



Convegno

Non solo pesce: innovazione in atto e nuove prospettive per le valli da pesca di Marano e Grado, tra filiera corta e turismo eco-sostenibile

“Mercurio nei sedimenti lagunari, un argomento controverso: limiti ed accorgimenti”

Stefano Covelli

***Dipartimento di Geoscienze, Università di Trieste
<http://www.geoscienze.units.it/mercurilab/>***

Marano, 10 giugno 2011

Il mercurio nell'ambiente

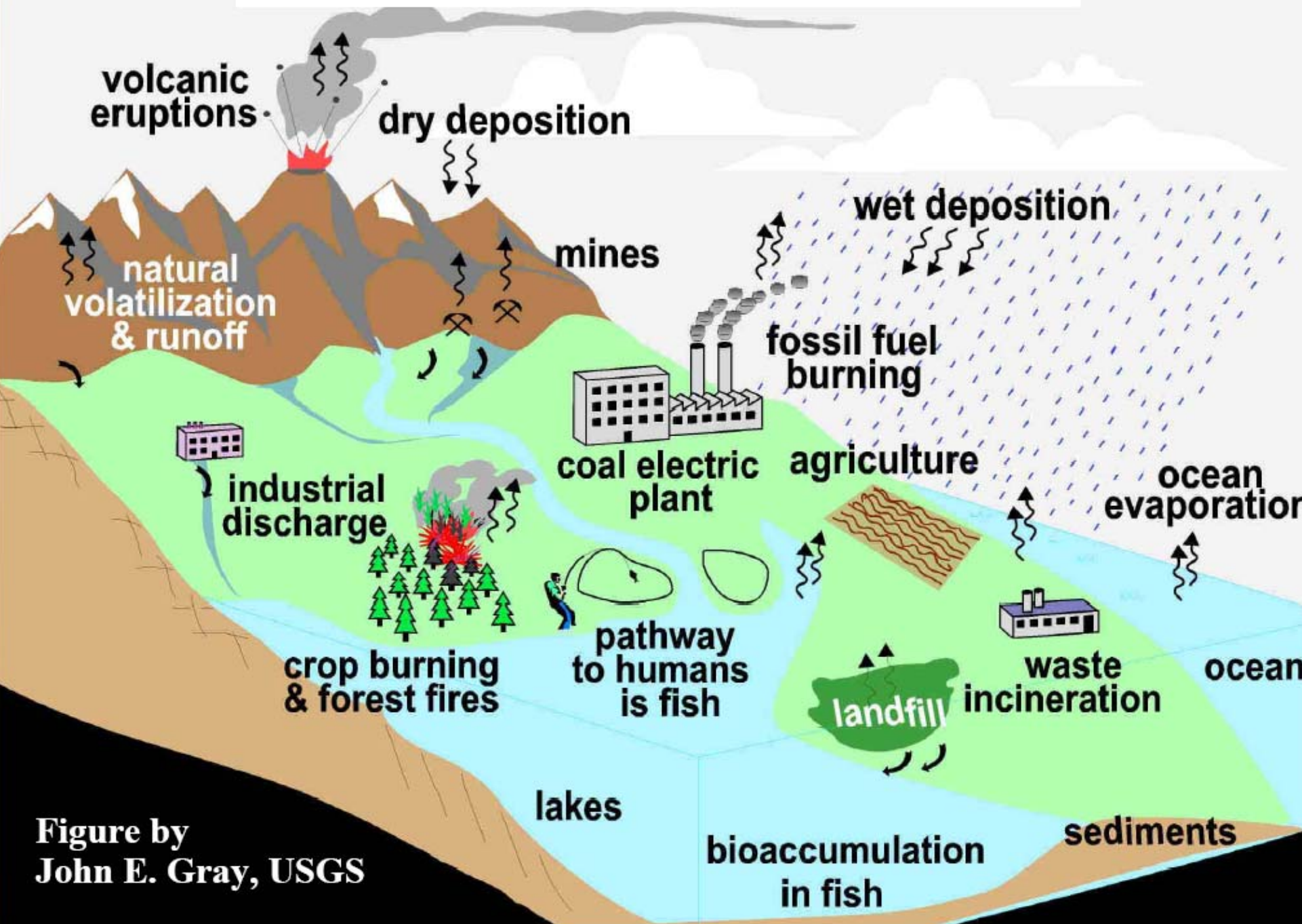


Figure by
John E. Gray, USGS

Aspetti tossicologici del mercurio (Hg)

- Hg⁰**
- **Mercurio elementare (termometri, amalgama, batterie,..)**
 - Forma gassosa principale altamente insolubile (combustibili fossili, attività mineraria, ...)
 - **Trasporto ad ampia scala**
 - Perdurante esposizione ai vapori provoca una risposta neurotossica (“mercurialismo”): polmoni→sangue→cervello
 - Si accumula nei reni
- Hg²⁺**
- **Mercurio ionico (sali disinfettanti, antibatterici, antiparassitari)**
 - Fase liquida, solubile
 - **Deposizione in prossimità della sorgente**, biodisponibile
 - Nuoce alla pelle e alla mucosa (reni e fegato), neuropatia
- CH₃Hg⁺**
- **Monometilmercurio (fungicida del grano)**
 - **Si accumula nei tessuti biologici (assorbimento via intestino e placenta), affinità con gruppi SH- delle proteine**
 - Neurotossina – è la forma più tossica del Hg, responsabile di ritardo nello sviluppo psico-motorio nei bambini, di danni all’udito ed alla vista.

