (Ed.), Atti Convegno: Il Mercurio nelle Lagune di Grado e Marano. Aspetti Igienico-Sanitari: 24-45.
- FAGANELI J., HORVAT M., COVELLI S., FAJON V., LOGAR M., LIPEJ L., CERMELJ B., 2003. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic sea). *Science of Total Environment*, 304: 315-326.
- FAGANELI J., PLANINC R., PEZDIC J., SMODIS B., STEGNAR P., OGORELEC B., 1991. Marine geology of the Gulf of Trieste (northern Adriatic): geochemical aspects. *Marine Geology* 99: 93-108.
- FITZGERALD W.F., CLARKSON T.W., 1991. Mercury and monomethylmercury - present and future concerns. *Environmental Health Perspect*, 96: 159-166.
- GOSAR M., PIRC S., BIDOVEC M., 1997. Mercury in the Idrijca River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrijca mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 125-131.
- HORVAT M., COVELLI S., FAGANELI J., LOGAR M., MANDIC V., RAJAR R., ŠIRCA A., ZAGAR D., 2000. Mercury in contaminated coastal environment; A case study: The Gulf of Trieste. *The Science of Total Environment*, 237/238: 43-56.

- KOSTA L., RAVNIK V., BYRNE A.R., STIRN J., DERMELJ M., STEGNAR P. 1978. Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 44: 317-332.
- REGIONE AUTONOMA FRIULI-VENEZIA GIULIA (RAFVG), 1985. Piano di risanamento del bacino idrografico delle acque marittime costiere. SEADATA - T.E.I., Rapporto conclusivo, Direzione regionale dei lavori pubblici, 173 pp.
- REGIONE AUTONOMA FRIULI-VENEZIA GIULIA (RAFVG), 1992. Risanamento della baia di Panzano - Studio di fattibilità (studio integrativo per l'approfondimento delle conoscenze relative all'inquinamento da mercurio) SEADATA s.r.l., Rapporto conclusivo, Direzione regionale dei lavori pubblici, 223 pp.