

RAPPORTI ISTISAN 22|26

ISSN: 1123-3117 (cartaceo) • 2384-8936 (online)

Mercurio nei sedimenti lagunari e marini nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia: aspetti ambientali e sanitari

A cura di M. Carere, S. Marcheggiani, E. Testai, C. Maggi, F. Onorati,
D. Pellegrini, E. Romano, K. Crovatto, P. De Alti, A. Lutman, M. Mariuz,
G. Trani, L. Mancini



AMBIENTE
E SALUTE

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

Mercurio nei sedimenti lagunari e marini nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia: aspetti ambientali e sanitari

A cura di

Mario Carere (a), Stefania Marcheggiani (a), Emanuela Testai (a),
Chiara Maggi (b), Fulvio Onorati (b), David Pellegrini (c), Elena Romano (d),
Katia Crovatto (e), Paolo De Alti (e), Anna Lutman (f), Marika Mariuz (g),
Gabriella Trani (g), Laura Mancini (a)

(a) Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma
(b) Centro Nazionale per la rete dei Laboratori,

Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma

(c) Sezione sperimentale per la valutazione del rischio ecologico in aree marino costiere,
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Livorno

(d) Centro Nazionale per la Caratterizzazione Ambientale e la protezione della Fascia Costiera,
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma

(e) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,
Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

(f) Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Palmanova (Ud)

(g) Direzione centrale salute, politiche sociali e disabilità,
Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

ISSN: 1123-3117 (cartaceo) • 2384-8936 (online)

**Rapporti ISTISAN
22/26**

Istituto Superiore di Sanità

Mercurio nei sedimenti lagunari e marini nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia: aspetti ambientali e sanitari.

A cura di Mario Carere, Stefania Marcheggiani, Emanuela Testai, Chiara Maggi, Fulvio Onorati, David Pellegrini, Elena Romano, Katia Crovatto, Paolo De Altis, Anna Lutman, Marika Mariuz, Gabriella Trani, Laura Mancini
2022, iv, 96 p. Rapporti ISTISAN 22/26

Il mercurio rappresenta a livello mondiale ancora oggi un rischio significativo per la salute degli ecosistemi e dell'uomo a causa delle sue caratteristiche di tossicità e bioaccumulo. Nella Regione Friuli Venezia Giulia la contaminazione dei sedimenti nelle acque marino-costiere e lagunari, derivante da diverse fonti di contaminazione, rappresenta una problematica complessa che richiede approcci gestionali basati su principi di sviluppo sostenibile in particolare in relazione ad i dragaggi. Il rapporto, elaborato da rappresentanti di enti nazionali e regionali, approfondisce in maniera globale ed esaustiva aspetti scientifici e normativi rilevanti riguardante la contaminazione del mercurio in Friuli Venezia Giulia.

Parole chiave: Sedimenti; Dragaggio; Mercurio; Tossicità; Cambiamenti climatici; Ecosistemi

Istituto Superiore di Sanità

Mercury in lagoon and marine sediments in the Autonomous Region Friuli Venezia Giulia: environmental and health aspects.

Edited by Mario Carere, Stefania Marcheggiani, Emanuela Testai, Chiara Maggi, Fulvio Onorati, David Pellegrini, Elena Romano, Katia Crovatto, Paolo De Altis, Anna Lutman, Marika Mariuz, Gabriella Trani, Laura Mancini
2022, iv, 96 p. Rapporti ISTISAN 22/26 (in Italian)

Mercury represents worldwide a relevant risk for the ecosystems and human health for their bioaccumulative and toxicity properties. In the Friuli Venezia Giulia Region the sediment mercury contamination, caused by different sources, represents a complex topic for which management approaches based on sustainable development principles are needed, in particular for the dredging activities. The report, elaborated by representatives of national and regional institutions, deepens in a global and exhaustive way scientific and legislative aspects concerning the mercury contamination in Friuli Venezia Giulia Region.

Key words: Sediments; Dredging; Mercury; Toxicity; Climate changes; Ecosystems

Un ringraziamento speciale a Fabrizio Volpi per l'attività svolta di revisione del documento e a Luca Avellis per il supporto tecnico. Un ringraziamento particolare, inoltre, va a Manuela Zazzara (Servizio Comunicazione Scientifica, ISS) per la dedizione e cura data alla redazione del rapporto consentendo la risoluzione delle diverse problematiche editoriali emerse in corso d'opera.

Per informazioni su questo documento scrivere a: mario.carere@iss.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it.

Citare questo documento come segue:

Carere M, Marcheggiani S, Testai E, Maggi C, Onorati F, Pellegrini D, Romano E, Crovatto K, De Altis P, Lutman A, Mariuz M, Trani G, Mancini L (Ed.). *Mercurio nei sedimenti lagunari e marini nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia: aspetti ambientali e sanitari*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2022. (Rapporti ISTISAN 22/26).

Legale rappresentante dell'Istituto Superiore di Sanità: *Silvio Brusafarro*
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 114 (cartaceo) e n. 115 (online) del 16 maggio 2014

Direttore responsabile della serie: *Paola De Castro*

Redazione: *Sandra Salinetti e Manuela Zazzara*

La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori, che dichiarano di non avere conflitti di interesse.

INDICE

Presentazione	
<i>Silvio Brusafetro</i>	iii
Quadro normativo nazionale in materia di movimentazione dei sedimenti	
<i>Fulvio Onorati, Chiara Maggi, Katia Crovatto, Fulvio Ferrara, David Pellegrini</i>	1
Presenza e origine del mercurio nei sedimenti della Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia	
<i>Antonella Ausili, Elena Romano, Chiara Maggi, Luisa Bergamin, Paolo de Alti, Katia Crovatto, Anna Lutman, Enrico Veschetti</i>	7
Movimentazione e gestione dei sedimenti nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia	
<i>Paolo de Alti, Katia Crovatto, Francesca Delli Quadri, Anna Lutman</i>	13
Magnitudo degli eventi che mobilitano il fondale nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia	
<i>Anna Lutman, Enrico Bressan, Francesca Delli Quadri, Katia Crovatto</i>	20
Aspetti ecotossicologici dei sedimenti	
<i>Lorenzo Morroni, Stefano Ferrari, Chiara Maggi, Fulvio Onorati, David Pellegrini</i>	32
Bioaccumulo e biomagnificazione del mercurio	
<i>Mario Carere, Chiara Maggi, Antonella Ausili, Federica Scaini, Eleonora Beccaloni, Elena Romano, Fulvio Onorati</i>	42
Aspetti tossicologici e valutazione dei rischi	
<i>Emanuela Testai</i>	47
Effetti neurotossici del mercurio: studi epidemiologici regionali	
<i>Marika Mariuz, Gabriella Trani, Paolo de Alti, Katia Crovatto, Anna Pino</i>	55
Derivazione dei valori chimici di riferimento L1 e L2 locali	
<i>Fulvio Onorati, David Pellegrini, Chiara Maggi, Enrico Bressan, Katia Crovatto</i>	67
Ruolo dei microrganismi nella mobilizzazione del mercurio nei sedimenti e la salute umana	
<i>Stefania Marcheggiani, Laura Mancini</i>	76
Cambiamenti climatici ed ecosistemi lagunari	
<i>Laura Mancini, Camilla Puccinelli, Stefania Marcheggiani</i>	81
Considerazioni finali	
<i></i>	86
Appendice A	
Data set acqua, sedimenti, biota	
<i>Katia Crovatto</i>	87
Appendice B	
Procedura ARPA, valori locali	
<i>Katia Crovatto</i>	93

PRESENTAZIONE

Il mercurio rappresenta ancora oggi un rischio significativo per la salute degli ecosistemi e dell'uomo a causa delle sue caratteristiche di estrema tossicità, bioaccumulo e persistenza. Nel corso degli ultimi decenni sono state applicate stringenti misure di riduzione per le molteplici fonti di emissioni a livello globale e a livello locale, ma tuttora permangono livelli di concentrazione elevati negli ambienti acquatici in diverse aree del pianeta, proprio a causa della sua peculiarità e della capacità del metilmercurio, la forma più tossica per la salute umana, di trasferirsi nella catena trofica e bioaccumulare nei prodotti della pesca, con ripercussioni economiche rilevanti.

Molto è stato fatto per affrontare un tema di portata globale, a livello internazionale ed europeo. A livello internazionale è stata istituita la Convenzione di Minamata del *United Nations Environment Programme* (UNEP), firmata da 128 Paesi, che ha l'obiettivo principale di proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti negativi degli usi, delle emissioni e dei rilasci antropogenici di mercurio e di composti contenenti mercurio. A livello europeo e nazionale il mercurio è stato ampiamente regolamentato nel corso degli anni nell'ambito della strategia di implementazione della Direttiva Quadro Acque, della normativa sulla sicurezza alimentare, dei rifiuti e anche in diverse normative di settore.

In questo quadro si inserisce anche ciò che non è stato normato e che è strettamente collegato ai cambiamenti climatici che influenzano la contaminazione da mercurio con l'aumento di mareggiate, erosione delle coste, acidificazione dei mari, aumento delle temperature delle acque e trasporto del diffuso con le acque grigie. Tali fenomeni ormai frequenti impongono ulteriori riflessioni e necessitano di azioni di resilienza e adattamento in ambito lagunare e marino diverse e mirate da quelle già attuate in passato.

Tuttavia, nonostante le misure messe in atto anche a livello nazionale per ridurne le emissioni e i rilasci, il problema continua a persistere a causa in particolare della contaminazione di mercurio storica dei sedimenti con ripercussioni importanti, anche riguardanti la gestione dei materiali di dragaggio in particolare in aree dove la navigazione commerciale, industriale, turistica, rappresenta una fonte di economia fondamentale. La normativa nazionale sui dragaggi emanata nel 2016 ha rappresentato un importante progresso scientifico, ma necessita di una revisione legislativa che tenga conto delle più recenti e innovative conoscenze scientifiche e soluzioni gestionali.

Per affrontare tale tematica è quindi necessario un approccio preventivo integrato e multidisciplinare che tenga conto di aspetti chimici, ecotossicologici e tossicologici e che si basi primariamente su un approccio ecosistemico alla salute che tenga conto del fatto che i cambiamenti degli ecosistemi possono causare impatti sull'uomo diretti e indiretti.

Nella Regione Friuli Venezia Giulia (FVG), a causa di una duplice contaminazione proveniente sia dalle miniere della Slovenia attraverso il fiume Isonzo, sia da un polo industriale adiacente alla laguna di Grado e Marano, tale problematica risulta particolarmente complessa e richiede di trovare delle soluzioni sostenibili che possano garantire da un lato la movimentazione dei sedimenti e dall'altro la protezione della salute umana e dell'intero ecosistema lagunare e marino.

In tale ottica è stato creato un Gruppo di Lavoro coordinato dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nell'ambito del quale sono state discusse e tracciate delle soluzioni attraverso una intensa attività che ha coinvolto diversi esperti di enti nazionali e regionali.

Questo rapporto rappresenta quindi un elemento tecnico-scientifico rivolto a tutti i decisori politici e alle parti interessate e coinvolte nella tematica e una testimonianza importante

dell'attività svolta dal Gruppo di Lavoro che mette in luce da una parte le problematiche e la necessità di soluzioni urgenti e dall'altra mette in evidenza, in un contesto di cambiamenti climatici, anche gli effetti sulla salute e sugli ecosistemi che il mercurio continua a causare.

Tale esperienza di collaborazione infine potrebbe rappresentare un esempio virtuoso da trasferire in altri contesti italiani ed europei dove continuano a persistere problematiche analoghe.

Silvio Brusaferro
Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità, Roma

QUADRO NORMATIVO NAZIONALE IN MATERIA DI MOVIMENTAZIONE DEI SEDIMENTI

Fulvio Onorati (a), Chiara Maggi (a), Katia Crovatto (d), Fulvio Ferrara (c), David Pellegrini (b)

(a) Centro nazionale per la rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma

(b) Sezione sperimentale per la valutazione del rischio ecologico in aree marino costiere, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Livorno

(c) Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

(d) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile, Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

Attuale quadro normativo nazionale

La normativa di riferimento in materia di caratterizzazione e gestione dei sedimenti costieri risulta oggi distinta a seconda che il materiale venga prelevato/refluito in un regime ordinario all'interno di porti e aree costiere-lagunari o nel particolare contesto delle aree ubicate all'interno dei Siti di Interesse Nazionale (SIN).

Nel primo caso la principale normativa di riferimento è rappresentata dall'art. 109 del DL.vo 152/2006 inerente all'immersione deliberata in mare, in attuazione del quale è stato emanato il DM 173 del 15 luglio 2016 – “Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini” (MATTM, 2016a).

Nel caso invece di sedimenti ubicati in aree SIN le normative di riferimento sono:

- art. 5-bis della Legge 84/1994 “Disposizioni in materia di dragaggio” e ss.mm.ii., che disciplina le operazioni di dragaggio nelle aree portuali e marino-costiere, nonché la relativa gestione dei sedimenti dragati tal quali o a seguito di trattamenti di decontaminazione, anche per singole frazioni granulometriche (Italia, 1994);
- DM 7 novembre 2008 (MATTM, 2008) che fornisce i criteri e le metodologie per la caratterizzazione ambientale dei sedimenti da dragare nei SIN (definiti ai sensi dell'art. 1, comma 996, Legge 27 dicembre 2006);
- DM 172 del 15 luglio 2016 che disciplina le modalità e le norme tecniche delle operazioni di dragaggio, anche al fine del reimpegno dei materiali, ovvero per gli utilizzi di cui al comma 2 del suddetto articolo 5-bis (MATTM, 2016b);
- DD 8 giugno 2016 che stabilisce la procedura tecnico-scientifica per la determinazione di valori chimici di riferimento per i sedimenti, ai fini di una ridefinizione della perimetrazione a mare (MATTM, 2016b).

Più in generale, il DL.vo 152/2006 (Italia, 2006) prevede norme che riguardano tutti i sedimenti, funzionali a un loro possibile riutilizzo:

- l'art. 185, comma 3 esclude dall'ambito di applicazione della disciplina sui rifiuti i sedimenti spostati all'interno di acque superficiali o nell'ambito delle pertinenze idrauliche ai fini della gestione delle acque e dei corsi d'acqua o della prevenzione di inondazioni o della riduzione degli effetti di inondazioni o siccità o ripristino dei suoli, purché gli stessi non siano pericolosi, ai sensi della Decisione 2000/532/CE della Commissione del 3 maggio 2000 (Commissione Europea, 2000).

- l'art. 184-*quater* individua le condizioni per la cessazione della qualifica di rifiuto dei materiali dragati sottoposti a operazioni di recupero, recentemente integrato dai commi 5 *bis* e 5 *ter* della Legge 156 del 9 novembre 2021 (Italia, 2021a), relativi alla possibilità di riutilizzo delle diverse frazioni granulometriche dei sedimenti.

Nonostante la pluralità delle indicazioni legislative il comma 8 del predetto art. 5-*bis* tende a unificare le opzioni di gestione, sia che il sedimento provenga da aree SIN che da aree non SIN, ovvero, stabilendo che:

“i suddetti materiali (indipendentemente dalla provenienza, ndr) possono essere diversamente utilizzati a fini di ripascimento, anche con versamento nel tratto di spiaggia sommersa attiva, o per la realizzazione di casse di colmata o altre strutture di contenimento nei porti in attuazione del Piano regolatore portuale ovvero lungo il litorale per la ricostruzione della fascia costiera, con autorizzazione della regione territorialmente competente ai sensi dell'articolo 21 della Legge 31 luglio 2002, n. 179” (Italia, 2002)”.

Una ulteriore norma recentemente intervenuta è quella di cui all'art. 6 *bis* del DL 77 del 31 maggio 2021, convertito con Legge 108 del 29 luglio 2021 (Italia, 2021b), riguardante il Piano Nazionale dei dragaggi sostenibili. In particolare la norma prevede che:

“al fine di consentire lo sviluppo dell'accessibilità marittima e della resilienza delle infrastrutture portuali ai cambiamenti climatici (...), entro sessanta giorni dalla data di entrata in vigore della Legge di conversione del presente Decreto, con Decreto del Ministero delle Infrastrutture e della Mobilità Sostenibili (MIMS) e il Ministero della Transizione Ecologica (MiTE) di concerto con il Ministero dei Beni e Attività Culturali (MIBAC), previa intesa in sede di Conferenza unificata di cui all'articolo 8 del DL.vo 281 del 28 agosto 1997, è approvato il Piano nazionale dei dragaggi sostenibili, anche sulla base della programmazione delle autorità di sistema portuale e delle regioni con particolare riferimento ai programmi finanziati dal Piano Nazionale Complementare (PNC) e di ulteriori risorse europee, nazionali, regionali e delle autorità di sistema portuale”. Il medesimo articolo precisa che “ai fini della tutela dell'ambiente marino, il Piano è attuato tenendo conto delle disposizioni dell'articolo 109 del DL.vo n. 152 del 2006”.

Occorre evidenziare che, ad oggi, tale Decreto non è stato ancora emanato.

Principi tecnico-scientifici e l'approccio *Weight Of Evidence*

Le più recenti acquisizioni scientifiche stanno conducendo il processo di valutazione della qualità dei sedimenti e le conseguenti opzioni gestionali verso un percorso univoco basato sulla integrazione di diverse tipologie di analisi (linee di evidenza), secondo il cosiddetto *Weight Of Evidence (WOE) approach*, sviluppato da Long e Chapman (Long & Chapman, 1985) e implementato nel primo decennio degli anni 2000 in termini qualitativi (Chapman *et al.*, 2002; Chapman, 2007; Chapman and Hollert, 2006). Successivamente, tale approccio, nell'ambito più generale dell'*Ecological Risk Assessment* (ERA), è stato implementato a livello quantitativo (Dagnino *et al.*, 2008) ed esteso, per mezzo di una integrazione ponderata dei risultati, a diverse linee di evidenza e in diversi ambiti di applicazione (Piva *et al.*, 2011): in ambiente lagunare (Benedetti *et al.*, 2011); al monitoraggio delle piattaforme *off-shore* (Regoli *et al.*, 2019a); allo studio degli effetti biologici delle microplastiche (Avio *et al.*, 2015); alla valutazione dell'impatto ambientale conseguente l'incidente della nave “Concordia” (Regoli *et al.*, 2014); agli ambienti di acqua dolce (Regoli *et al.*, 2019b).