**Nord Adriatico: duplice fonte
di contaminazione da Hg**

1) storica:

Miniera di Idria



**F. Isonzo
(500 anni)**

2) recente:

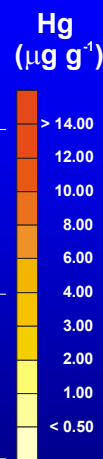
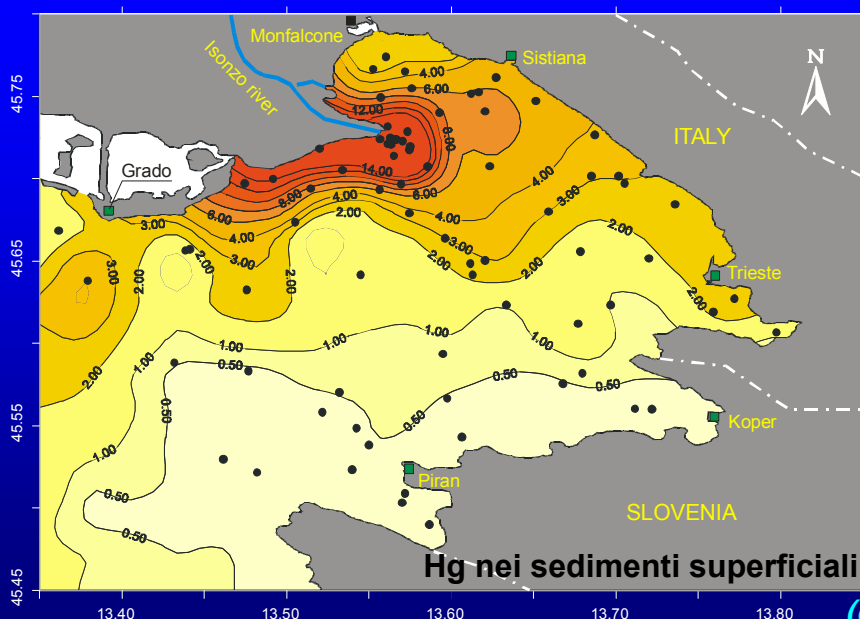
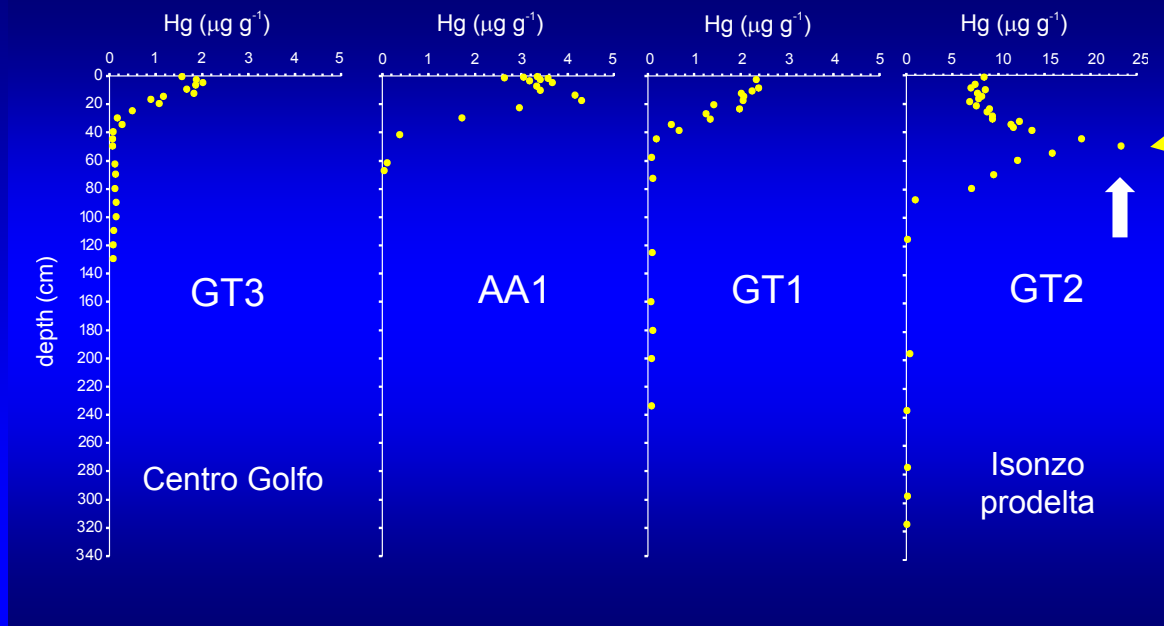
**Torviscosa
impianto di
soda-cloro**



**F. Aussa
(anni '30-'80)**



Hg nei sedimenti del Golfo di Trieste



- Valore di fondo = $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$.
- Aumento esponenziale della concentrazione di Hg nei sedimenti più recenti quale conseguenza dell'incremento dell'attività ad Idrija
- “Picco” Hg → massima produzione Hg (1913-14)
- Massimo spessore di sedimento contaminato nell'area di prodelta: 90 cm!

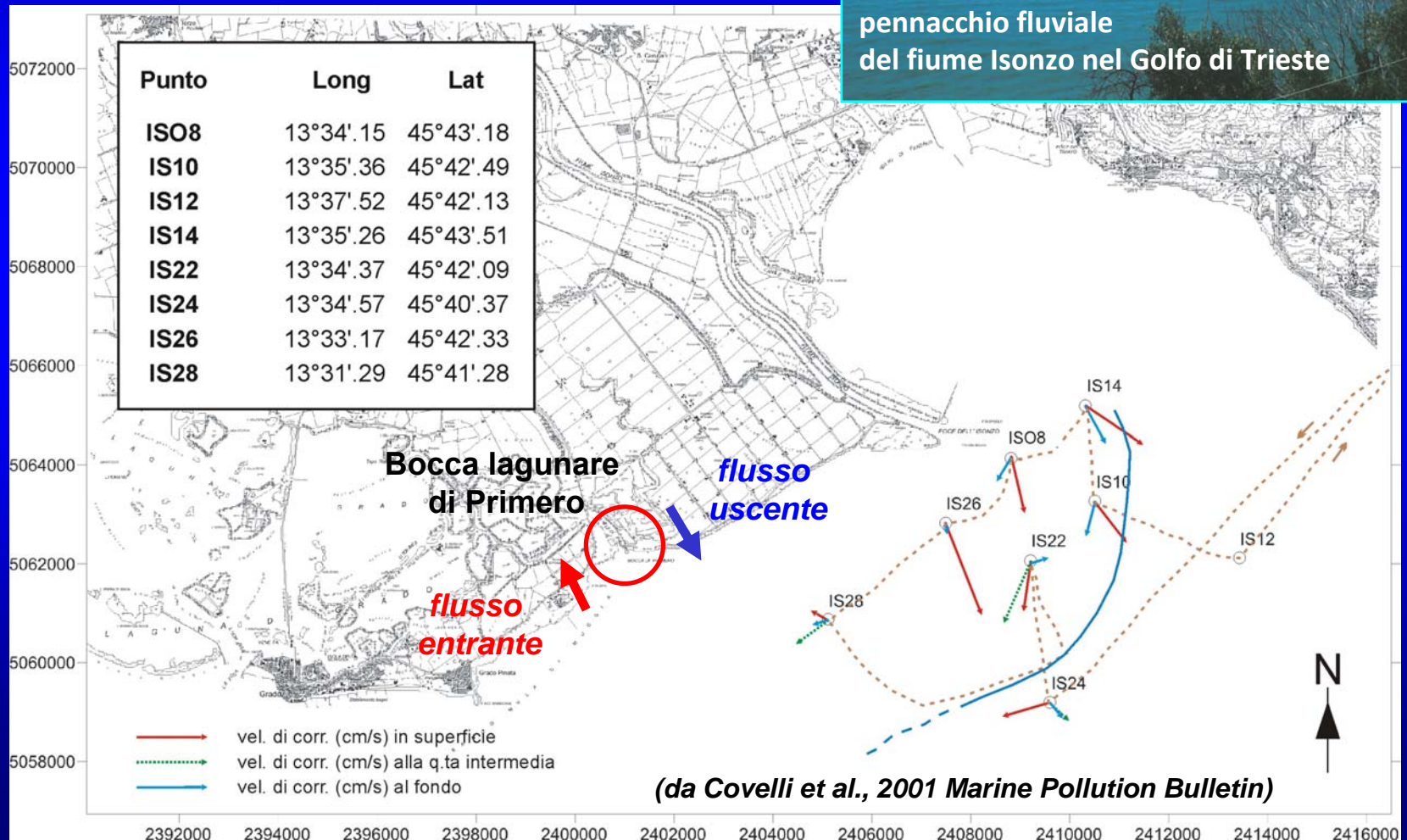
(da Covelli et al., 2001 Appl. Geochem; Covelli et al., 2006 Mar. Geol.)

Laguna di Grado

L'apporto principale di Hg nel Golfo, nell'arco dell'anno, è legato all'elevato contributo di sedimento in sospensione durante gli eventi di piena! Il Hg entra poi in laguna attraverso le bocche lagunari (4-7 $\mu\text{g g}^{-1}$ di Hg a Primero)