Il WOE è un approccio integrato chimico-ecotossicologico-biologico che riflette l'esigenza di gestire una grande mole di dati ambientali eterogenei, superando le limitazioni dell'approccio "pass to fail" di tipo tabellare, per valutare lo stato di pericolosità di un sistema complesso come quello dei sedimenti. Tale comparto è infatti caratterizzato da fenomeni di mobilità inter- e intramatrice dei contaminanti, in relazione al cambiamento dei parametri chimico-fisici dell'ambiente, da fenomeni di speciazione chimica, e da effetti dovuti all'interazione sinergica e/o antagonistica di miscele di inquinanti, che producono non linearità complesse nei confronti delle comunità biologiche. Al momento, sulla scorta di tale approccio, nelle norme tecniche vigenti sono state considerate due delle principali *Line Of Evidence* (LOE): l'analisi chimica ed ecotossicologica (saggi biologici). La LOE relativa ai saggi biologici è basata sull'utilizzo di un indice sintetico di pericolo ecotossicologico (*Hazard Quotient*, HQ), che consente di formulare una valutazione oggettiva della tossicità, indipendentemente dalla specifica batteria di saggi utilizzata. Sulla base di criteri di integrazione ponderata, l'indice attribuisce pesi specifici ad alcune variabili fondamentali caratteristiche dei saggi, tra cui: la significatività statistica della differenza di effetto tra campione e controllo (contemplando così anche la variabilità tra le repliche di origine biologica, ma anche quella dovuta alla correttezza di esecuzione del saggio); la severità dell'effetto (tipologia di *end-point*), inteso come gravità del danno biologico misurato (dalle alterazioni comportamentali fino alla morte degli individui); la tipologia di esposizione (acuta o a breve termine, cronica o a lungo termine); la rappresentatività ambientale della matrice testata (es. sedimento tal quale e acqua di elutriazione) rispetto alle finalità dell'indagine. L'applicazione di tale indice prevede infatti per ciascun saggio una correzione dell'effetto percentuale misurato in funzione della sua significatività statistica e un confronto con la specifica soglia di tossicità, superata la quale l'effetto è considerato biologicamente rilevante. L'effetto pesato così ottenuto viene ulteriormente corretto in funzione della tipologia di matrice, di *end-point* e di esposizione. La sommatoria degli effetti pesati dell'intera batteria viene quindi confrontata con l'effetto massimo teorico ottenibile dalla specifica batteria di saggi utilizzata e il rapporto normalizzato. L'indice di pericolo ecotossicologico HQe così ottenuto è infine collocato in una delle 5 classi nelle quali è suddivisa la scala di pericolo. I dettagli dell'indice sintetico sono riportati in Piva *et al.*, 2011. Per quanto riguarda la LOE chimica, la valutazione dei risultati procede secondo percorsi differenti, in funzione dei diversi regolamenti tecnici.

Nel caso dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016, poiché sono già indicati valori chimici di riferimento su base nazionale (L1 e L2, che tengono conto anche degli aspetti sanitari connessi agli Standard di Qualità Ambientale e, nel caso degli arenili, alla destinazione d'uso delle aree), le risultanze analitiche vengono elaborate mediante uno specifico indice di pericolo chimico HQ_C che tiene conto della tipologia delle sostanze, del numero dei contaminanti che eccedono il/i riferimento/i (L1, L2 o riferimenti locali), nonché dell'entità di tali superamenti. Viene dunque abbandonata la logica del mero superamento del valore tabellare ("pass to fail"), anche minimo e da parte di un unico parametro, come principio fondamentale per la classificazione chimica.

L'elaborazione dei dati chimici inizia con il calcolo del rapporto tra le concentrazioni dei contaminanti misurate nei sedimenti e i valori di L1 e L2, ovvero il *Ratio To Reference* (RTR); il valore di RTR viene corretto in funzione del "peso" (RTR weight, RTR_w) dello specifico contaminante (pari a 1 se non contemplato dalla Direttiva 2013/39/UE) (Europa, 2013); pari a 1,1 se inserito nella lista delle sostanze "prioritarie"; pari a 1,3 se inserito nella lista delle sostanze "pericolose e prioritarie" o annoverato nella convenzione di Stoccolma sui POP, per ottenere un valore di RTR_w pesato, al fine di enfatizzare l'importanza delle variazioni osservate per i contaminanti pericolosi. Il calcolo dell'indice HQ_C è ottenuto dalla media degli RTR_w delle sostanze con RTR ≤ 1 (cioè con valori inferiori rispetto al proprio riferimento), addizionato con la sommatoria degli RTR_w dei contaminanti con RTR > 1. Analogamente all'indice di pericolo ecotossicologico, l'HQ_C è assegnato a una delle 6 classi nelle quali è suddivisa la scala di pericolo

chimico. I dettagli dell'indice sintetico sono riportati in Piva *et al.*, 2011. Entrambi gli indici costituiscono parte integrante di un modello software-assistito per la valutazione ponderata e integrata del pericolo associato ai sedimenti, sviluppato da Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche, con specifico riferimento all'applicazione dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016 (Sediqualsoft 109.0®). Una estensione del modello rispetto alle due linee di evidenza considerate in ambito marino costiero, è stata sviluppata da ISPRA, in collaborazione con l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) Veneto e con enti di ricerca locali, per la laguna di Venezia. In particolare è stato infatti sottoposto da oltre un anno ai due Dicasteri di competenza MiTE e del Ministero delle Infrastrutture e della Mobilità Sostenibili (MiMS) un nuovo documento tecnico di riferimento, in sostituzione del cosiddetto "Protocollo fanghi" del 1993, per la gestione dei sedimenti in ambito lagunare, nel rispetto delle direttive comunitarie in tema di acque e ambienti acquatici, con l'obiettivo di poter riutilizzare, sotto certe condizioni, i materiali di dragaggio provenienti dai canali lagunari per la realizzazione di strutture morfologiche (velme e barene) nelle aree di basso fondale, necessarie per contrastare i fenomeni di degrado dell'ambiente lagunare. Il nuovo documento, dal punto di vista metodologico, analogamente a quanto adottato dall'allegato tecnico al DM 173/2016 si basa sulla integrazione delle linee di evidenza chimica ed ecotossicologica, integrata in questo caso anche con analisi dei dati di bioaccumulo, nonché sul principio del "non peggioramento" dello stato ecologico dei corpi idrici lagunari entro i quali sono individuati i siti di conferimento dei sedimenti dragati. L'approvazione di questo nuovo protocollo è stata demandata a un Decreto interministeriale MiMS-MiTE, di concerto con il Ministero della Salute e della Regione del Veneto, previsto dall'art. 95 commi 27 bis, ter, quater, quinques e sexies del DL 14 agosto 2020 n. 104 (Italia, 2020) convertito con Legge 126 del 13 ottobre 2020. L'ISPRA, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) e ISS, con il contributo dell'intero Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) e delle Università italiane, hanno collaborato alla emanazione dei criteri ambientali per la caratterizzazione e gestione dei sedimenti in ambito marino (ripascimento delle coste, riempimento di banchine e vasche di colmata, immersione in mare oltre le 3 miglia dalla costa), con la stesura delle norme tecniche attualmente in vigore riportate nell'Allegato Tecnico al DM 173/2016. Per valutare l'applicazione a livello nazionale di tale DM e raccoglierne le criticità, è stato istituito un Osservatorio "esperto" Nazionale (Decreto Direttoriale PNM 19983 del 7/8/2019) (MATTM, 2019), coinvolgendo rappresentanti degli Enti nazionali di ricerca (ISPRA, CNR, ISS), una rappresentanza del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA) costituita da referenti di n. 5 ARPA regionali e due rappresentanti delle Regioni (a nome della Conferenza Stato-Regioni).

Le attività svolte dall'Osservatorio sono finalizzate a:

- verificare mediante l'acquisizione, la raccolta di dati e informazioni derivanti dall'attuazione del regolamento da parte delle Regioni, l'eventuale necessità di un aggiornamento dello stesso;
- svolgere azioni ricognitive e informative rivolte agli enti pubblici nazionali e regionali finalizzate a una divulgazione dei contenuti del regolamento.

Le evidenze emerse dall'attività vengono sottoposte all'attenzione della Direzione Generale competente del MiTE, per gli eventuali seguiti di competenza.

Nel corso dei primi due anni di funzionamento ISPRA ha coordinato la raccolta e la discussione delle informazioni e delle osservazioni richieste alle Regioni che comprendevano: la documentazione tecnica e i verbali delle riunioni plenarie dell'Osservatorio sono disponibili nella sezione del sito web di ISPRA-SNPA dedicata al DM 173/2016 (MATTM, 2016c) che accoglie anche la documentazione e il software di supporto per l'applicazione dell'Allegato tecnico. (<https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/tema-mare/movimentazione-e-gestione-dei-sedimenti-marino-costieri-osservatorio-experto-dm-173-16>). Oltre le questioni di natura

prettamente tecnico-scientifica legate all'applicazione dell'Allegato tecnico, l'Osservatorio ha raccolto istanze di carattere più generale sulla gestione dei sedimenti da movimentare nei diversi ambienti, evidenziando la necessità di un approccio complessivo, mediante l'applicazione di criteri tecnici e procedure amministrative comuni o quantomeno maggiormente comparabili per i differenti ambiti di applicazione.

Bibliografia

- Avio CG, Gorbi S, Milan M, Benedetti M, Fattorini D, d'Errico G, Pauletto M, Bargelloni L, Regoli F. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environmental Pollution* 2015;198:211-22.
- Benedetti M, Ciaprini F, Piva F, Onorati F, Fattorini D, Notti A, Ausili A, Regoli F. A multidisciplinary weight of evidence approach for classifying polluted sediments: integrating sediment chemistry, bioavailability, *Provisional tolerable weekly intake* s responses and bioassays. *Environment International* 2011;38:17-28.
- Chapman PM. Determining when contamination is pollution – weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environ Int* 2007; 33:492-501.
- Chapman PM. Hollert H. Should the sediment quality triad become a tetrad, a pentad, or possibly even a hexad? *J. Soil Sediments* 2006;6:4-8.
- Chapman PM. McDonald BG, Lawrence GS. Weight-of-evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 2002; 8:1489-1515.
- Commissione Europea. Decisione del 3 maggio 2000 che sostituisce la Decisione 94/3/CE che istituisce un elenco di rifiuti conformemente all'articolo 1, lettera a), della Direttiva 75/442/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti e la Decisione 94/904/CE del Consiglio che istituisce un elenco di rifiuti pericolosi ai sensi dell'articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti pericolosi. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* L 226 del 6 settembre 2000.
- Dagnino A, Sforzini S, Dondero F, Fenoglio S, Bona E, Jensen J, Viarengo A. A "Weight of-Evidence" approach for the integration of environmental "Triad" data to assess ecological risk and biological vulnerability. *Integr Environ Assess Manag* 2008;4(3):314-326.
- Europa. Direttiva 2013/39/Ue del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le Direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 226/1 del 24/8/2013.
- Italia. Legge 84/1994. Riordino della legislazione in materia portuale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 21 del 4 febbraio 1994.
- Italia. Decreto legislativo 152 del 3 aprile 2006. Norme in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale* 88 - *Supplemento Ordinario* 96 del 14 aprile 2006.
- Italia. Decreto Legge 14 agosto 2020. Misure Urgenti per il rilancio e sostegno dell'economia. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* del 14 agosto 2020.
- Italia. Legge 156 del 9 novembre 2021. Conversione in Legge, con modificazioni, del Decreto-Legge 10 settembre 2021, n. 121, recante disposizioni urgenti in materia di investimenti e sicurezza delle infrastrutture, dei trasporti e della circolazione stradale, per la funzionalità del Ministero delle infrastrutture e della mobilità sostenibili, del Consiglio superiore dei lavori pubblici e dell'Agenzia nazionale per la sicurezza delle infrastrutture stradali e autostradali. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 267 del 9 novembre 2021a.
- Italia. Legge 31 luglio 2002, 179. Disposizioni in Materia Ambientale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 189 del 13 agosto 2002.

Italia. Legge 29 luglio 2021, 108. Conversione in Legge, con modificazioni, del Decreto Legge 31 maggio 2021, 77, recante governance del Piano nazionale di ripresa e resilienza e prime misure di rafforzamento delle strutture amministrative e di accelerazione e snellimento delle procedure. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 181 del 30 luglio 2021b.

Long ER, Chapman PM. A Sediment Quality Triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin* 1985;16(10): 405-15.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Ministeriale 7 novembre 2008. Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 284 del 4 dicembre 2008.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Ministeriale 15 luglio 2016, 172. Regolamento recante la disciplina delle modalità e delle norme tecniche per le operazioni di dragaggio nei siti di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 5-bis, comma 6, della Legge 84 del 28 gennaio 1994. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 208 del 6 settembre 2016a.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Direttoriale 8 giugno 2016 ai sensi del Regolamento recante la disciplina delle modalità e delle norme tecniche per le operazioni di dragaggio nei siti di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 5-bis, comma 6, della Legge 84 del 28 gennaio 1994. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 145 del 23 giugno 2016b.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto 15 luglio 2016, 173. Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 208 del 6 settembre 2016c, Suppl. Ordinario 40.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Direttoriale PNM 1993 del 7 agosto 2019 di istituzione dell'Osservatorio esperto sul DM 173/2016 ai sensi del Regolamento 173 del 15 luglio 2016 recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 208 del 6 settembre 2016, Suppl. Ordinario 40 (v. Allegato tecnico).

Piva F, Ciaprini F, Onorati F, Benedetti M, Fattorini D, Ausili A, Regoli F. Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms: a practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, Provisional tolerable weekly intake s and ecotoxicological bioassays. *Chemosphere* 2011;83(4):475-85.

Regoli F, d'Errico G, Nardi A, Mezzelani M, Fattorini D, Benedetti M, Di Carlo M, Pellegrini D, Gorbi S. Application of a weight of evidence approach for monitoring complex environmental scenarios: the case-study of off-shore platforms. *Front Mar Sci* 2019a;6:377-91.

Regoli F, d'Errico G, Onorati F, Pellegrini D, Mugnai C. *Application of weight ed criteria and integrated approach to assess sediment quality in marine and fresh water ecosystems*. Conference room MARE 3-4. 11th International SedNet Conference Dubrovnik (HR), April 3-5 2019. St. Petersburg (FL): SedNet; 2019b.

Regoli F, Pellegrini D, Cicero AM, Nigro M, Benedetti M, Gorbi S, Fattorini D, d'Errico G, Di Carlo M, Nardi A, Gaion A, Scuderi A, Giuliani S, Romanelli G, Berto D, Trabucco B, Guidi P, Bernardeschi M, Scarcelli V, Frenzilli G. A multidisciplinary weight of evidence approaches for environmental risk assessment at the Costa Concordia wreck: integrative indices from mussel watch. *Marine Environmental Research* 2014;96:92-104.

PRESENZA E ORIGINE DEL MERCURIO NEI SEDIMENTI DELLA REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA

Antonella Ausili (a), Elena Romano (a), Chiara Maggi (b), Luisa Bergamin (a), Paolo de Alti (c),
Katia Crovatto (c), Anna Lutman (d), Enrico Veschetti (e)

(a) *Centro Nazionale per la Caratterizzazione Ambientale e la protezione della Fascia Costiera,
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma*

(b) *Centro Nazionale per la rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale, Roma*

(c) *Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,*

(a) *Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste*

(d) *Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Palmanova (Ud)*

(e) *Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Il mercurio (Hg) è un elemento presente in tracce nella parte superiore della crosta terrestre, con concentrazioni medie di $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (Li & Schoonmaker, 2003). Esso viene mobilizzato tramite l'attività tettonica e vulcanica, cosicché importanti depositi si trovano in regioni mineralizzate caratterizzate da zone di subduzione attive o passate. È presente in natura principalmente come cinabro (HgS) e, secondariamente, come livingstonite (HgSb_4S_7), per cui si ritrova naturalmente nell'ambiente come prodotto della dissoluzione dei solfuri, mentre il mercurio nativo è più raro (Jonasson & Boyle, 1972; Fitzgerald & Lamborg, 2005). Il Hg, quindi, è naturalmente presente nel sistema biogeochimico della terra, anche se secoli di attività umane hanno apportato quantità crescenti di questo elemento nell'atmosfera, nei suoli e in ambiente marino; in quest'ultimo il contributo è prevalentemente dovuto a apporti fluviali, dilavamento di suoli e terreni o per precipitazione atmosferica.

Pur essendo possibili successive mobilizzazioni, in generale la destinazione finale sono i sedimenti; in particolare questo contaminante tende ad accumularsi nella frazione fine, specialmente in quella argillosa, grazie alle proprietà di adsorbimento della sua struttura cristallina (Brigatti *et al.*, 2005; Alves Martins *et al.*, 2015). La maggior parte di Hg antropico deriva dall'utilizzo di combustibili fossili, ma sono numerosi i processi industriali che possono rilasciare questo elemento in atmosfera. Tra questi processi, i principali sono la produzione di cemento, di metalli non ferrosi, di ghisa e acciaio, di soda caustica (impianti cloro-soda), la manifattura di prodotti elettrici, la produzione di oro, nonché la produzione diretta di mercurio da attività mineraria (Selin, 2009).

Caratteristiche del territorio

Per capire quale possa essere l'entità dell'apporto di Hg di origine naturale nei sedimenti marini della fascia costiera del Friuli Venezia Giulia (FVG) e verificare l'eventuale presenza di una anomalia geochimica, è necessario considerare la geologia dell'entroterra, tenendo conto delle caratteristiche dei bacini idrografici dei fiumi che sfociano nell'area, oltre che del trasporto da parte delle correnti, della morfologia costiera e della granulometria dei sedimenti stessi (Romano *et al.*, 2018).