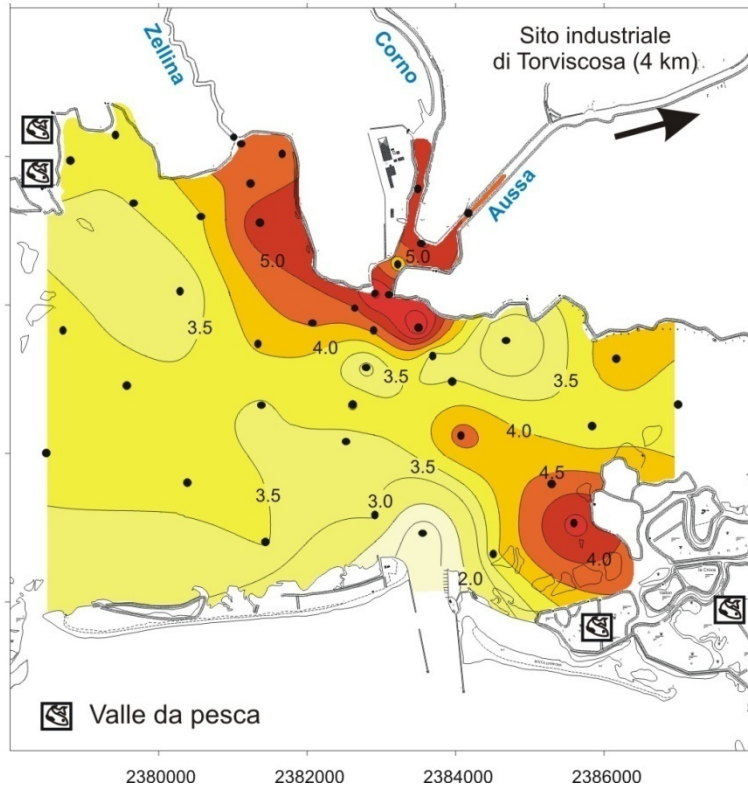


pennacchio fluviale del fiume Isonzo nel Golfo di Trieste



Hg totale nei sedimenti superficiali nella laguna di Marano & Grado

Regional distribution of Hg in surficial sediments

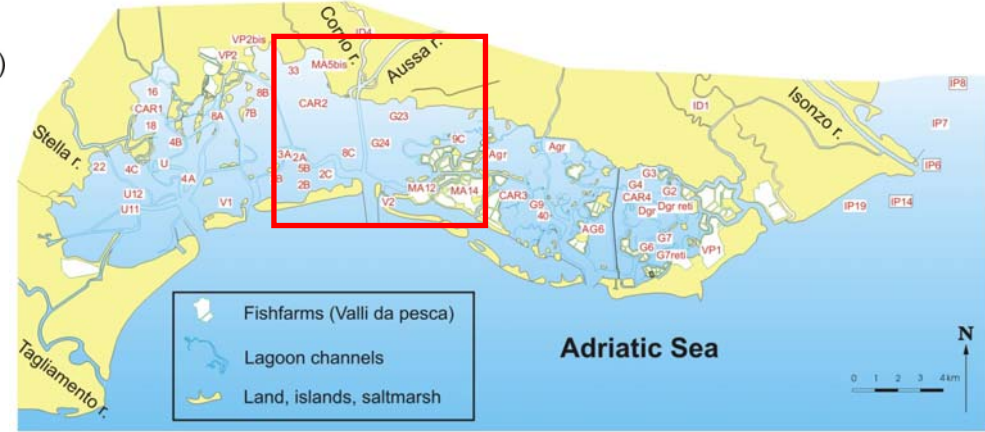
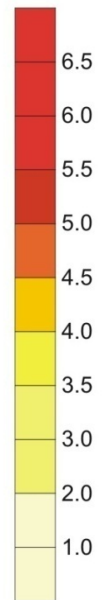


Hg nei sedimenti del Bacino di Buso

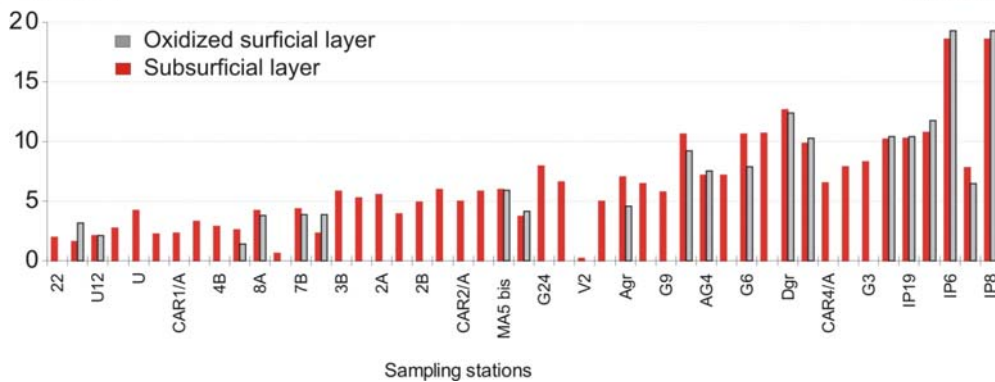
$0.13-6.58 \mu\text{g g}^{-1}$

(da Piani et al., 2005 Appl. Geochemistry)

Hg (ppm)



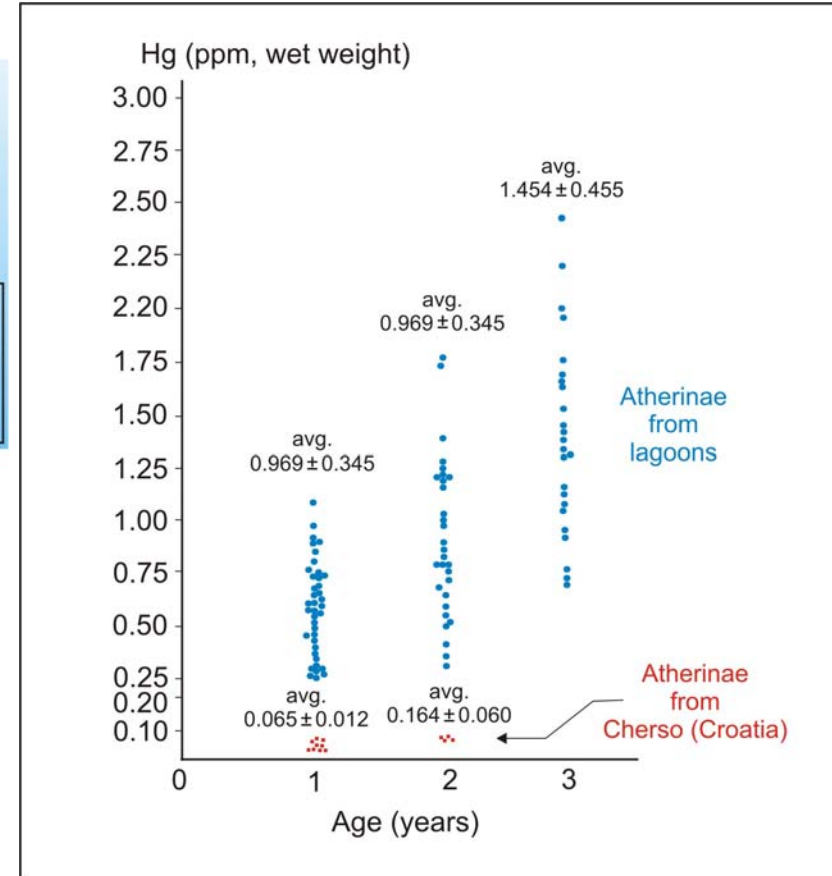
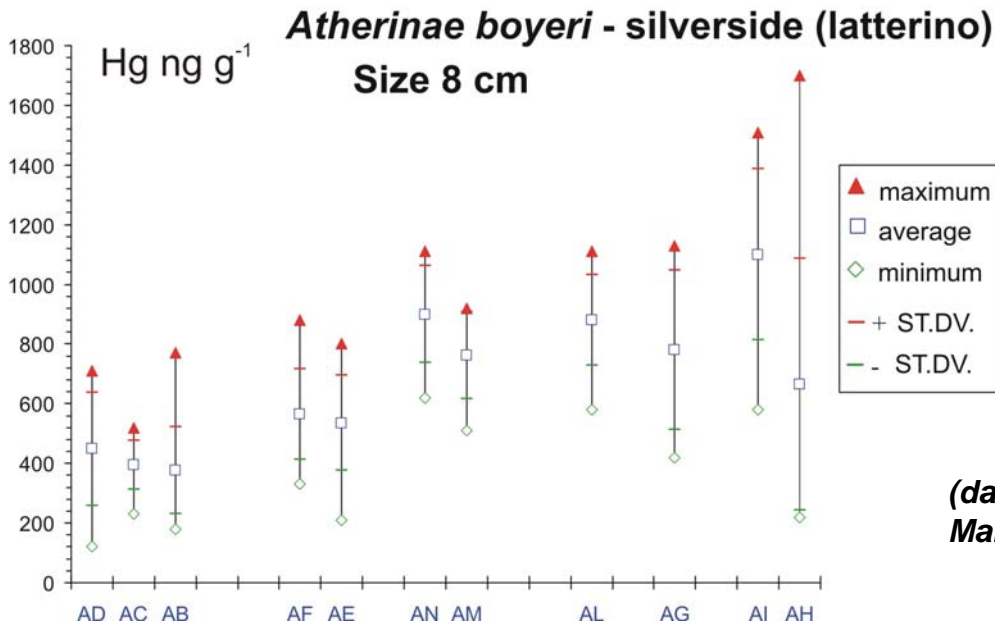
Hg tot (ppm)



(da Brambati, 1997 "Metalli pesanti nelle Lagune di Marano e Grado")

Bioaccumulo nelle Laguna di Marano e Grado

Hg contents in edible fish



(da Brambati, 1997 "Metalli pesanti nelle Lagune di Marano e Grado")

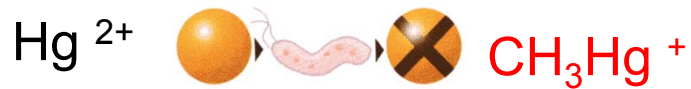
Il punto cruciale

Ai fini del **bioaccumulo** non è tanto importante **quanto mercurio (Hg)** sia presente **nei sedimenti** ma, piuttosto, **quale Hg**, ovvero la sua speciazione chimica e le **condizioni ambientali che favoriscono** la “produzione” e la **biodisponibilità** della forma metilata.

La biometilazione

Cos'è?

Un meccanismo per arginare il potenziale tossico del Hg da parte dei batteri



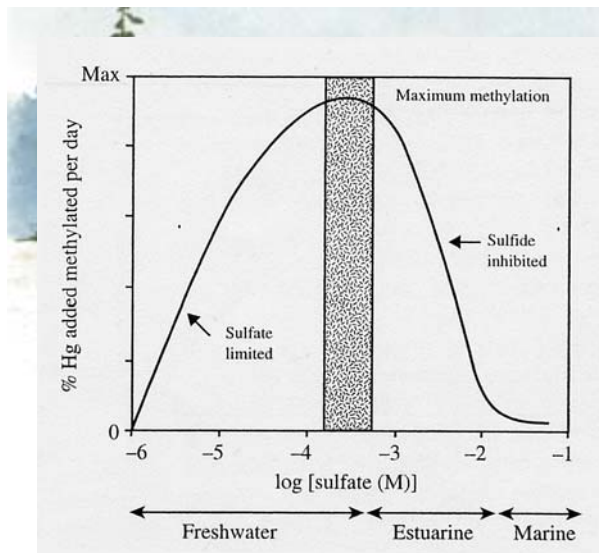
Desulfovibrio desulfuricans

Dove?

- nei sedimenti superficiali
- colonna d'acqua
- suoli

Acque ricche di ossigeno (strati più superficiali) → riduzione $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$

Acque povere di ossigeno (strati più profondi) → metilazione



Gilmour & Henry, 1991



Condizioni anaerobiche + sostanza organica

→ Solfati abbondanti → H_2S → HgS

→ Solfati limitati → CH_3Hg^+

La Ricerca: Il Progetto MIRACLE

“Messa a punto di un metodo per l’individuazione delle aree da destinarsi alla venericoltura (*Tapes philippinarum*) a minor rischio di contaminazione da mercurio nella Laguna di Marano e Grado”

Durata: 20 mesi (Aprile '08-Dicembre '09)

Contribuente alla ricerca: Commissario
Delegato per la Laguna di Marano e Grado

Con la collaborazione delle Cooperative
Pescatori S.Vito, ALMAR e Grado!