I principali fiumi della regione sono Tagliamento e Isonzo, che sfociano rispettivamente a sud e a nord della laguna di Grado e Marano. Il primo non influenza la distribuzione di Hg nei

sedimenti marini in quanto drena principalmente le Alpi e Prealpi Carniche e Giulie, costituite per la quasi totalità da calcari e calcari dolomitici con anomalie geochimiche di Ba, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn (Zucchini, 1998).

Diversamente, il fiume Isonzo (Soča in sloveno) viene influenzato dagli apporti del suo affluente Idrijca, in territorio sloveno, che drenano l'omonimo distretto minerario, situato alla congiunzione tra Alpi e Dinaridi. In quest'area i depositi minerali si sono formati per risalita di soluzioni idrotermali nel Triassico medio, durante la fase di *rifting* dell'apertura della Tetide.

Queste si sono sovrapposte a una successione di rocce clastiche e carbonatiche di età dal Paleozoico superiore all'Anisico. Si stima che lo spessore della sequenza interessata dalle mineralizzazioni sia di circa 800 m. Attualmente il giacimento è inglobato in una complessa struttura geologica che si è formata durante il parossismo dell'orogenesi alpina. Il deposito di minerale è stato sollevato e tagliato in blocchi e, nella fase finale dell'orogenesi, disgregato e dislocato lungo faglie (Palinkaš *et al.*, 1995).

Per quanto riguarda la circolazione costiera e il relativo trasporto solido, a carattere prevalentemente fine, questo presenta due direzioni preferenziali, verso Est e verso Ovest rispetto alla foce del fiume Isonzo; mentre il trasporto solido al largo è diretto verso Ovest nel settore settentrionale della foce del Tagliamento e verso Est a Sud della foce dell'Isonzo (Ferretti *et al.*, 2003).

Sorgenti di Hg per i sedimenti marini

Le sorgenti di Hg nei sedimenti marini possono avere origini naturali (geogeniche) o derivanti da attività antropiche.

Contributo naturale

Per conoscere l'entità del contributo naturale occorre analizzare sedimenti in cui sia assente l'effetto delle attività antropiche. Visto l'elevato grado di antropizzazione della fascia costiera italiana e, ancor più, di quella dell'alto Adriatico, la scelta migliore è determinare il valore di fondo di un elemento, ovvero quel valore che consente di discriminare il contributo naturale da quello antropico, andando ad analizzare sedimenti di carote depositi in epoca pre-industriale (Piani *et al.*, 2005; Romano *et al.*, 2018). Seguendo questo approccio, il valore di fondo di Hg determinato per il Golfo di Trieste risulta pari a $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ (Covelli *et al.*, 2001), mentre per la laguna di Marano e Grado è di $0,13 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (Covelli *et al.*, 2012). Questi valori sono significativamente più elevati di quelli registrati in altre aree del Mediterraneo come il Canale di Sicilia ($0,038 \text{ mg kg}^{-1}$) (Di Leonardo *et al.*, 2006) o la piattaforma tirrenica ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) (Sprovieri *et al.*, 2006).

Contributo antropico

Il maggior contributo antropico per la fascia costiera del FVG è determinato dagli apporti del fiume Isonzo, e più in particolare da uno dei suoi affluenti principali, l'Idrijca, che drena buona parte del sito minerario di Idrija in Slovenia. Idrija rappresenta il secondo distretto minerario di Hg per importanza al mondo, in funzione ininterrottamente dagli inizi del XVI secolo fino al 1996, in cui sono state estratte oltre 5 milioni di t di minerale di Hg di cui circa il 27% disperso nell'ambiente e/o trasportato in mare. Di conseguenza, i sedimenti e i depositi di pianura alluvionale nell'area risultano molto arricchiti in Hg antropico, che va a sommarsi ai livelli

naturali già elevati. La maggior parte di Hg che risiede nei materiali superficiali, compresi i sedimenti fluviali, è derivata principalmente da Hg ri-mobilizzato dalle attività minerarie (Horvat *et al.*, 1999). Durante il funzionamento della miniera, la maggior parte del materiale di scarto, altamente contaminato da Hg, è stato depositato lungo la riva dei fiumi e poi disperso durante le inondazioni (Biester *et al.*, 1999). Tutto ciò ha reso il bacino dell'Isonzo la principale sorgente di Hg nel Golfo di Trieste che risulta essere così una delle aree marine più contaminate per durata e quantità di metallo accumulato (Horvat *et al.*, 1999; Covelli *et al.*, 2001).

Analisi effettuate nel 1998 su acqua e sedimenti fluviali (Idrijca e Soča) e marini in prossimità della foce del fiume Isonzo hanno mostrato che il Hg totale (THg) nel fiume Idrijca aumentava di più di 20 volte a valle della miniera, con metilmercurio (MeHg) pari allo 0,5%. Le concentrazioni aumentavano ulteriormente a valle e nell'ambiente estuarino alla foce dell'Isonzo, con MeHg che rappresentava quasi l'1,5% del totale. Per quanto riguarda le acque del Golfo di Trieste, in prossimità della foce, contenevano fino a 65 ng L^{-1} di THg, con circa $0,05 \text{ ng L}^{-1}$ di MeHg; mentre i sedimenti avevano concentrazioni di $4 \mu\text{g g}^{-1}$ di THg e di circa 3 ng g^{-1} di MeHg. Il Hg nelle acque interstiziali dei sedimenti variava tra 1 e 8 ng L^{-1} di cui il MeHg rappresentava fino all'85%.

Gli aumenti di THg e MeHg nell'estuario hanno evidenziato la rimobilizzazione di Hg, presumibilmente come dissoluzione e riciclo di cinabro, e la produzione attiva di MeHg, che penetrava nelle acque di fondo e probabilmente entrava nella catena alimentare marina (Hines *et al.*, 2000).

Un altro studio, condotto quasi contemporaneamente al precedente, ha sostanzialmente confermato questi risultati (Horvat *et al.*, 1999). Attraverso analisi su acqua, sedimenti e biota in ambiente di estuario e marino sono state confermate concentrazioni molto elevate di Hg nei sedimenti fluviali e nell'acqua. Per l'areale del Golfo di Trieste è stato calcolo un bilancio di massa annuale provvisorio di Hg dal quale è risultato che la principale fonte di mercurio inorganico era il Soca-Isonzo e, in particolare, i suoi sedimenti.

L'utilizzo di una camera bentica ha mostrato come solo il 74% di Hg venisse immagazzinato nei sedimenti, mentre il 26% fosse riciclato; il 25% di quest'ultimo era in forma di MeHg (Horvat *et al.*, 1999).

Un esteso campionamento dei sedimenti marini (80 stazioni) in tutto il Golfo di Trieste ha evidenziato, per quanto riguarda le concentrazioni di THg, valori medi di $5,04 \text{ mg kg}^{-1}$ e mediane di $3,10 \text{ mg kg}^{-1}$. Le concentrazioni sono risultate molto elevate lungo la zona litoranea del settore settentrionale, dove il Hg era presente in forma detritica, come cinabro, nei sedimenti sabbiosolimosi vicino alla foce del fiume e alle spiagge circostanti, mentre nei sedimenti dell'area del Golfo risultava associato alle frazioni fini del sedimento e/o alla sostanza organica. I primi 50 cm di sedimenti nel settore centrale del Golfo di Trieste sono risultati notevolmente contaminati, arricchiti fino a 25 volte oltre il fondo naturale regionale e l'andamento verticale delle concentrazioni è risultato ben correlato ai dati storici dell'attività di estrazione del Hg presso la miniera di Idrija, confermandone così l'origine (Covelli *et al.*, 2001). Per determinare la capacità del sistema di trasformare e mobilizzare Hg, producendo MeHg, sono state analizzate carote di sedimento prelevate da un bacino di acqua dolce, da un sito di estuario salmastro e da tre siti marini nel Golfo di Trieste (Hines *et al.*, 2006). I risultati hanno mostrato che il Hg è stato prontamente metilato e demetilato in tutti i siti.

Analogamente ai sedimenti, anche la colonna d'acqua è stata studiata in numerose stazioni del Golfo di Trieste per indagare le sorgenti e il destino di Hg. In particolare, sono stati studiati THg e Hg disciolto, Hg reattivo, MeHg totale e disciolto, THg e MeHg nel mesozooplankton insieme alla velocità di sedimentazione di Hg particolato. Le concentrazioni più elevate di THg nello strato superficiale sono risultate limitate all'area del Golfo di fronte alla foce dell'Isonzo, espandendosi in direzione ovest, mentre concentrazioni più elevate negli strati d'acqua di fondo sono risultate associate alla risospensione dei sedimenti. Il Hg disciolto ha mostrato concentrazioni più elevate

nello strato superficiale nell'area davanti al pennacchio del fiume, mentre al fondo sono state osservate concentrazioni più elevate in alcune stazioni, probabilmente a causa della rimobilizzazione dei sedimenti. La relazione tra Hg disiolto nello strato superficiale e salinità ha mostrato che il Soča-Isonzo è la più importante fonte di THg e Hg disiolto nel Golfo di Trieste.

Il MeHg totale più elevato nello strato inferiore della colonna d'acqua è il risultato della rimobilizzazione di MeHg da sedimenti, compresi i flussi bentonici (Faganeli *et al.*, 2003).

Lo studio della granulometria e dei profili di metalli ed elementi in tracce di tre carote dattate al radiocarbonio, di lunghezza compresa tra 130 e 320 cm, ha permesso di ricostruire l'evoluzione paleoambientale della contaminazione nel Golfo di Trieste (Covelli *et al.*, 2006). Le acque reflue urbane, gli effluenti industriali, l'attività mineraria di Idrija sono stati considerati come potenziali fonti di inquinamento. I risultati dimostrano che i sedimenti recenti nel settore centrale del Golfo di Trieste sono notevolmente contaminati da Hg (fino a $23,32 \text{ mg kg}^{-1}$) fino a una profondità massima di 90 cm e arricchiti fino a 60 volte rispetto al valore di fondo. L'andamento storico di Hg risulta ben correlato con l'attività estrattiva della miniera di Idrija rappresentando così la causa della contaminazione da Hg nei sedimenti marini. I valori più elevati sono stati registrati nella carota prossima alla foce dell'Isonzo, che è risultato essere tuttora una fonte attiva nell'apporto di Hg per le zone costiere.

Nel descrivere la distribuzione di Hg lungo le coste del FVG si deve dedicare particolare attenzione alla laguna di Marano e Grado in quanto caratterizzata da uno scarso scambio con il mare aperto, con tendenza ad accumulare i contaminanti che riceve da terra, e a causa della presenza di un sito industriale attivo sin dal 1940 collegato alla laguna tramite il sistema fluviale Aussa-Corno che è stato utilizzato come scarichi di reflui industriali derivanti dalle attività di manifattura di cellulosa, fibre tessili artificiali e cloro-soda. In particolare, gli impianti cloro-soda che lavoravano con la tecnologia di celle al Hg sono stati a lungo fonte di una pesante contaminazione dell'ambiente circostante (Baldi & Bargagli, 1984; Romano *et al.*, 2021).

Quest'area è anche influenzata dagli apporti del fiume Isonzo, che arrivano in parte anche all'interno della laguna apportando Hg dall'area mineraria. Sedimenti sia superficiali che di carote sono stati analizzati per il contenuto di THg e le sue diverse fasi sono state separate in composti di cinabro (HgS) e non-cinabro (Piani *et al.*, 2005). I risultati hanno mostrato che il THg aveva fattori di arricchimento >10 e il cinabro dominava nel settore centrale, nei pressi dei principali canali tidali, dove esisteva un flusso più efficace. Diversamente, i composti non-cinabro erano arricchiti nei sedimenti fini e in associazione alla materia organica. Il cinabro rosso, proveniente dall'area mineraria, è risultato stabile nelle condizioni riscontrate durante lo studio, mentre le forme di Hg legate organicamente, ad esempio quella legata agli acidi umici, sono risultate potenzialmente trasformabili in una forma biodisponibile (MeHg). Infatti, fino al 98% del THg alla foce dell'Aussa-Corno e in prossimità del margine interno della laguna era presente nella forma organica. Questo dato, associato alle elevate concentrazioni riscontrate ($4,1\text{-}6,6 \text{ mg kg}^{-1}$), indica che Hg nella laguna di Marano è soggetto a trasformazione biochimica (metilazione).

Al fine di ricostruire l'evoluzione storica dell'accumulo di Hg nei sedimenti della laguna, Covelli *et al.* (2012) hanno studiato la distribuzione di questo elemento in 13 carote profonde circa 1 m, i cui tassi di sedimentazione sono stati determinati mediante uno studio radiometrico (^{210}Pb e ^{137}Cs). I livelli di fondo naturale di Hg sono stati osservati tra 50 e 100 cm di profondità e le massime concentrazioni, fino a 12 mg kg^{-1} , sono state rilevate al top delle carote; tuttavia, nel settore occidentale le concentrazioni di Hg nei sedimenti superficiali non superavano i 7 mg kg^{-1} .

Il flusso di Hg è notevolmente aumentato dopo il 1800, quando l'attività mineraria si è intensificata e dopo il 1950, soprattutto nel settore centro-occidentale, si è registrato anche il contributo industriale apportato dall'Aussa-Corno. Nonostante la chiusura della miniera negli anni '90 del secolo scorso, non si sono osservate diminuzioni nell'apporto di Hg e si è anche stimato che circa 251 t di Hg siano intrappolate nei sedimenti della laguna (Covelli *et al.*, 2012).

Bibliografia

- Alves Martins MV, Mane MÂ, Frontalini F, Santos J, Sobrinho da Silva F, Terroso D, Miranda P, Figueira R, Mattos Laut LL, Bernardes C, Mendonça Filho JG, Coccioni R, Alveirinho Dias J, Rocha F. Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environ Sci Pollut Res Int* 2015;22(13):10019-33.
- Baldi F, Bargagli R. Mercury pollution in marine sediments near a chloralkali plant: distribution and availability of the metal. *Science of the Total Environment* 1984;39(1-2):15-26.
- Biester H, Gosar M, Müller G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 1999;65:195-204.
- Brigatti MF, Colonna S, Malferri D, Medic L, Poppi L. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science* 2005;28(1-4):1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.03.006>.
- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 2001;16:541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganeli J, Ogric N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 2006;230:29-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.03.013>.
- Covelli S, Langone L, Acquavita A, Piani R, Emili A. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2012;113:7-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.038>
- Di Leonardo R, Tranchida G, Bellanca A, Neri R, Angelone M, Mazzola S. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: a 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere* 2006;65:2366-76. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.076>.
- Faganeli J, Horvat M, Covelli S, Fajon V, Logar M, Lipej L, Cermelj B. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment* 2006;304:315-32.
- Ferretti O, Barsanti M, Delbono I, Furia S. *Elementi di Gestione Costiera, tipi morfosedimentologici dei litorali italiani* (Parte I). Roma: ENEA; 2003. Technical Report. p. 44.
- Fitzgerald WF, Lamborg CH. Geochemistry of mercury in the environment. In: Lollar BS (Ed.). *Treatise on Geochemistry*. New York: Elsevier; 2005. p. 107-48.
- Hines ME, Faganeli J, Adatto I, Horvat M. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Applied Geochemistry* 2006;21(11):1924-1939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.08.008>
- Hines ME, Horvat M, Faganeli J, Bonzongo JCJ, Barkay T, Major EB, Scott KJ, Bailey EA, Warwick JJ, Lyons WB. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the gulf of Trieste. *Environmental Research* 2000;83(2):129-39. DOI: <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4052>
- Horvat M, Covelli S, Faganeli J, Logar M, Mandić V, Rajar R, Širca A, Zăgar D. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *Sci Total Environ* 1999;237-238:43-56. DOI: [10.1016/s0048-9697\(99\)00123-0](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00123-0).
- Jonasson IR, Boyle RW. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* 1972;65:32-39.
- Li YH, Schoonmaker JE. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland HD, Turekian KK (Ed.). *Treatise on Geochemistry. Sediments diagenesis and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier; 2003. vol. 7. p. 1-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07088-2>.

- Palinkaš LA, Pirc S, Miko SF, Durn G, Namjesnik K, Kapelj S. The Idrija mercury mine, Slovenia. A semi-millenium of continuos operation: an ecological impact. In: Richardson M (Ed.). *Environmental toxicology assessment*. London: CRC Press; 1995. p. 317-39.
- Piani R, Covelli S, Biester H. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy): Source identification by analyses of Hg phases. *Applied Geochemistry* 2005;20(8):1546-59.
- Romano E, Bergamin L, Canepa M, Maggi C, Ausili A & Gruppo di Lavoro. *Definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*. Roma: Linee Guida Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA); 2018.
- Romano E, Bergamin L, Croudace IW, Pierfranceschi G, Sesta G, Ausili A. Measuring anthropogenic impacts on an industrialised coastal marine area using chemical and textural signatures in sediments: a case study of Augusta Harbour (Sicily, Italy). *Science of the Total Environment* 2021;755:142683. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142683>
- Selin NE. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources* 2009;34:43-63.
- Sprovieri M, Sammartino S, Salvagio Manta D, Marsella E, Ferraro L. Heavy metals in top core sediments from the southern Campania shelf (Italy). Hints to define large-scale geochemical backgrounds. *Chemistry and Ecology* 2006;22(1):65-91. DOI: <https://doi.org/10.1080/02757540500456716>.
- Zucchini R. Miniere e mineralizzazioni nella provincia di Udine. Aspetti storici e mineralogici. *Catalogo della collezione mineralogica del Museo friulano di Storia Naturale* 1998;40:1-147.