DiGe
www.geoscienze.units.it



Agenzia Regionale per la Protezione
dell'Ambiente
del Friuli Venezia Giulia



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



“Jožef Stefan”
Institute



I siti sperimentali



14 carotaggi da 1 m ca.

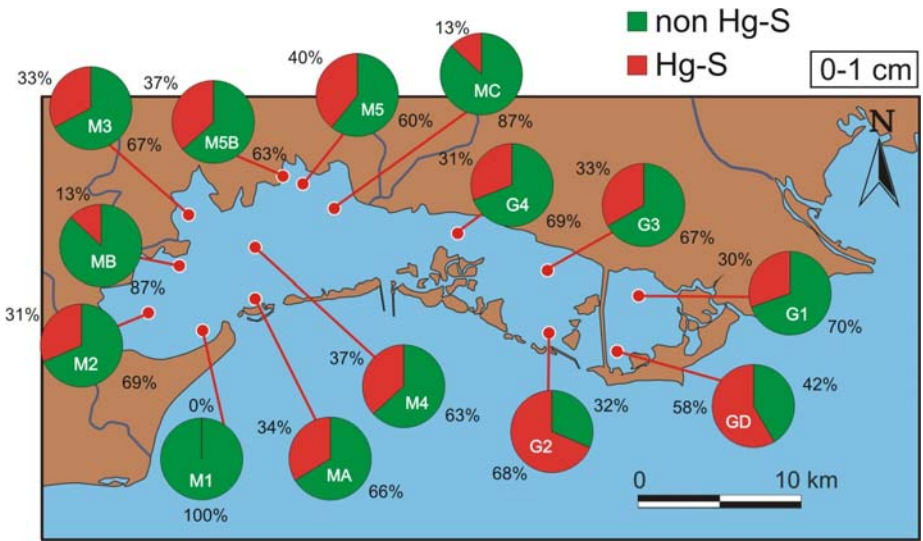
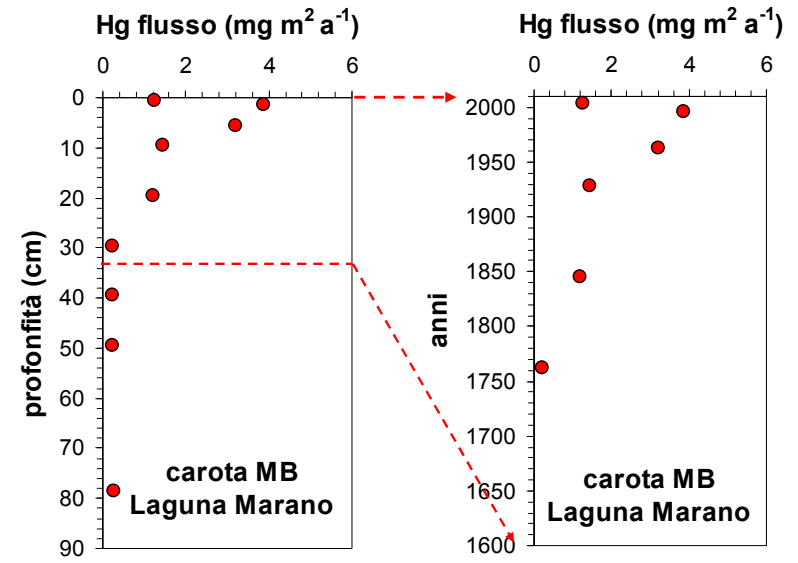
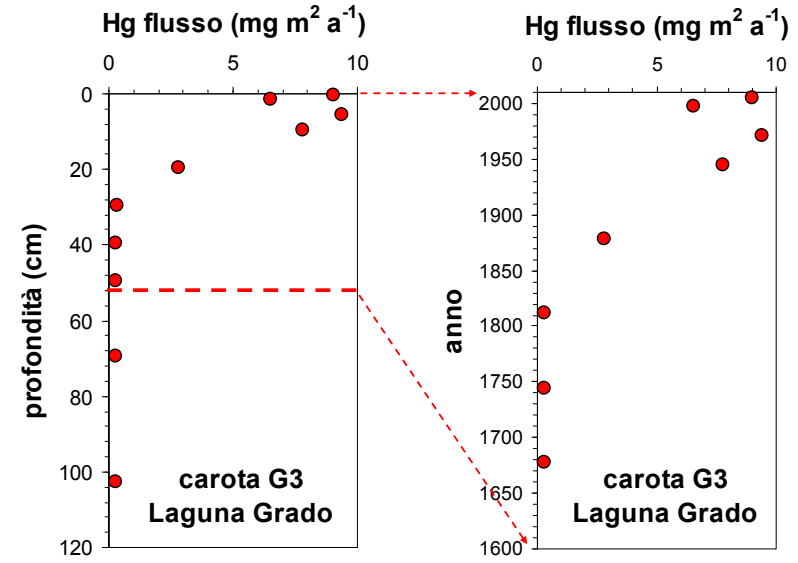
2 siti flussi sedimento/acqua (camere bentiche)