MOVIMENTAZIONE E GESTIONE DEI SEDIMENTI NELLA REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA

Paolo de Alti (a), Katia Crovatto (a), Francesca Delli Quadri (b), Anna Lutman (b)

(a) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,

Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

(b) Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Trieste

Gli ambienti costieri sono caratterizzati da un ecosistema assai dinamico, in cui i processi naturali e quelli di origine antropica si sommano e interagiscono modificandone le caratteristiche geomorfologiche, fisiche e biologiche; in tale contesto, i litorali sabbiosi sono i territori maggiormente soggetti a continue evoluzioni e ciò li rende particolarmente vulnerabili. La movimentazione dei sedimenti a opera del mare (correnti, maree, moto ondoso) sottopone i territori costieri a continui cambiamenti, riscontrabili anche nell'arco di una sola stagione, che si evidenziano con variazione della posizione della linea di riva e di superfici territorialiemerse e sommerse. L'azione del mare viene contrastata principalmente dall'apporto fluviale di materiale detritico, ridistribuito dalle correnti indotte dal moto ondoso a ripascimento naturale dei litorali.

Al contrario tutti quegli interventi, come opere idrauliche e marittime, che costituiscono uno sbarramento al progressivo apporto di sedimenti alla foce dei fiumi è un ostacolo al loro flusso litoraneo; tali interventi quindi contribuiscono al deficit di sedimenti in ingresso e in distribuzione nel processo di alimentazione naturale dei litorali. Una parte significativa dell'erosione costiera può essere compensata, se ne sussistono le condizioni, mediante la movimentazione di sedimenti dai luoghi di accumulo a quelli in erosione. È questo il ruolo dei depositi litoranei, ovvero degli accumuli naturali (foci fluviali, barre, depositi lagunari, ecc.) ma spesso anche artificiali (foci armate, moli portuali, ecc.), che tendono a formarsi con continuità e rappresentano quindi una sorta di risorsa rinnovabile. Gli accumuli presso foci fluviali o bocche lagunari sono gestiti generalmente con la finalità di assicurare l'officiosità idraulica delle foci dei corsi d'acqua (capacità di scarico delle piene) e favorire gli scambi idrici fra mare e laguna, la circolazione idrica e l'ossigenazione delle acque lagunari (MATTM-Regioni, 2018).

In quest'ottica, in Friuli Venezia Giulia (FVG) gli interventi di movimentazione dei sedimenti hanno pertanto avuto, nel corso degli anni, una duplice funzionalità: quella di mantenere l'officiosità dell'asta fluviale e/o del canale lagunare al suo sbocco in mare e nel contempo quella di ridistribuire il materiale, prevalentemente sabbioso, nelle aree costiere soggette a erosione. Le operazioni di movimentazione sono sempre state eseguite sulla base di una valutazione di compatibilità ambientale del materiale movimentato, valutazione che attualmente, come indicato all'interno dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016 (MATTM, 2016), comprende una complessa caratterizzazione fisica, chimica, ecotossicologica e microbiologica. Ciò ha comportato una conoscenza sempre più approfondita delle caratteristiche dei sedimenti dell'area costiera nord Adriatica e, in particolare, per quanto riguarda l'areale costiero del FVG, del loro arricchimento per quanto riguarda l'elemento mercurio, vista l'origine di tali materiali dal bacino di provenienza del fiume Isonzo.

Il Mar Mediterraneo è un'area caratterizzata dalla presenza di mercurio di origine naturale e antropica; sebbene copra una superficie pari a solo l'1% circa degli oceani del Mondo, quasi il 65% della riserva mondiale di mercurio è presente sotto forma di cinabro nell'area mediterranea. Le più importanti fonti di mercurio nel Mediterraneo in termini di tonnellate/anno ($t\ a^{-1}$) sono le deposizioni atmosferiche (38), l'afflusso attraverso i fiumi (13) e attraverso i sedimenti (19)

mentre le vie di uscite principali del metallo avvengono attraverso l'atmosfera (68) e la deposizione nei sedimenti marini (25).

Il bilancio di massa finale del mercurio nel sistema mediterraneo è negativo ovvero con una perdita del metallo molto lenta in quanto complessivamente le uscite superano le entrate di circa 5 t a^{-1} (Živković *et al.*, 2017).

Sedimenti arricchiti di mercurio nel Golfo di Trieste

Il Golfo di Trieste è un bacino poco profondo (fino a 25 m) ed è localizzato nella parte nord-orientale del mar Adriatico. La presenza di mercurio nei sedimenti costieri dell'Alto Adriatico è stata oggetto di ampio studio e approfondimento nel corso degli ultimi 25 anni: a causa della presenza della miniera di Hg di Idrija (Slovenia), rimasta in attività per circa 500 anni (Covelli *et al.*, 2001), gli apporti fluviali del fiume Isonzo, che riceve nel suo percorso il risultato del dilavamento cui sono soggetti i terreni e le sponde fluviali dell'area di Idrija da parte di un suo affluente (il torrente Idrijca), sono interessati da un elevato grado di contaminazione da questo metallo.

Gli apporti fluviali dell'Isonzo sono dispersi nelle acque del Golfo di Trieste verso occidente, a causa del prevalente sistema di circolazione antioraria delle correnti e contribuiscono pertanto all'elevata concentrazione di Hg riscontrata nei sedimenti costieri. La sorgente terrigena del Hg (fiume Isonzo) e la sua dispersione nel Golfo di Trieste è evidenziata chiaramente dall'elaborazione (Figura 1) eseguita utilizzando un database storico delle concentrazioni del metallo nei sedimenti del Golfo (Covelli *et al.*, 2001).

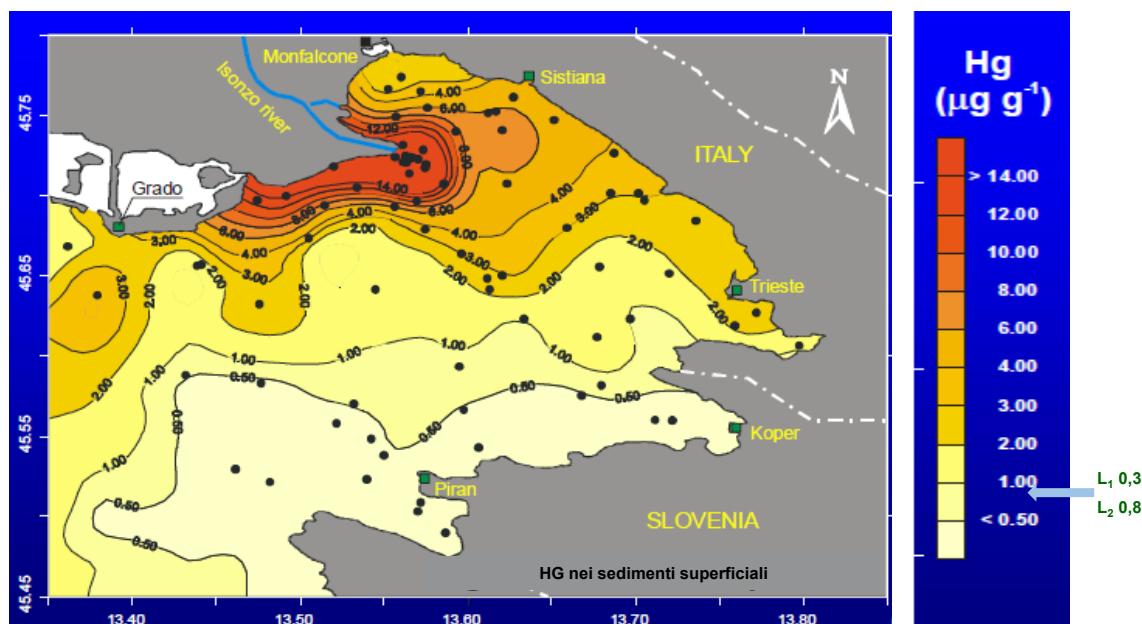


Figura 1. Distribuzione areale delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti del Golfo di Trieste. I valori chimici di riferimento nazionali del metallo (L1 e L2), previsti dal DM 173/2016 sono stati riportati sulla legenda dei colori a destra.

(Fonte: per gentile concessione di Covelli S.)

Nella legenda della Figura 1 sono stati riportati, lungo la scala graduata delle concentrazioni, i valori chimici di riferimento nazionali (L1 e L2) per il parametro mercurio, pari a 0,3 e 0,8 µg/g, fissati dal DM 173/2016 al fine di evidenziare come l'intero areale marino-costiero regionale abbia delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti uniformemente superiori al valore di L1 nazionale.

Va quindi evidenziato che malgrado la chiusura dell'attività mineraria di sia avvenuta 25 anni fa (1996) i tenori di mercurio all'interno dell'ecosistema del Golfo di Trieste non sono diminuiti nel tempo. In questo senso, l'intero Golfo di Trieste può essere considerato una "provincia" geochimica a sé, nel contesto del Mar Adriatico, per quanto concerne la presenza "storica" del mercurio nei sedimenti marini costieri.

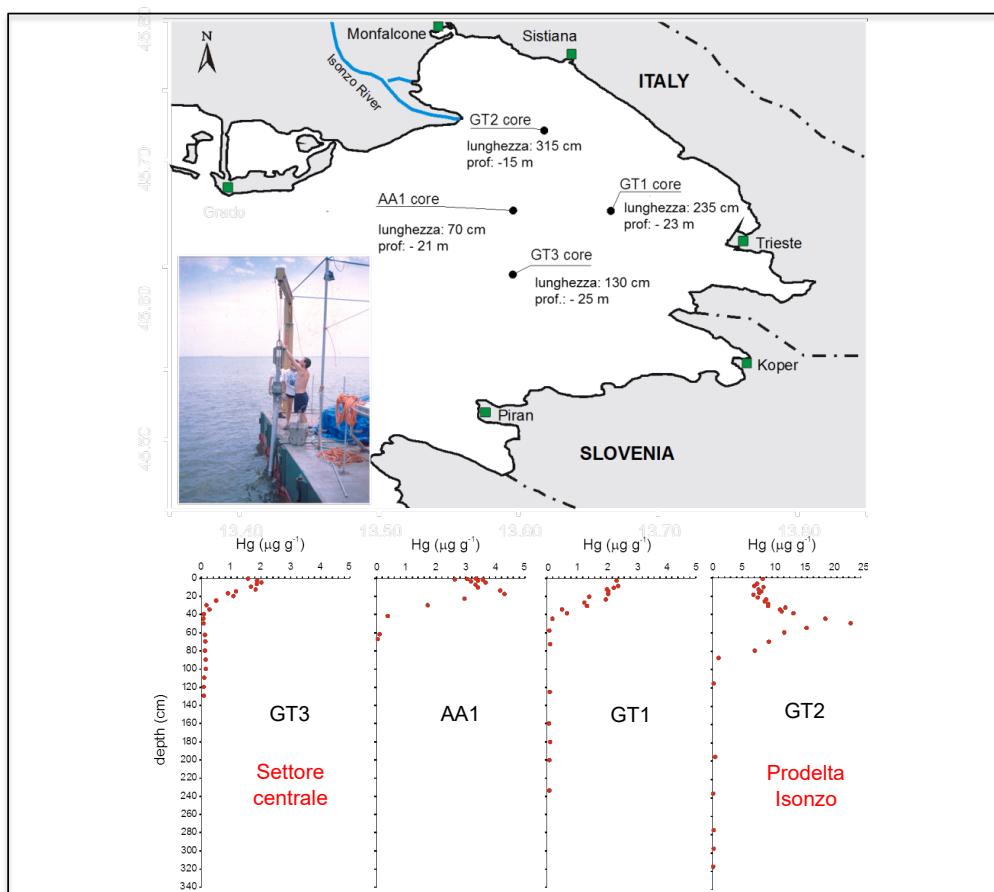


Figura 2. Profili delle concentrazioni di mercurio (Hg) in alcune carote di sedimento raccolte nel Golfo di Trieste. È evidente l'incremento esponenziale del metallo nella porzione sommitale delle carote per effetto dei contributi provenienti dalla miniera di Idria (Slovenia) attraverso gli apporti isontini. (Fonte: per gentile concessione di Covelli S.)

Il valore di concentrazione del Hg pari a $0,13 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ rappresenta il valore pre-minerario per l'area marina del Golfo di Trieste, calcolato dai livelli profondi di alcune carote di sedimento corrispondenti alla deposizione del materiale sedimentario in un'epoca antecedente all'incremento "esponenziale" dell'attività estrattiva nella miniera di Idria cioè a partire dal 1800 circa (Covelli *et al.*, 2006).

Gli stessi autori hanno evidenziato che, nei sedimenti marini in prossimità della foce dell’Isonzo, il Hg si è accumulato fino a circa un metro di profondità con spessori che via via si riducono fino a 20-40 cm procedendo verso il largo, nell’area centrale del Golfo (Figura 2).

Sulla base dei profili di concentrazione di Hg in queste carote (riportate in Figura 2), è stata stimata una quantità di metallo “sepolto” nei sedimenti dell’area interessata dai carotaggi pari a non meno di 900 tonnellate. A queste si aggiunge la stima di Žibret & Gosar (2006) per i sedimenti dei terrazzi alluvionali dell’affluente dell’Isonzo, l’Idrijca, che ammonta a 2029 tonnellate a cui si affianca la stima del dott. Dusan Žagar, dell’Università di Ljubljana, che valuta in non meno di 12.000 le tonnellate del metallo ancora presenti nel bacino idrografico dell’Isonzo a valle della confluenza con l’Idrijca (Žagar *et al.*, 2006). Tutto questo sedimento con presenza di mercurio potrà, in futuro, essere interessato da fenomeni erosivi e trasportato dalla corrente fluviale a mare.

Pertanto, non è possibile prevedere l’arrestarsi degli apporti di materiale arricchiti da Hg che continueranno ancora per molti decenni. Approfondendo l’analisi delle forme con cui si presenta il metallo nell’ambiente costiero, le analisi speciativa sul Hg eseguite da Biester *et al.* (2000) applicando la tecnica pirolitica, hanno evidenziato che il metallo associato alle particelle di sedimento è prevalentemente in forma detritica (cinabro o solfuro di Hg, HgS) in prossimità della foce fluviale isontina e nei lidi costieri a essa adiacenti, forma che lo rende meno accessibile da parte della componente batterica (solfato-riduttori) per la sua trasformazione nel suo composto organico più tossico, il metilmercurio, e perciò meno incline a essere accumulato nella catena trofica. Al contrario, nell’area più centrale del Golfo di Trieste prevalgono le associazioni con le particelle più fini come ad esempio le argille, i colloidì e la sostanza organica (Covelli *et al.*, 2001).

Ulteriori approfondimenti (Emili *et. al.*, 2014) hanno evidenziato inoltre che la mobilità del mercurio all’interfaccia sedimento-acqua è influenzata in maniera significativa dalle condizioni redox dell’ambiente. Le oscillazioni del potenziale redox del fondale, in cui si alternano condizioni ipossiche e anossiche, influenzano il comportamento biogeochimico del mercurio.

Esperimenti di incubazione in laboratorio condotti con sedimenti altamente contaminati ($13 \mu\text{g g}^{-1}$) del Golfo di Trieste hanno evidenziato all’interfaccia sedimento-acqua in condizioni anossiche, un flusso sia di Hg che di MeHg dai sedimenti nella colonna d’acqua, mentre il ristabilirsi di condizioni di ossigenazione porta a un rapido calo delle concentrazioni di MeHg e Hg, dovuto probabilmente a precipitazione del metallo con composti ossidati di Fe e Mn. Pertanto, se durante gli eventi anossici, i sedimenti del Golfo di Trieste possono essere considerati un’importante fonte di specie di Hg disiolto per la colonna d’acqua, d’altra parte la riossigenazione del substrato mitiga il rilascio di Hg e MeHg dal sedimento, agendo così come una “difesa” naturale dalla possibile interazione tra il metallo e gli organismi acquatici.

Gestione dei sedimenti arricchiti di mercurio

Tenendo in considerazione i profili di concentrazione del mercurio nelle carote del Golfo di Trieste (vedi Figura 2) e gli spessori di sedimento interessato dalla presenza del metallo (da 90 cm a 20 cm) è possibile stimare grossolanamente, per difetto, i volumi di sedimento ipoteticamente da dragare per ricondurre le concentrazioni del metallo ai valori pre-minerari. Considerando il solo settore italiano delle acque del Golfo, tralasciando quelle slovene, e arrivando fino alla bocca lagunare di Porto Buso, parliamo di 450 km^2 di superficie di fondale, con uno spessore medio di sedimenti arricchiti di Hg pari a 35 cm porta, sempre per difetto, a un volume di circa $160.000.000$ (160 milioni) di m^3 di sedimento con presenza di mercurio da movimentare. Si stima quindi che un volume di sedimenti arricchiti da mercurio pari a circa $4.500.000 \text{ m}^3$ (4,5 milioni di m^3) verrebbe mobilitato nel Golfo di Trieste a seguito di una

risospensione naturale ipotizzata per il solo primo centimetro dei 450 km² di superficie di fondale (dal Golfo di Trieste fino alla bocca lagunare di Porto Buso). Seguendo il panorama nazionale e internazionale in tema di gestione dei sedimenti, la Regione FVG si è sempre orientata a considerare tali materiali come una risorsa cercando modalità gestionali più sostenibili, anche dal punto di vista economico, evitando nel contempo che il sedimento possa diventare un rifiuto. In quest'ottica, sono stati gestiti, negli anni, gli interventi di spostamento dei sedimenti. I quantitativi movimentati, rispettivamente, nella Laguna di Marano e Grado sono riportati in Tabella 1 (77.400 m³ medi/anno) mentre quelli immersi a mare sono riportati in Figura 3 (28.800 m³ medi/anno).

Tabella 1. Storico dei volumi dragati e gestiti all'interno della Laguna di Marano e Grado.
(Fonte: Studio di assetto morfologico ambientale della Laguna di Marano e Grado, 2018)

Anno/Canale	2008	2009	2010	2011	2013	2014	2015	2017 (previsti)
Cialisia	12000					51000		10000
Coron	40000		7200		37000		122000	
Pantani	73000						70000	65000
Marano			1500	800		18000	70000	
Barbana		1800			3000	5000	20000	5000
Tajada								7000

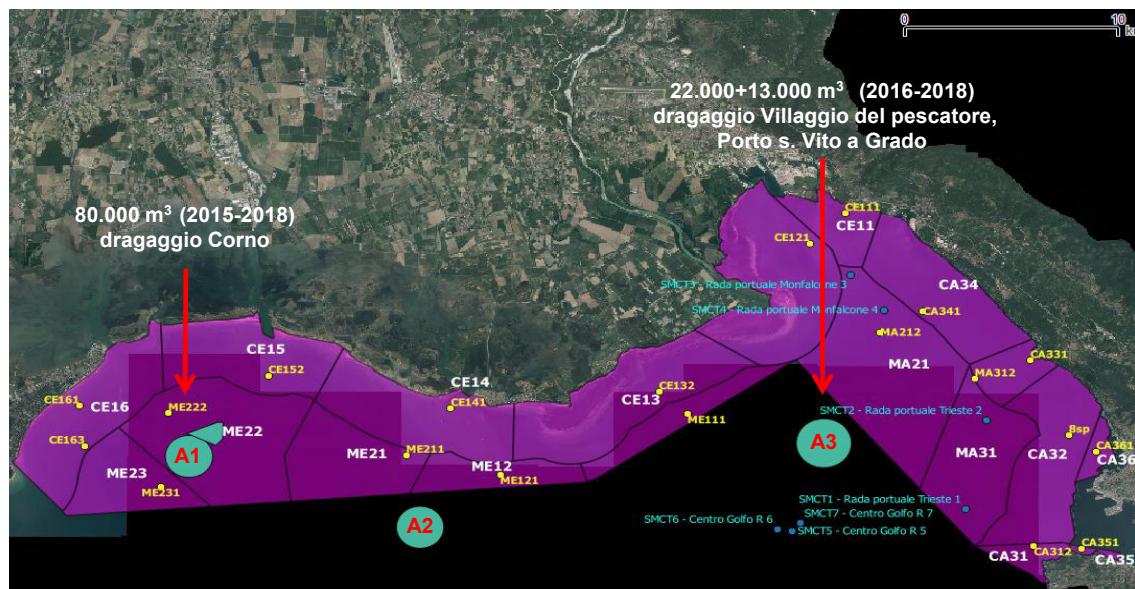


Figura 3. Rappresentazione dei corpi idrici marino costieri del FVG (Direttiva 2000/60) e delle 3 aree a mare (A1, A2 e A3) di immersione dei sedimenti (Decreto 45/98 Capitaneria di Porto di Monfalcone) (in bianco i dragaggi che dal 2015 al 2018 hanno avuto come destino l'immersione a mare dei sedimenti (nelle aree A1 e A3). (Fonte: per gentile concessione dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente, ARPA-FVG)

Dai quantitativi movimentati, quindi, si evidenzia che l'immersione a mare nella Regione FVG è da sempre stata utilizzata come ultima opzione gestionale dei materiali dragati, in quanto il loro riutilizzo è sempre stato il primo presupposto adottato.

Come riportato in Figura 4, risulta evidente che i quantitativi di sedimenti movimentati negli ultimi anni dalla Regione FVG sono infinitesimi rispetto al totale di sedimenti arricchiti in mercurio, come sopra stimati per l'areale costiero friulano. Infine se consideriamo che 28,800 m³/anno sono stati immersi a mare negli ultimi 4 anni significa che in totale è stato portato a mare una quantità pari a 0,00072% rispetto al totale, stimato per difetto, di sedimenti arricchiti di mercurio.

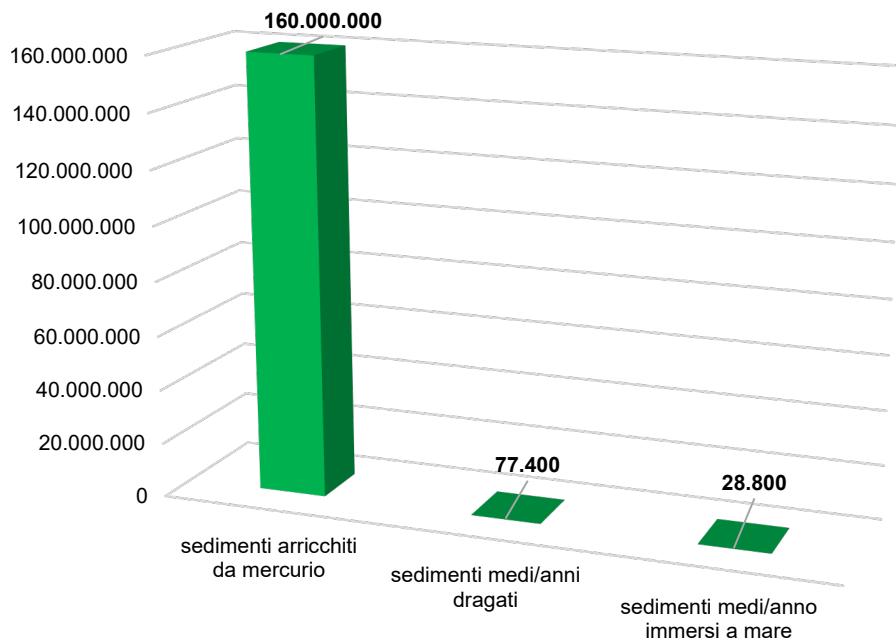


Figura 4. Quantità (m³) di sedimenti costieri arricchiti in mercurio (stimati per un areale di 450 km² e profondità di 35 cm), dei sedimenti medi/annui movimentati 2008-2017 in laguna di Marano e Grado e dei sedimenti medi/annui immersi 2015-2018 a mare.
(Fonte: per gentile concessione di ARPA-FVG)

Bibliografia

- Biester H, Gosar M, Covelli S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia *Environ Sci Technol* 2000;34:3330-6.
- Covelli S, Faganelli J, Horvat M, Brambati A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry* 2001;16:541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganelli J, Ogrinc N. Anthropogenic markers in the holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 2006;230:29-51.
- Covelli S, Piani R, Acquavita A, Predonzani S, Faganelli J. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin* 2007;55:436-50.
- Emili A, Carrasco L, Acquavita A, Covelli S. A laboratory-incubated redox oscillation experiment to investigate Hg fluxes from highly contaminated coastal marine sediments (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Environ Sci Pollut Res* 2014;21:4124-33.

Kockman D, Horvat M, Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring* 2004;6:696-703.

MATTM-Regioni (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare-Regioni). *Linee guida per la difesa della costa dai fenomeni di erosione e dagli effetti dei cambiamenti climatici*. Versione 2018 – Documento elaborato dal Tavolo Nazionale sull'Erosione Costiera MATTM-Regioni con il coordinamento tecnico di ISPRA. Roma: MATTM-Regioni; 2018.

MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto 173 del 15 luglio 2016. Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* 208 del 6 settembre 2016 - Suppl. Ordinario 40.

Žagar D, Knap A, Warwick JJ, Rajar R, Horvat M, Cetina M. Modelling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soca River system. *Science of the Total Environment* 2006;368:149-63.

Žibret G, Gosar M. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca River alluvial plain sediments. *Science of the Total Environment* 2006;368:291-97.

Živković I, Kotnik J, Šolic M, Horvat M. The abundance, distribution and speciation of mercury in waters and sediments of the Adriatic Sea: a review. *Acta Adriatica* 2017;58(1):165-86.

MAGNITUDO DEGLI EVENTI CHE MOBILITANO IL FONDALE NELLA REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA

Anna Lutman (a), Enrico Bressan (a), Francesca Delli Quadri (a), Katia Crovatto (b)

(a) Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Palmanova (Ud)

(b) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,

Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

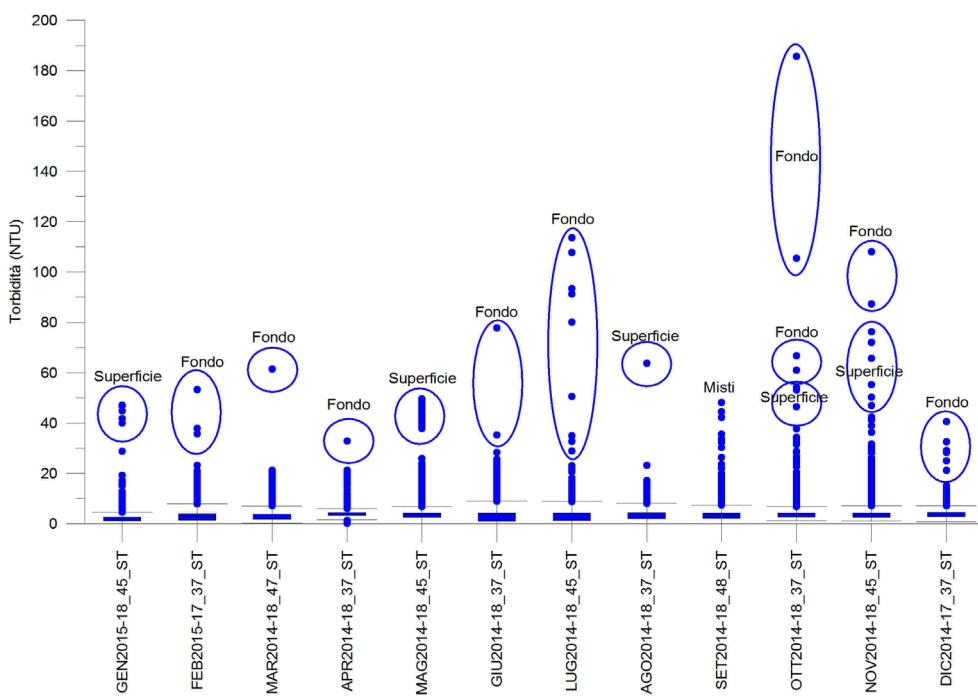
Il materiale trasportato dalle foci fluviali viene movimentato nelle aree costiere a opera del moto ondoso e delle correnti litoranee: l'azione delle onde generate dal vento e le escursioni della marea sono, assieme alle correnti, le forzanti principali che regolano i processi morfodinamici che interessano i litorali. Per quanto concerne le dinamiche dovute alla marea, il livello del mare, l'altezza e il periodo delle onde, le correnti, la pressione atmosferica, il vento, la temperatura sono i parametri di base per la caratterizzazione dei regimi mareali e ondosi dei mari italiani e della dinamica marina lungo le coste. Nel mar Mediterraneo l'ampiezza massima delle maree è mediamente 45 cm, a differenza dei paesi nel nord Europa dove può superare i 10 metri, e le oscillazioni di marea sono di tipo semidiurno misto, con due massimi e due minimi durante la giornata, che si susseguono con valori diversi nel corso del mese con maree minori e maggiori.

Relativamente ai bacini che bagnano le coste italiane, le maree hanno una periodicità media di 6 ore fra una bassa e un'alta marea e le escursioni sono abbastanza limitate, comprese mediamente tra i 30-70 cm. Nell'alto Adriatico invece le ampiezze di marea possono superare anche il metro e, in particolari condizioni astronomiche e meteorologiche, quali forte vento di scirocco, si possono avere innalzamenti eccezionali del livello del mare che in taluni casi, possono andare ben oltre le ordinarie condizioni di alta marea dando luogo ad allagamenti dei centri abitati lagunari e costieri e aggravando il rischio di erosione dei litorali in concomitanza con le mareggiate più intense (ISPRA, 2012). Il valore di tali temporanei rialzi del livello del mare dipende dall'entità delle forzanti meteorologiche, quali la rapidità con cui si abbassa la pressione atmosferica nell'Alto Adriatico, l'evoluzione del gradiente barico tra il nord e il sud dello stesso Adriatico, l'intensità e la durata del vento di Scirocco. L'analisi di tali fenomeni viene di norma condotta decomponendo la marea reale in due contributi, quello di natura astronomica (tide) e quello di natura meteorologica (sovralzo o residuale). Al cessare dell'effetto delle forzanti, la marea meteorologica lascia il posto a una componente periodica smorzata, associabile al fenomeno della sessa che oscilla tra lo stretto di Otranto e il Golfo di Venezia con periodicità di circa 22 ore e con una ampiezza che nel giro di pochi giorni si riduce progressivamente fino ad annullarsi per l'effetto di azioni dissipative (ISPRA, 2022). La circolazione litoranea, che avviene in direzione ortogonale e parallela alla costa, riveste un ruolo di fondamentale importanza nei fenomeni di trasporto solido costiero, il quale può essere scomposto in due componenti di moto: il trasporto solido trasversale, che avviene in direzione perpendicolare alla linea di battigia (*cross-shore*) dovuto principalmente alle correnti di ritorno e alle asimmetrie del campo di moto ondoso; il trasporto solido longitudinale, in direzione parallela alla linea di battigia (*long-shore*), prodotto dalla corrente litoranea. Il trasporto solido *long-shore* influenza sull'evoluzione a lungo termine della morfologia costiera mentre quello *cross-shore* è la principale causa dei fenomeni evolutivi a breve termine dovuti a condizioni di mareggiata. Il trasporto solido trasversale è dunque promotore del rimodellamento del profilo della sezione; il trasporto solido longitudinale invece determina la sottrazione di sabbia allontanandola dalla sezione secondo la direzione definita dalle onde.

Nell'area compresa tra la linea di frangimento dell'onda più alta e la linea del litorale avviene la maggior parte del trasporto solido: la parte più fine del materiale posto in movimento viene trasportata per sospensione, la frazione più grossa viene spostata per rotolamento sul fondo secondo la direzione dell'onda verso riva. I principali input sedimentari nell'area costiera del FVG sono dati dal fiume Isonzo e dal fiume Tagliamento; per quanto concerne il delta tilaventino, la dispersione dei contributi terrigeni fluviali è disposta simmetricamente alla foce, con una maggiore tendenza verso Ovest; il sedimento trasportato alla foce del fiume Isonzo viene disperso in senso longitudinale verso occidente, a seguito del prevalente sistema di circolazione antioraria delle correnti.

Dati di torbidità misurati nel Golfo di Trieste

Considerando i dati di monitoraggio del Golfo di Trieste, le concentrazioni di solidi sospesi e i livelli di torbidità delle acque costiere sono estremamente variabili, soprattutto in ragione di eventi meteorologici specifici. Di norma, e in condizioni non perturbate, i livelli sono piuttosto bassi, con valori nella media inferiori a 10 NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*). Tuttavia le perturbazioni ondose producono risospensioni rilevanti nei bassi fondali e le onde lunghe sono in grado di rimaneggiare fondali anche con profondità elevate. In secondo luogo, i periodi di elevata piovosità sono responsabili di onde di piena che si riversano a mare da parte dei maggiori tributari, nella fattispecie il fiume Isonzo, causando valori di torbidità che superano anche più di 10 volte i valori medi. Si riportano, in Figura 1, dati di torbidità aggregati derivanti dalle campagne di misura effettuate dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) FVG, con sensore ottico associato a una sonda multiparametrica, durante i monitoraggi istituzionali a frequenza mensile dal 2014 al 2018 su un numero di stazioni di campionamento, compreso tra 37 e 48, distribuite tra l'area costiera e il centro del bacino di Trieste.



**Figura 1. Valori statistici medi, mediani, minimi e massimi della torbidità (NTU) nello stato superficiale del Golfo di Trieste rilevati da ARPA-FVG tra marzo 2014 e febbraio 2018.
(Fonte: per gentile concessione di ARPA-FVG, 2018)**

In generale, nell'arco di un anno, si rileva un aumento naturale del parametro torbidità tra maggio-giugno e ottobre-novembre in cui sono più marcati gli apporti fluviali e le fioriture planctoniche (Tabella 1). Inoltre, anche i fenomeni di sedimentazione della sostanza organica giocano un ruolo significativo nella variazione stagionale della torbidità.

Tabella 1. Dati di torbidità

Periodo	Media (NTU)	Mediana (NTU)	Minimo (NTU)	Massimo (NTU)
Gen 2015-18_45_ST	2,57	1,84	0,10	47,19
Feb 2015-17_37-ST	3,33	3,71	0,31	17,17
Mar 2014-18_47_ST	3,43	2,41	0,21	19,23
Apr 2014-18_37_ST	4,02	3,97	0,22	21,18
Mag 2014-18_45_ST	3,72	3,63	0,02	25,86
Giu 2014-18_37_ST	3,43	3,36	0,06	25,62
Lug 2014-18_45_ST	2,97	1,94	0,19	18,09
Ago 2014-18_37_ST	3,82	3,87	0,11	17,14
Set 2014-18_48_ST	3,67	3,23	0,92	22,06
Ott 2014-18_37_ST	4,39	3,63	1,36	54,29
Nov 2014-18_45_ST	4,59	3,79	1,55	72,02
Dic 2014-17_37_ST	4,02	4,04	0,86	13,20

Nelle Figure 2, 3, 4 e 5 vengono illustrate alcune elaborazioni eseguite sui dati di torbidità, misurati dal 2015 al 2020, espressi in FTU (*Formazin Turbidity Unit*) (APAT, 2003). Nell'elaborazione spaziale i dati rappresentati sono compresi tra 0 e >10 FTU, al fine di agevolarne la rappresentazione.

Per quanto riguarda lo strato più superficiale (0,25-1,5 m) nel periodo invernale si evidenzia una distribuzione dei valori di torbidità più elevati nell'area costiera e in prossimità della foce del fiume Isonzo; nel periodo autunnale la distribuzione è molto caotica, forse per la presenza di lenti d'acqua a bassa salinità e relativa più elevata torbidità di provenienza fluviale trasportate nello strato superficiale dai venti e correnti marine.

Per quanto concerne lo strato di fondo (spessore 1 m), nel periodo invernale le massime torbidità si osservano lungo la costa occidentale e in centro bacino, dove sono presenti i processi di sedimentazione delle sostanza organica e l'advezione di acque meridionali che potrebbero risospendere il sedimento; nel periodo primaverile le massime torbidità si osservano lungo la costa occidentale e l'area costiera centrale del bacino e sono probabilmente da associare e risospensione del sedimento marino per correnti di *upwelling*.

Nel periodo estivo le massime torbidità si osservano in centro bacino dove sono preponderanti i processi di sedimentazione della sostanza organica.