4 siti di semina a *Tapes*

6 siti prelievo *Tapes* autoctone

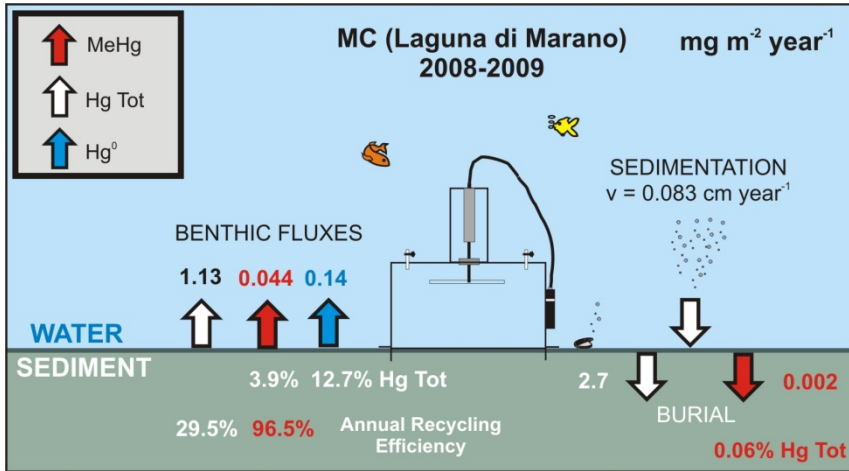
I risultati: i sedimenti

- Gradiente concentrazioni Hg est-ovest persistente!
- Il Hg è prevalentemente associato alle particelle più fini (silt/argilla) che ne rappresentano il principale veicolo di trasporto in sospensione.
- Forme mercurifere detritiche (HgS, cinabro) sono preferenzialmente presenti in associazione alle particelle più grossolane.
- 30-40 cm lo spessore di sedimento con Hg
- 250 tonn di Hg in laguna stimate per difetto

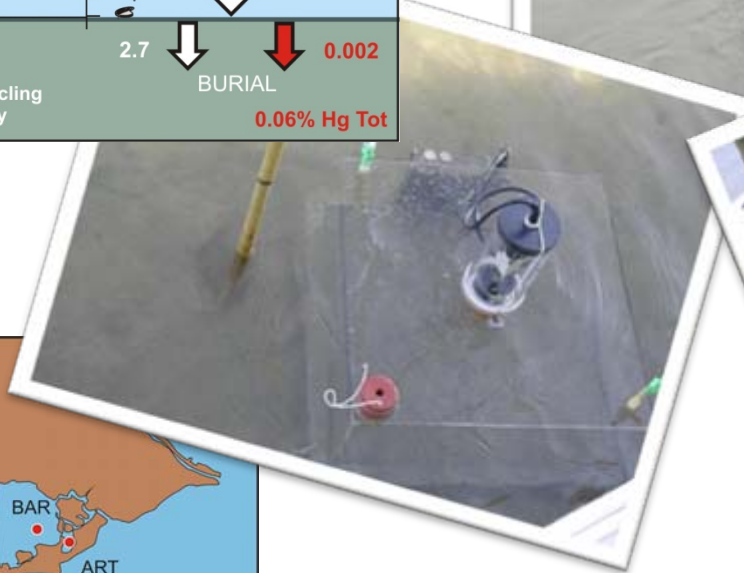


I risultati: camere bentiche (flussi sedimenti-acqua)

1. Il “riciclo” del Hg dal sedimento in colonna d’acqua è sensibile
2. Il flusso di Hg gassoso è simile se non superiore al flusso di metil-Hg

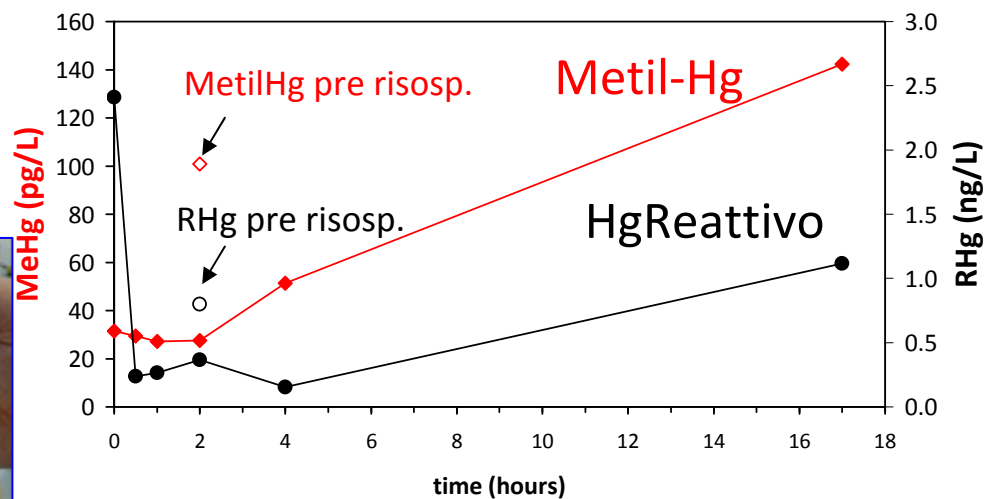
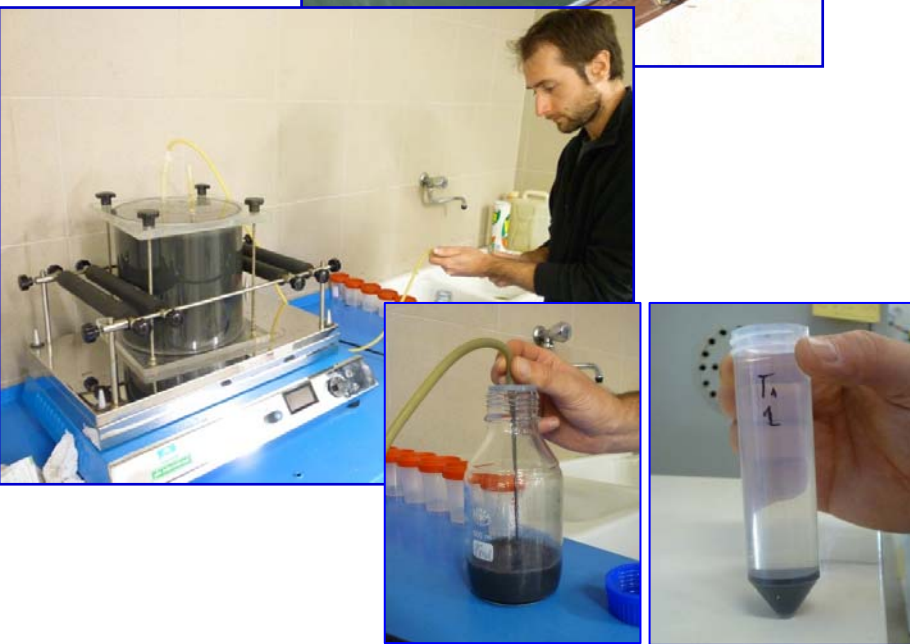
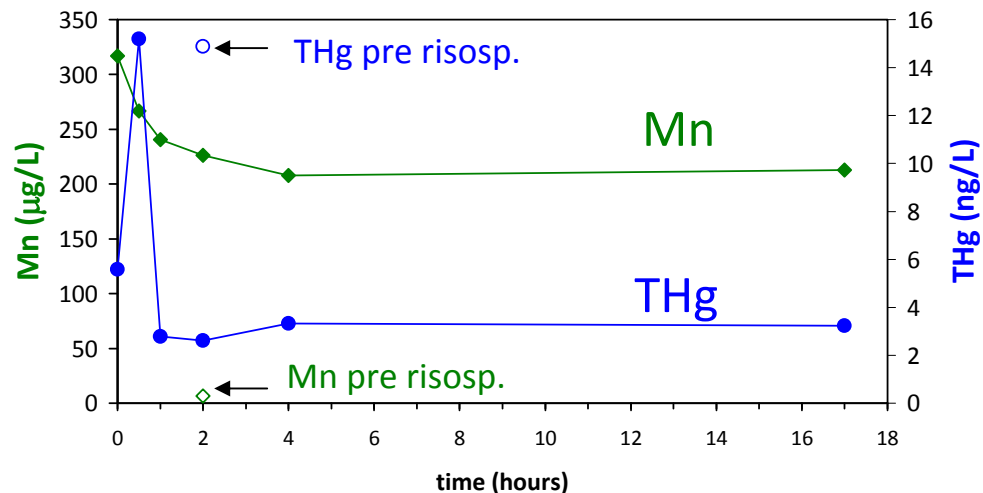


$\text{Hg}_{\text{sedimento}} \approx 4.3 \mu\text{g g}^{-1}$



I risultati: la risospensione rimobilizza il Hg nella fase disciolta?

Canale di Barbana



I risultati: semina di *Tapes* e verifica del bioaccumulo di Hg Laguna di Marano

- Contenuto di Hg nelle *Tapes* sempre inferiore a 500 ng g^{-1} w.w. limite per la commercializzazione.
- Con la crescita delle *Tapes*, le concentrazioni di Hg e Metil-Hg diminuiscono fino a raggiungere dopo 18 mesi valori inferiori al seme di partenza!



I risultati: bioaccumulo di Hg in popolamenti naturali di *Tapes*



Il contenuto di Hg incrementa con la taglia del bivalve, superando i 500 ng g^{-1} (w.w.) per classi di taglia $> 35 \text{ mm}$ nel settore più orientale della Laguna. Il Metil-Hg rimane costante.



Considerazioni e suggerimenti

- La presenza del Hg in termini di distribuzione areale e quantità sono tali che non è pensabile percorrere una strategia di bonifica classica su ampia scala ma piuttosto è da considerare un orientamento verso una gestione mirata alla mitigazione di potenziali rischi.
- Eventuale decorticamento dei fondali possibile ma in aree limitate; rimangono i problemi legati alla gestione del materiale (casce di colmata, impianto trattamento fanghi sono soluzioni costose!).
- In generale, andrebbe verificata la mobilità del Hg dal sedimento per un eventuale “recupero” dei materiali in ambito lagunare (ne beneficerebbe anche il bilancio sedimentario della laguna!).
- Controllo dei flussi di marea entranti nelle Valli in condizioni di rilevante “torbidità” dell’acqua (es. piene isontine, condizioni meteo).
- Evitare situazioni di ipossia/anossia anche per brevi periodi: la metilazione è particolarmente favorita in ambiente lagunare.
- Possibilità di utilizzare “geotessuti” per limitare la rimobilizzazione del Hg dai fondali (da testare!).

A group of white swans swimming in a body of water. One swan is in the foreground on the right, facing right. A group of about eight swans is in the middle ground, clustered together. Another single swan is in the background on the right. The water is a light greenish-blue with ripples.

Grazie dell'attenzione !