Si riportano a seguire anche i dati di torbidità registrati in associazione con i dati di salinità, per lo strato superficiale e di fondo nelle diverse stagioni nel periodo 2015-2020.

Per lo strato superficiale, nel periodo invernale valori superiori a 40 FTU si riscontrano delle stazioni site nella Baia di Panzano, foce Isonzo e Bocca lagunare di Porto Buso in corrispondenza a basse salinità. In periodo autunnale i valori superiori a 30 FTU si riscontrano in prossimità della foce isontina, al largo di Grado e in prossimità delle bocche lagunari soprattutto quella di Porto Buso. Per lo strato di fondo, nel periodo invernale valori superiori a 20 FTU si riscontrano in due aree: quella costiera tra Grado e Lignano e quella di centro golfo a maggiore batimetria e prossima alla condotta sottomarina delle acque reflue di Trieste.

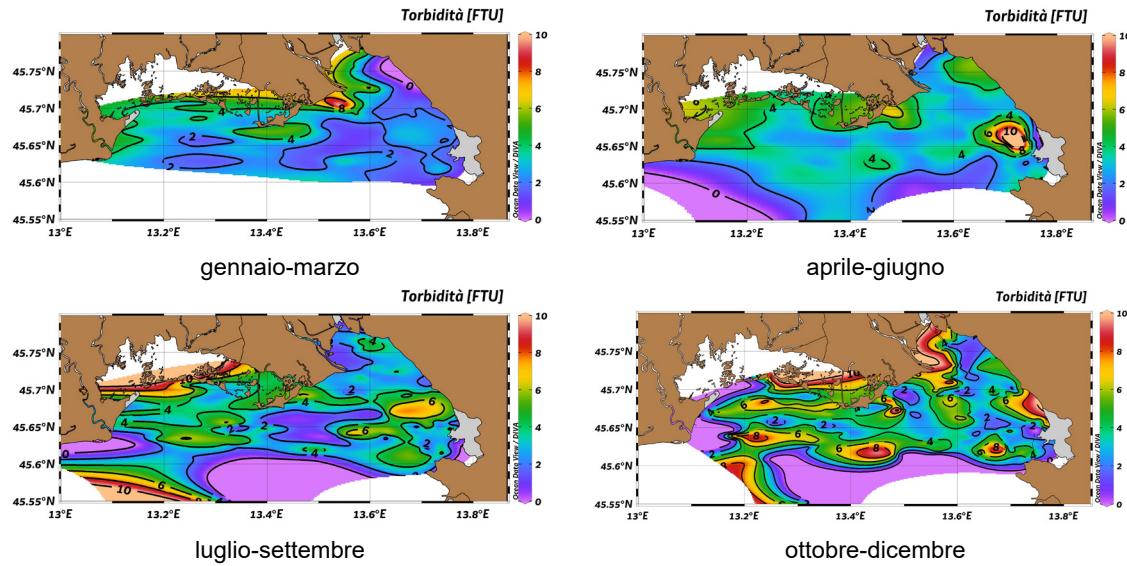


Figura 2. Torbidità media 2015-2020 nello strato superficiale tra 0 e >10 FTU.
(Fonte: elaborazioni ARPA FVG, 2021)

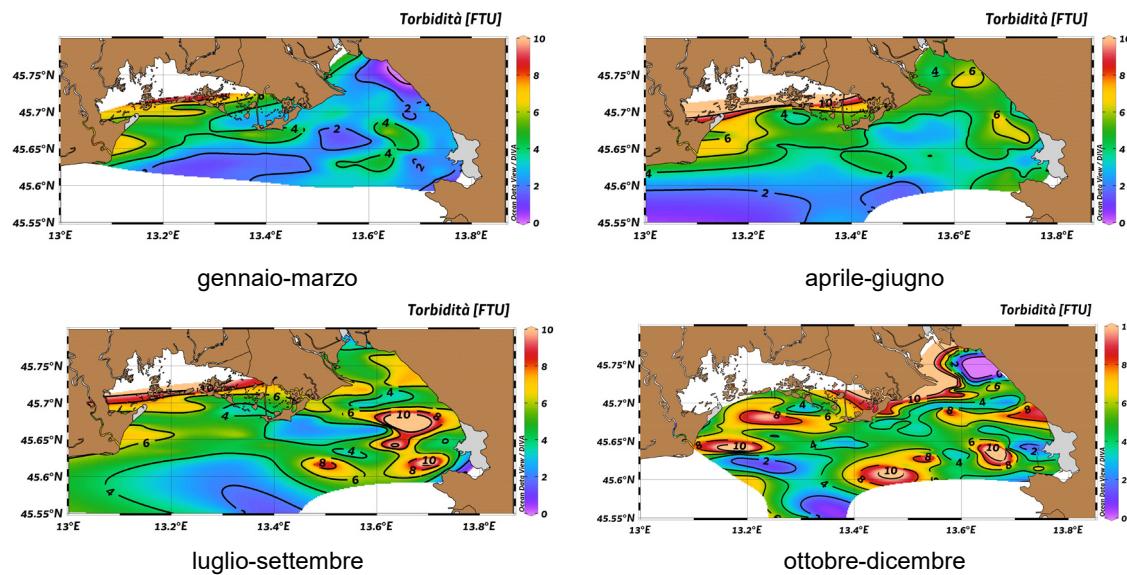
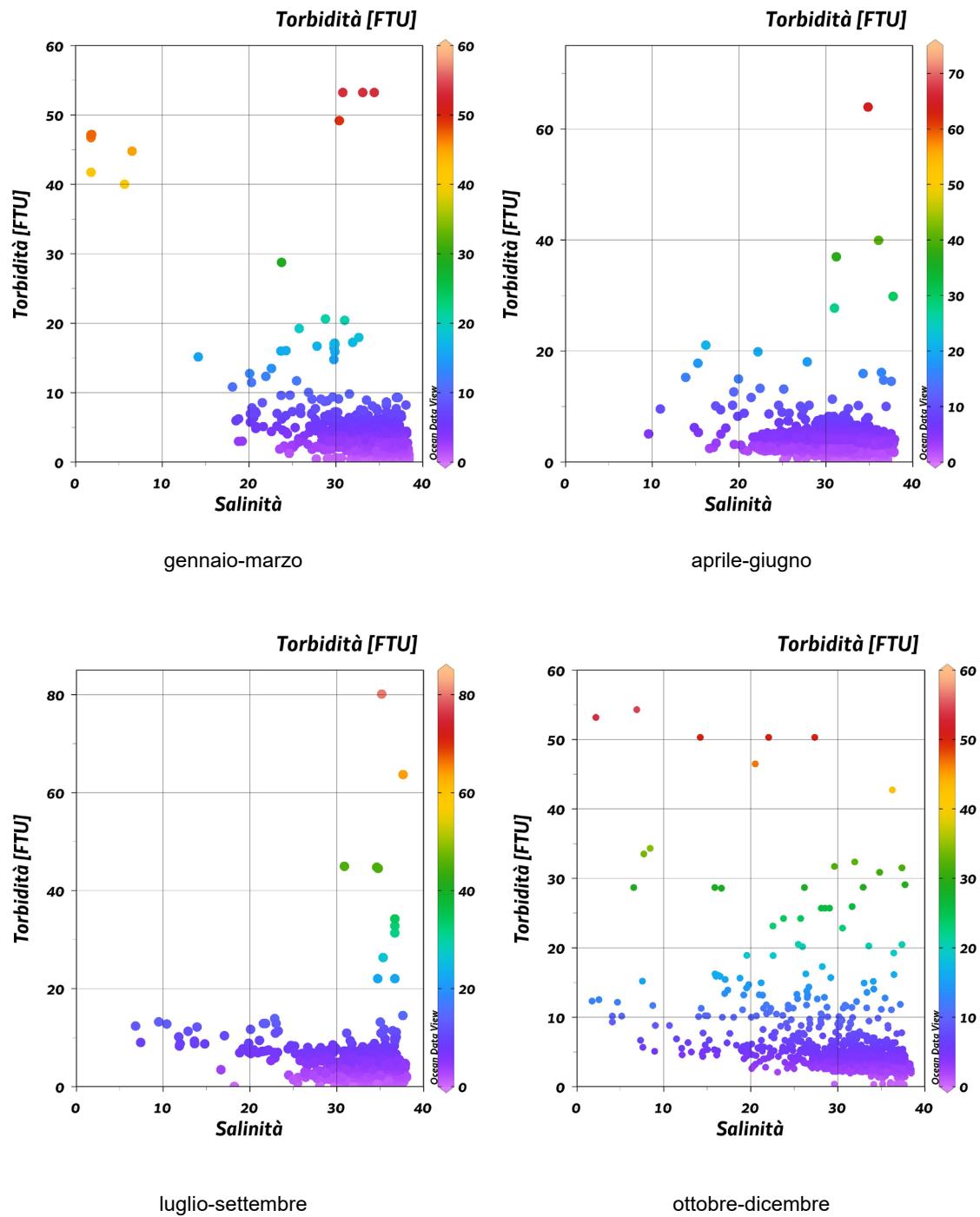


Figura 3. Torbidità media 2015-2020 nello strato di fondo tra 0 e >10 FTU.
(Fonte: elaborazioni ARPA-FVG, 2021)



**Figura 4. Salinità-torbidezza media 2015-2020 nello strato superficiale.
(Fonte: elaborazioni ARPA-FVG, 2021)**

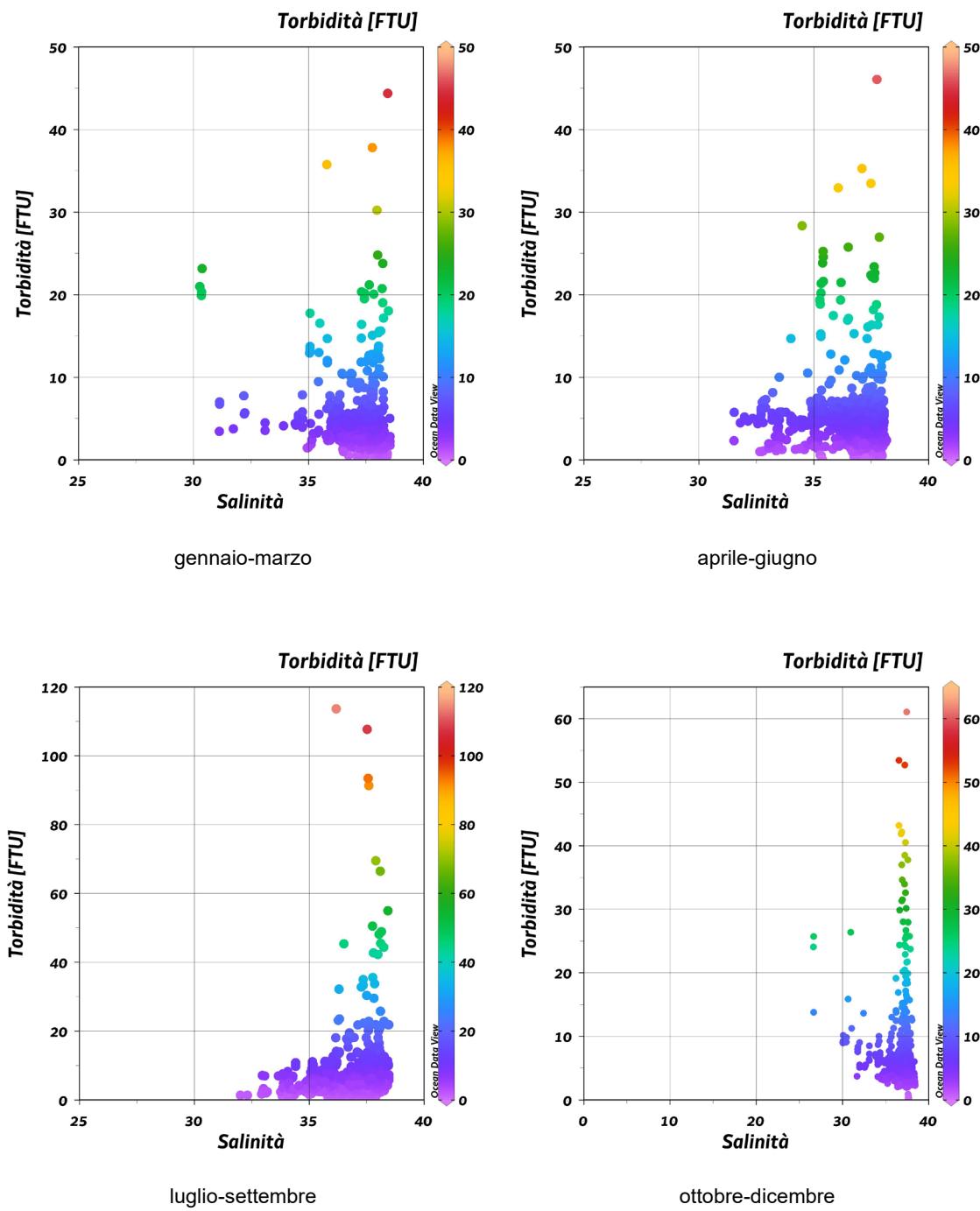


Figura 5. Salinità-torbidità media 2015-2020 nello strato di fondo.
(Fonte: elaborazioni ARPA-FVG, 2021)

Nel periodo estivo valori elevati superiori a 80 FTU si riscontrano delle stazioni site in prossimità della foce del fiume Isonzo e in centro bacino dove sono preponderanti i processi di sedimentazione della sostanza organica.

È interessante affiancare a questo dato naturale un dato antropico ovvero la variazione di torbidità misurata in uno dei cantieri più importanti a livello nazionale, localizzato in un'area di estremo pregio come la Laguna di Venezia: il monitoraggio ambientale dei cantieri del Modulo Sperimentale elettromeccanico, MOSE (“Monitoraggio ambientale dei cantieri del MOSE – Acqua: sedimenti, torbidità, morfodinamica”) (<http://www.monitoraggio.corila.it/>).

In questo lavoro è stato seguito l'andamento dei valori di torbidità annuali in 8 stazioni fisse e per 9 anni di misura per un totale di 1.508.300 dati rilevati. L'obiettivo era quello di individuare dei livelli di allarme per l'ambiente acquatico.

È stato concluso che “nel corso del primo anno di monitoraggio le elaborazioni statistiche effettuate su dati di torbidità, misurati sia in stazioni fisse alle bocche di porto sia durante numerose campagne da imbarcazione, hanno consentito di studiare l'andamento delle concentrazioni del particellato in sospensione in condizioni naturali e in presenza di perturbazioni”.

Sulla base di considerazioni legate all'andamento dei valori naturali, agli effetti sull'ecosistema del carico in sospensione e alle modalità di dispersione del plume di materiale risospeso dalle lavorazioni si è quindi stabilito un valore limite di sicurezza (valore di soglia) della concentrazione del materiale sospeso pari a 30 mg/L ovvero a 30 NTU.

Questo valore può essere superato solo all'interno di una zona il più possibile ristretta intorno alla draga, definita Area di Impatto Totale (AIT) non superiore a 50.000 m². Rispettando il limite di 30 mg/L all'esterno dell'AIT si ha ragionevole certezza che l'impatto della risospensione dei sedimenti sull'ambiente circostante sia minimo: tale valore è infatti confrontabile, per durata e intensità, con quello dovuto alla concentrazione che può essere raggiunta con accettabile frequenza nel corso di eventi naturali (temporali, mareggiate e correnti di marea) e lo si può considerare di intensità moderata.

Si tratta in pratica di ammettere valori di torbidità che determinano una modificazione tollerabile rispetto alla situazione indisturbata dell'ecosistema.

Concludendo, i numerosi dati (raccolti durante questo monitoraggio) hanno dimostrato che gli eventi di superamenti di torbidità (soglia 30 mg/L o 30 NTU) riconducibili alle fasi di dragaggio sono percentualmente irrisoni rispetto a eventi generici non attribuibili ai dragaggi, come riportato nella Tabella 2 pubblicata nel medesimo lavoro.

Tabella 2. Numero di eventi nel corso dei quali, nel periodo giugno-dicembre 2006, si è superato il valore soglia in concomitanza con i lavori della draga Astra presso la bocca di Lido, in un numero totale di 5136 ore

Numero eventi e stazioni	LMR-2	LMR	LSA
Numero di dati validati	16070	16470	14484
Numero di eventi con C>30 mg/L	23	17	119
Numero di eventi in cui non si hanno informazioni sulla draga	2	0	23
Numero di eventi certamente non attribuibili alla draga	21	15	85
Numero di eventi possibilmente attribuibili alla draga	0	2	11

Fonte: http://www.monitoraggio.corila.it/Docs/Monitoraggio_acqua.pdf

Eventi di risospensione del fondale da parte di onde lunghe (mareggiata di Scirocco)

Si riportano, a titolo di esempio di eventi meteorologici particolari, i dati raccolti dall'Università di Trieste – Dipartimento di Matematica e Geoscienze – effettuate nel corso di alcuni monitoraggi sulla Baia di Panzano (punti P1 e P2 in Figura 6) eseguiti nel 2016 e nel 2018.

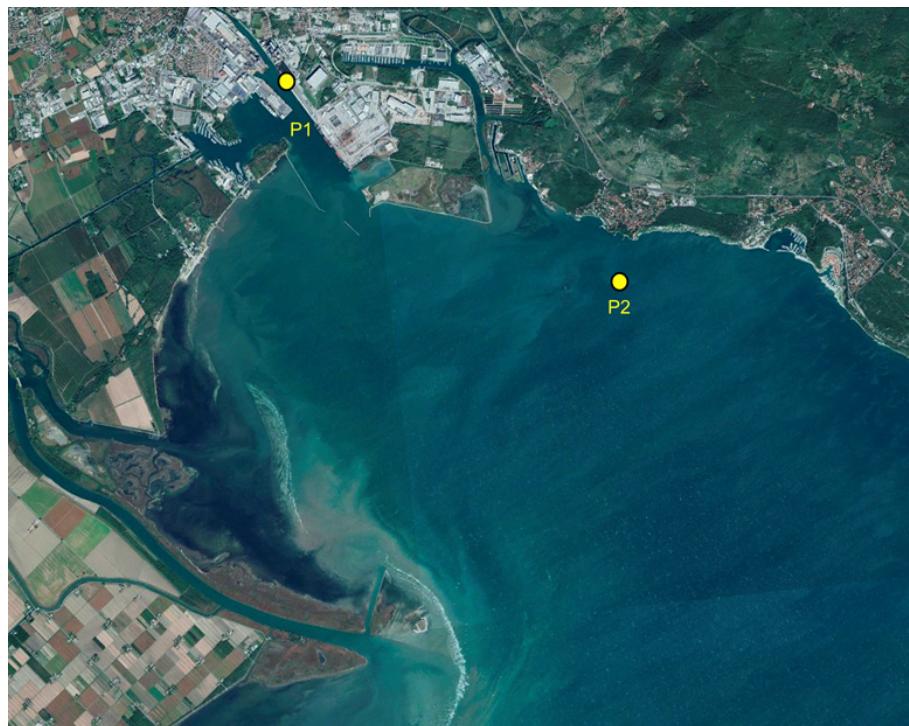


Figura 6. Ubicazione dei punti di misura di torbidità (P1 e P2 in giallo) riportati come esempi di eventi meteorologici. (Fonte: Copyright 2018, Google Earth)

Nelle giornate del 5 e 6 marzo 2016 è avvenuta una mareggiata di Scirocco che ha investito il Golfo di Trieste con onde di H massima di 3 m, misurata presso la boa fissa Paloma in carico all'Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale (OGS) e monitorata da ARPA.

Nello stesso periodo, presso il punto P2, posizionato per un monitoraggio interno all'area marina in concessione di mitilicoltura, sono stati registrati i valori di torbidità dell'acqua mediante sensore *Optical Backscatter Signal* (OBS) montato su un correntometro Aanderaa RCM9 posto a 60 cm dal fondo, a una profondità di circa 8 m. Come si può notare in Figura 7, i valori di torbidità hanno superato il limite strumentale di 100 NTU ($\approx 100 \text{ mg/L}$) e si sono mantenuti superiori ai 40 NTU per poco più di 9 ore.

Significativo il fatto che la perturbativa sopra descritta sia associata alla risospensione del fondale, a profondità notevolmente superiori a quelle tipiche di rimaneggiamento da parte del moto ondoso sottocostiero.

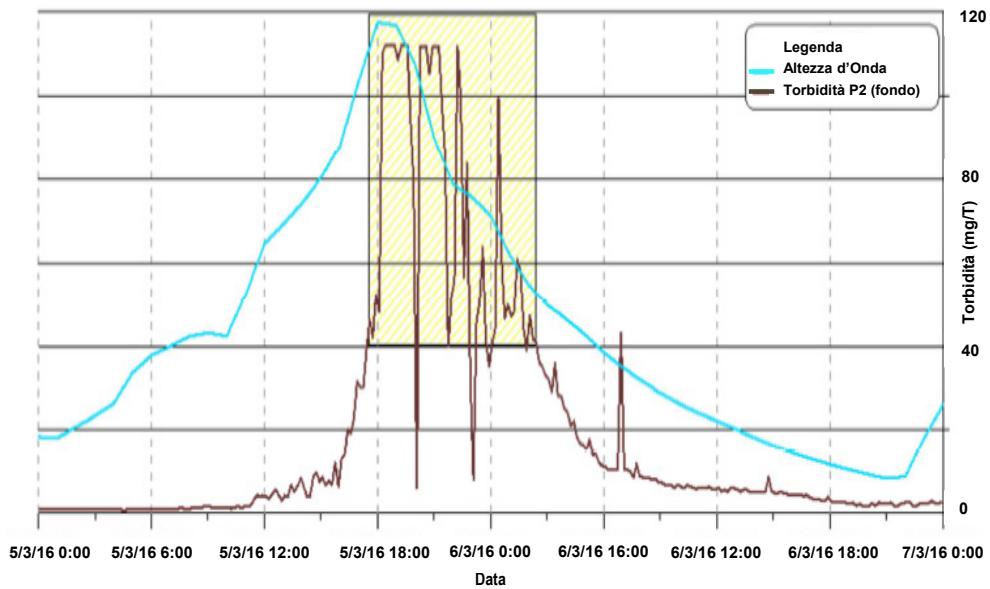


Figura 7. Record dei valori di torbidità al fondo (profondità 8 m) misurati nel punto P2 di Figura 6, in coincidenza con un evento di mareggiata di Scirocco (H picco onda=3 m registrato dalla boa Paloma). (Fonte: per gentile concessione dell'Università di Trieste, Dip. Matematica e Geoscienze)

Eventi di piena dell'Isonzo

Nelle giornate dal 27 al 30 ottobre, poi seguite dal 1-2 novembre 2018, si sono registrate piogge intense nell'area friulano-veneta, in occasione delle quali molte località montane sono state coinvolte da eventi di tracimazione fluviale e l'area costiera interessata da forte acqua alta.

L'evento di piena è rappresentato dall'immagine satellitare di Figura 8.

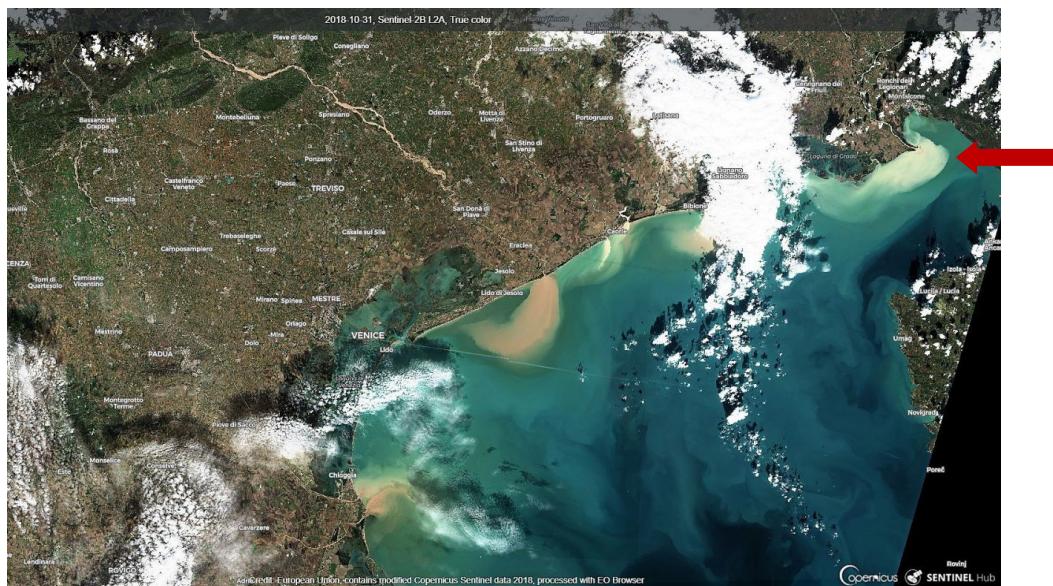


Figura 8. Notevole torbida fluviale dell'Isonzo a seguito delle prime giornate di intensa pioggia (27-30 ottobre 2018) evidenziata dal satellite “Sentinel 2” (Fonte: Copyright European Union, Copernicus Sentinel-2 imagery, 2018)

A titolo d'esempio, in relazione all'area di influenza del bacino idrografico del fiume Isonzo, sono riportate (Figura 9) le piogge registrate, in alcune località friulane, nel periodo in esame.

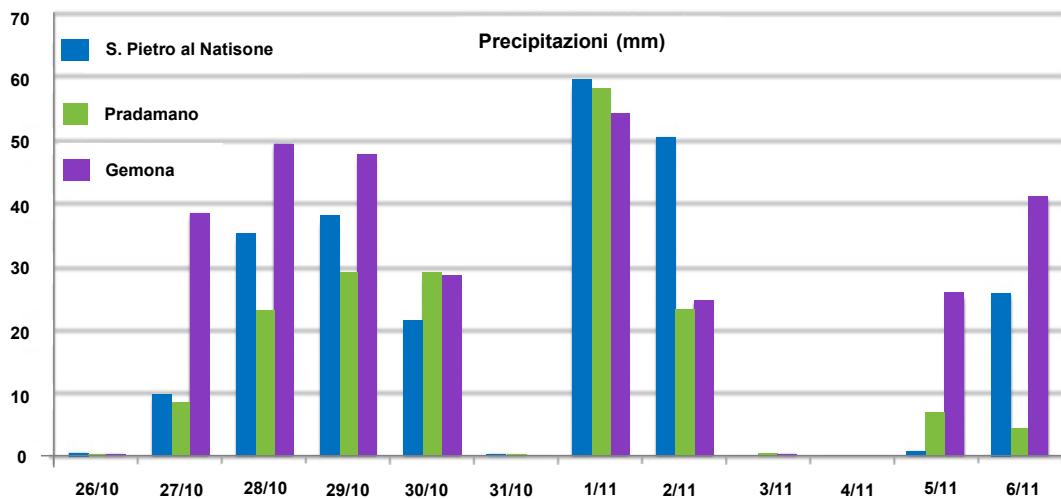


Figura 9. Andamento delle precipitazioni dal 27 ottobre al 2 novembre 2018 nell'area orientale friulana. (Fonte: per gentile concessione di ARPA-FVG e dell'Università di Trieste, Dipartimento di Matematica e Geoscienze)

Nelle giornate successive al 31 ottobre 2018 è stato posizionato un sensore di torbidità immediatamente a valle del Canale dei Dottori, all'interno del bacino portuale di Monfalcone.

Il sensore B&C-TU8325 ha registrato l'onda di piena limitatamente alla porzione dello scolmatore che lamina il fiume Isonzo, ma che è modulato dall'onda di marea che penetra nel porto.

In Figura 10 sono riportate le registrazioni della torbidità e del livello di marea nel punto P1 (vedi Figura 6) alla profondità di 2 m dalla superficie marina. Per confronto è riportata anche la registrazione della portata del fiume Isonzo registrata alla foce (stazione N048 Quarantia). I dati evidenziano che durante il riflusso, cioè quando cala la marea con direzione della corrente coincidente con quella fluviale proveniente dallo scolmatore, si accentua notevolmente l'effetto del carico sospeso di origine isontina, che si traduce in una proporzionalità inversa della torbidità rispetto al livello di marea. La serie qui rappresentata, mostra l'inizio di registrazione a valle delle giornate più piovose di ottobre, con valori di picco di quasi 50 NTU.

I valori di picco della torbidità si riducono progressivamente, man mano che le portate si attenuano, una volta esaurita l'onda di piena. Solo dal 4 novembre in poi, con un regime medio di portata (tra 100 e 200 mc/s), i valori appaiono modulati dal cuneo salino, legato all'oscillazione di marea.

Riassumendo, dopo due giorni di pioggia intensa (vedi Figura 9 alle date dell'1-2 novembre del 2018) la piena si manifesta con un ritardo di circa 24 ore, e raggiunge picchi di torbidità intorno ai 50 NTU. Al cessare delle precipitazioni la torbidità fluviale naturalmente si attenua in modo progressivo, mantenendosi tuttavia con valori superiori a 10 NTU per oltre 3 giorni dalla fine dell'evento (valore misurato il 6 novembre, vedi Figura 10).

La variazione di torbidità durante un evento di risospensione naturale, come descritto sopra, ritorna a valori naturali dopo oltre 3 giorni di tempo.

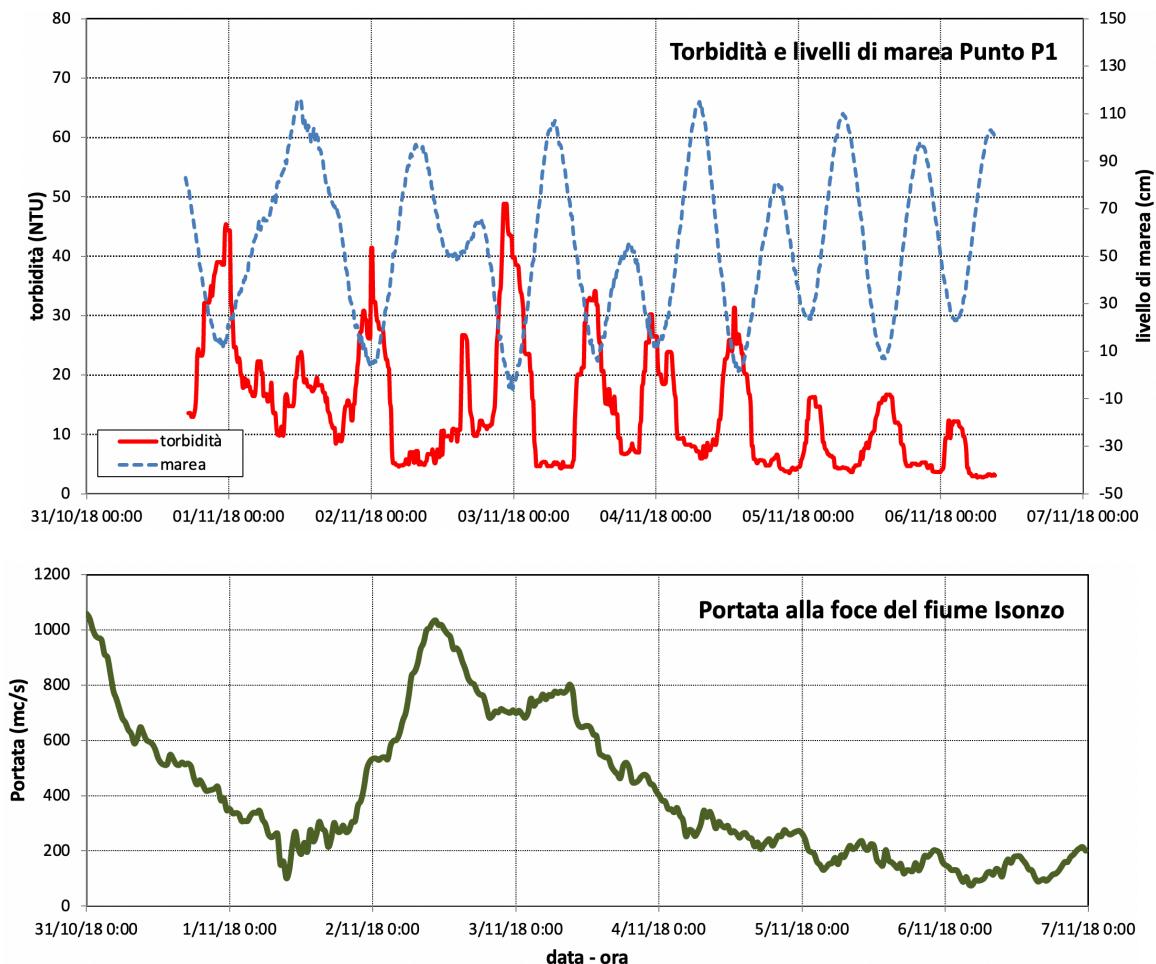


Figura 10. Variazione della torbidità e della marea (in alto) misurate nel punto P1 di Figura 6 alla profondità di 2 m dalla superficie marina. Dati di portata del fiume Isonzo (fonte: Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia) misurati alla foce. (Elaborazione dei dati dell'Università di Trieste, Dipartimento di Matematica e Geoscienze)

Pur considerando la rarità con la quale si verificano, gli eventi di piena fluviale dell'Isonzo danno un grande contributo nel trasporto di Hg sotto forma di particellato nel Golfo di Trieste (Covelli *et al.*, 2007).

Inoltre, il dilavamento dei sedimenti nel distretto minerario e la loro periodica risospensione introduce da 200 a 800 kg di Hg in un anno idrologico (Kocman *et al.*, 2004).

Alcuni ricercatori sloveni (Rajar *et al.*, 2000) hanno per primi sottolineato l'importanza degli eventi di piena del fiume Isonzo nell'apporto di elevate quantità di sedimento fluviale contaminato da mercurio.

Nell'evento di piena verificatosi fra il 6 e il 14 novembre 1997, per esempio, con picchi di portata liquida fra 1600 e 2300 m³/s, e un apporto stimato di 470 milioni di m³ d'acqua con una concentrazione di materiale in sospensione di 360 g/m³, la quantità di materiale che è arrivato nel Golfo è stata stimata pari a 180.000 tonnellate.

Gli stessi autori riportano una concentrazione di Hg pari a 49 µg g⁻¹ per il sedimento in sospensione trasportato durante l'evento di piena del 14/11/1997 che porterebbe a una stima grossolana di 8.000 kg di Hg riversati nel Golfo di Trieste alla foce del F. Isonzo.

Tale evento, tuttavia, viene considerato dagli stessi autori caratteristico di un periodo di ritorno di 5 anni e sarebbe nettamente superiore alla media annuale stimata di 1,780 kg (Rajar *et al.*, 2000).

Bibliografia

- APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici). Sezione 2000. Metodi ecotossicologici. Parametri fisici, chimici e chimico-fisici/Torbidità. In: APAT, CNR-IRSA (Ed.). *Metodi analitici per le acque*. Roma: APAT; 2003. (APAT Manuali e linee guida 29/2003).
- Covelli S, Faganelli 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* 2001;16:541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganelli J, Ogrinc N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 2006;230:29-51.
- Covelli S, Piani R, Acquavita A, Predonzani S, Faganelli J. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin* 2007;55:436-50.
- ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale). *I fenomeni di storm surge nel Nord Adriatico e la loro previsione*. Venezia: ISPRA, sezione: Modellistica; 2022. Disponibile all'indirizzo: <https://www.venezia.isprambiente.it/modellistica#Storm%20Surge>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale). *Mare e ambiente costiero. Tematiche in primo piano - Annuale dei dati ambientali 2011*. Roma: ISPRA; 2012. (Stato dell'Ambiente 26/2012). Disponibile all'indirizzo: https://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/statoambiente/tematiche2011/05_%20Mare_e_ambiente_costiero_2011.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Kocman D, Horvat M, Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring* 2004;6:696-703.
- Rajar R, Žagar D, Širca A, Horvat M. 2000. Three-dimensional modelling of mercury cycling in the Gulf of Trieste. *Science of the Total Environment* 2000;260:109-23.

ASPETTI ECOTOSSICOLOGICI DEI SEDIMENTI

Lorenzo Morroni (a), Stefano Ferrari (a), Chiara Maggi (b), Fulvio Onorati (b), David Pellegrini (a)

(a) Sezione sperimentale per la valutazione del rischio ecologico in aree marino costiere,

Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Livorno

(b) Centro Nazionale per la rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale, Roma

Tossicità del mercurio nell'ambiente marino

La concentrazione di mercurio totale nei sedimenti marini del Mar Mediterraneo è in media pari a 0,1 mg/kg, il doppio del valore di fondo globale, con il 65% del mercurio del pianeta concentrato in questo bacino (Baldi *et al.*, 1982).

Tale arricchimento è dovuto prevalentemente alla naturale composizione di questo bacino, caratterizzato da alcuni dei maggiori giacimenti di cinabro al mondo e, in secondo luogo, da attività vulcanica e geotermica. Oltre all'origine naturale, parte del metallo origina anche da rifiuti industriali e domestici derivanti da scarichi diretti e/o fluviali, come da attività mineraria.

Nel Mar Adriatico è evidente la presenza di un “gradiente positivo”, con un aumento delle concentrazioni da sud verso nord (Covelli *et al.*, 2001). In particolare nel Golfo di Trieste sono stati rilevati valori di mercurio compresi tra 0,064 e 30,38 mg/kg (Biester *et al.*, 2000; Covelli *et al.*, 2001), come conseguenza dell'attività mineraria condotta per 500 anni nel distretto dell'Idrija (Slovenia occidentale).

La contaminazione presente nel golfo è dovuta agli *input* del fiume Isonzo e a un bacino ricevente semichiuso ($A = 500 \text{ km}^2$), con una profondità massima di 25 m (Covelli *et al.*, 2021).

In quest'area i valori di mercurio e di sostanza organica particolata sono risultati due ordini di grandezza maggiori rispetto al valore di fondo (Covelli *et al.*, 2001, 2006, 2007). In particolare le concentrazioni più elevate sono localizzate lungo la zona litoranea del settore settentrionale (italiano), dove questo metallo è presente soprattutto in forma di cinabro nei sedimenti sabbiosolimosi in prossimità della foce del fiume e delle spiagge circostanti.

Secondo Covelli *et al.* (2021) la mobilitazione del mercurio presente nel golfo per un dragaggio, può essere considerato di impatto trascurabile sulla colonna d'acqua, a causa della scarsa mobilità del mercurio dai sedimenti.

Tuttavia, indagini sulla mobilità del metallo nell'interfaccia acqua-sedimento su campioni prelevati nel golfo di Trieste riportano la trasformazione del mercurio inorganico in metilmercurio (MeHg), la forma chimica organica più tossica (Emili *et al.*, 2014; Emili *et al.*, 2016). In particolare, le determinazioni di MeHg effettuate dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Regione Friuli Venezia Giulia (ARPA-FVG) riportano una concentrazione media di $2,0 \pm 0,9 \text{ ng/g}$, paragonabile a quanto già riportato in letteratura (Covelli *et al.*, 2008). Il MeHg rappresenta mediamente lo 0,08% del mercurio totale e non vi è correlazione diretta tra le due specie (Acquavita *et al.*, 2020).

La tossicità del mercurio è strettamente dipendente dalla forma in cui l'elemento si presenta: forme debolmente legate alla matrice (labili) possono essere facilmente trasformate e assorbite dagli organismi, mentre le forme stabili non sono immediatamente biodisponibili (Huang *et al.*, 2020).

La forma più tossica è certamente il metilmercurio, in quanto altamente biodisponibile (MeHg).

Livelli di mercurio anche bassi negli organismi possono portare a interruzioni di importanti processi biochimici, disturbi irreversibili del sistema nervoso e delle funzioni cerebrali (Axelrad *et al.*, 2007). Per questo motivo gli organismi che occupano posizioni apicali nella rete trofica quali pesci predatori, mammiferi e uccelli (ma anche l'uomo) sono i più vulnerabili agli effetti del mercurio che possiede, inoltre, proprietà epatotossiche, embriotossiche e mutagene, influendo anche su processi di assunzione e digestione, respirazione, metabolismo e riproduzione (Kwasigroch *et al.*, 2021).

Il mercurio influisce negativamente anche sugli organismi che occupano livelli trofici inferiori.

Ad esempio negli invertebrati marini sono state riscontrate concentrazioni di effetto (*Effective Concentration 50%*, EC₅₀) in organismi adulti generalmente comprese tra 4 e 10000 µg/L, con valori medi nettamente più bassi nelle fasi embrionali (1-100 µg/L) (Boening, 2000).

Oltre a effetti acuti evidenziati dai test di tossicità, sono stati ampiamente dimostrati danni a livello cellulare attraverso l'impiego di *Provisional tolerable weekly intake* s. Ad esempio alti livelli di mercurio sono stati rilevati nel crostaceo *Ligia italica*, un bioindicatore dell'inquinamento da mercurio delle coste rocciose. In questo caso il bioaccumulo di Hg ha determinato notevoli alterazioni ultrastrutturali nell'epitelio e nell'epatopancreas (Longo *et al.*, 2013); effetti sub-letali sono stati inoltre rilevati nelle risposte immunitarie e biochimiche del crostaceo *Scylla serrata*, con alterazioni degli emociti, della stabilità della membrana lisosomiale, della fenolossidasi, della generazione di superossido e dei meccanismi di fagocitosi (Singaram *et al.*, 2013).

Un approccio proteomico è stato applicato allo studio delle gonadi dell'ostrica *Crassostrea angulata* a seguito di contaminazione della catena alimentare con HgCl, identificando 14 - 3 - 3 protein, proteina legante GTP, Arginin chinasi e HSP 71 kDa come promettenti *Provisional tolerable weekly intake* idonei per rilevare una contaminazione ambientale da mercurio (Zhang *et al.*, 2013).

Indagini dell'ARPA-FVG con una batteria di saggi biologici in riferimento all'Allegato tecnico al DM 173/2016

Conformemente a quanto previsto dal Decreto del Ministero dell'Ambiente 173 del 15 luglio 2016, e in particolare nell'Appendice 2D dell'Allegato Tecnico al medesimo Decreto, l'ARPA-FVG ha dato avvio nel 2017 alla procedura per la determinazione dei Livelli Chimici di riferimento locali per tutto l'arco marino-costiero regionale (esclusa l'area del porto di Trieste ricompresa all'interno del perimetro del Sito di Interesse Nazionale, SIN, di Trieste). I risultati sono anche riportati nell'Appendice B del presente rapporto. A tal fine sono stati individuati 120 punti di campionamento lungo tutto l'areale costiero, distribuiti in maniera omogenea e coordinata con i punti di prelievo previsti per il Piano Regionale di Tutela delle Acque (PRTA) e per la "Marine Strategy", rappresentativi anche di eventuali variabilità dei contaminanti.

Su tutti i campioni prelevati è stata effettuata l'analisi ecotossicologica su una batteria formata da *Aliivibrio fischeri* (su fase solida) per la 1^a tipologia, *Pheodactylum tricornutum* (su fase liquida) per la 2^a tipologia e *Crassostrea gigas* (su fase liquida) per la 3^a tipologia.

Successivamente, in funzione dei risultati ecotossicologici, sono stati scelti circa 40 campioni privi di pericolo ecotossicologico (*Hazard Quotient*, HQ < 1) e di circa 40 campioni con presenza di pericolo ecotossicologico (HQ > 1) su cui sono state eseguite le analisi chimiche.

Per quanto riguarda i saggi biologici, i risultati in termini di livello di pericolo ecotossicologico (HQ) riferito alla batteria integrata sono riportati in Figura 1.

In Tabella 1, invece, è riportato il dettaglio del pericolo ecotossicologico misurato per ciascuna specie costituente la batteria di saggi biologici ed espresso rispetto alla specifica soglia di pericolo per tutti i campioni sottoposti anche ad analisi chimiche.

I campioni con il rapporto > 1 indicano quindi la presenza di un pericolo ecotossicologico.



Figura 1. Mappa delle stazioni di campionamento con risultati della classificazione ecotossicologica (Fonte: ARPA-FVG)

Per quanto riguarda il test algale, con l'eccezione del campione 046, non sono stati misurati effetti tossici significativi propriamente detti, bensì una frequente e importante biostimolazione (oltre il 50% nel caso dei campioni con un rapporto $HQ_{specifico}/HQ_{soglia} = 1,25$; oltre il 100% di biostimolazione nel caso dei campioni con un rapporto $HQ_{specifico}/HQ_{soglia} = 1,50$), sintomo comunque di un “disagio cellulare” riconducibile alla presenza di concentrazioni relativamente elevate di nutrienti e/o di contaminanti a bassa concentrazione.

Solo due casi di tossicità significativa sono stati evidenziati a carico del test in fase solida con il batterio marino *A. fischeri* (campioni 023 e 051), mentre il saggio di embriotossicità con *Crassostrea gigas* ha manifestato con elevata frequenza importanti livelli di pericolo ecotossicologico.

Il 62% dei campioni sono risultati, infatti, con pericolo ecotossicologico > 1 di cui circa il 50% ha mostrato la totale inibizione dello sviluppo embrionale ($HQ_{specifico}/HQ_{soglia} = 6,68$).

Appare pertanto evidente che il saggio di embriotossicità dell’ostrica appartenente alla cosiddetta “terza tipologia” (ai sensi dell’Allegato tecnico al DM 173/2016), essendo stata l'unica a evidenziare effetti biologici significativi, abbia fortemente condizionato la classificazione ecotossicologica. Al fine di approfondire le complesse relazioni tra risposte ecotossicologiche e livelli di contaminanti è stata eseguita un’analisi fattoriale delle dissimilarità dei dati attraverso la Principal Coordinates Analysis (PCoA), avvalendosi del software versione Past 4.07b (Hammer *et al.*, 2001).

In Figura 2 è riportata la rappresentazione grafica dell’analisi delle dissimilarità limitata alle prime due componenti (che spiegano circa il 51% della varianza totale), mentre in Tabella 2 i valori degli eigenvalues delle prime 10 componenti che complessivamente spiegano circa il 99%

della varianza totale. Il grafico mostra con evidenza alcune caratteristiche dei sedimenti superficiali costieri oggetto di studio. Gli effetti ecotossicologici misurati non sembrano connessi direttamente a qualche sostanza in particolare.

Tabella 1. Pericolo ecotossicologico di tutte le specie componenti la batteria di saggi biologici utilizzata nello studio di ARPA-FVG del 2017

Campione	HQ _{specifico} /HQ _{soglia}			Campione	HQ _{specifico} /HQ _{soglia}		
	P_t	A_f	C_g		P_t	A_f	C_g
001	0	0	1,28	058	0	0	0
003	1,25	0	5,94	060	1,50	0	0,13
005	1,25	0	6,68	061	1,50	0	0,14
007	1,25	0	6,68	063	1,25	0	6,68
008	0	0	1,38	065	0	0	1,19
011	1,25	0	0,10	067	1,25	0	6,68
013	0	0	1,03	068	0	0	5,44
014	1,25	0	3,44	071	1,25	0	0
015	0	0,03	1,10	073	1,50	0	6,68
016	0	0	4,90	075	1,50	0	4,59
017	1,25	0,11	4,65	076	1,50	0	0,18
018	1,25	0	6,68	078	1,25	0	2,53
019	1,25	0	0,13	080	1,25	0	6,68
021	1,50	0	6,68	082	1,25	0,03	0,08
022	1,50	0	6,68	083	0	0	6,68
023	1,50	0	6,68	084	1,25	1,31	6,40
025	1,50	0	6,68	087	1,50	0	0,09
026	1,50	0	2,28	088	1,50	0	0,03
027	0	0	2,73	089	1,50	0,22	6,68
028	0	0	0,87	091	1,50	0	6,68
030	0	0	6,68	093	1,50	0	6,68
032	0	0	0,76	094	1,25	0	0
034	1,25	0	0,09	095	0	0	6,56
035	1,50	0	0,08	096	1,50	0	6,68
036	1,50	0	6,68	098	0	0	0,08
037	1,50	0	1,55	099	1,25	0	0,95
039	1,25	0	0,24	100	0	0	6,19
040	1,25	0	0,12	101	0	0	5,26
041	1,25	0	0,25	102	1,25	0	1,24
042	1,50	0	0	103	1,25	0	0,10
044	1,25	0	6,68	104	1,50	0	0,09
045	0	0	0,10	105	1,25	0	6,68
046	7,79	0	0,12	107	1,25	0	4,32
047	0	0	6,68	108	0	0	6,68
049	1,50	0,08	5,99	110	1,50	0	0,11
050	0	0	0,08	111	1,50	0	0,76
051	0	0	6,68	113	1,25	3,95	0,61
052	0	0	2,95	114	1,25	0	6,11
054	0	0	6,68	117	1,25	0	6,68
057	0	0	0,08	120	1,25	0	6,03

(Pt = *Phaeodactylum tricornutum*; Af = *Aliivibrio fischeri*; Cg = *Crassostrea gigas*)

Un valore > 1 (in grassetto) indica la presenza di un pericolo ecotossicologico

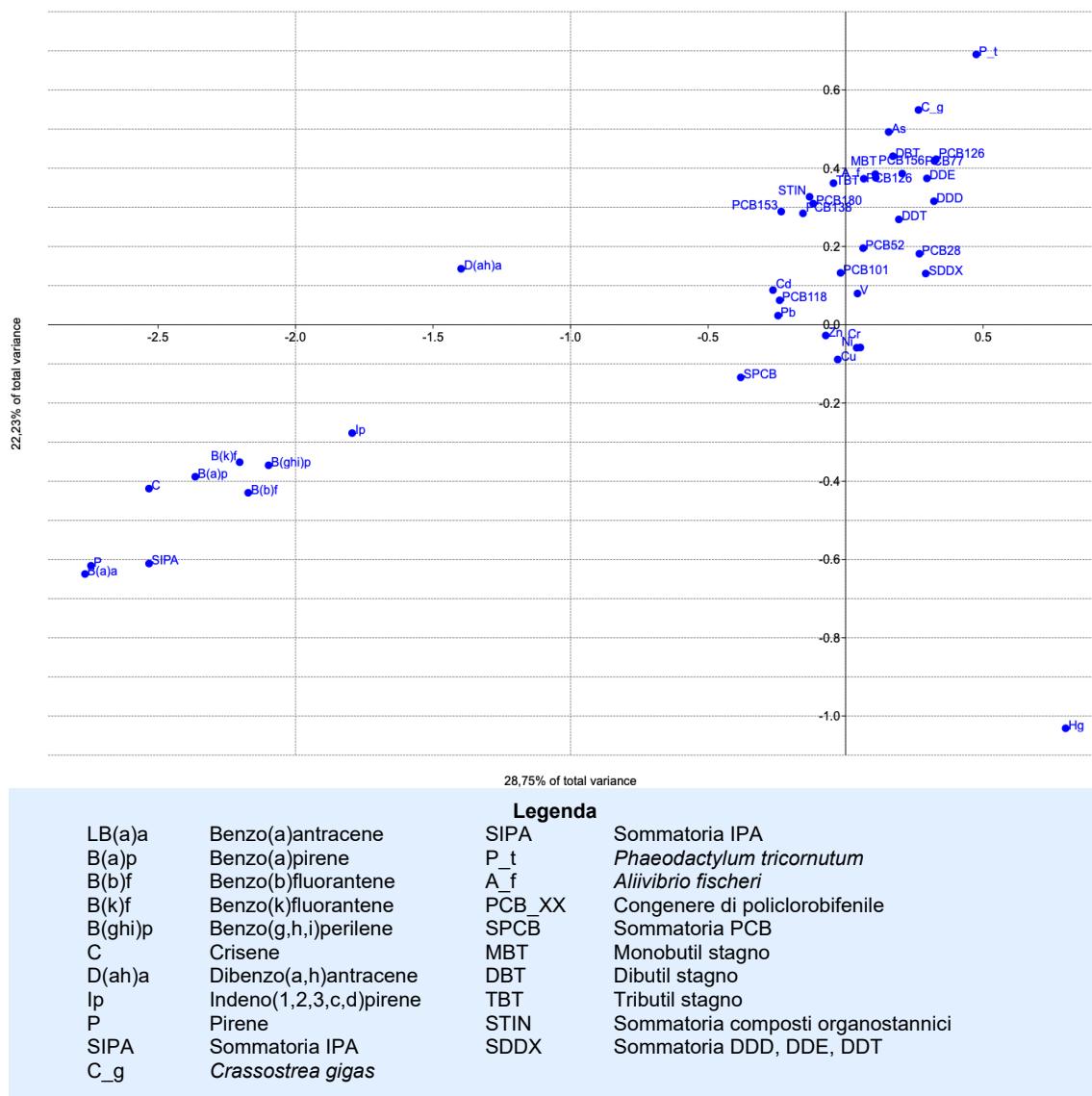


Figura 2. Rappresentazione della Principal Coordinates Analysis (PCoA) relativa ai primi due assi (51% della varianza totale)

La posizione nello spazio fattoriale di *A. fischeri* risulta molto vicina a parametri come MBT e alcuni congeneri di PCB semplicemente perché presentano una scarsissima varianza, in quanto il saggio quasi sempre privo di pericolo ecotossicologico, mentre i contaminanti in questione con concentrazioni spesso non quantificabili o ai limiti di quantificazione.

Da notare invece la posizione assolutamente dissimile e “indipendente” del mercurio totale nel IV quadrante, rispetto a tutti gli altri parametri considerati, a sottolineare la peculiarità e la totale assenza di relazioni non solo con le risposte dei saggi, ma anche con le altre sostanze prese in esame. Per quanto concerne gli altri contaminanti di cui all’elenco della Tabella 2.5 dell’Allegato al DM 173/2016, tra quelli ricercati da ARPA-FVG figurano diversi superamenti di L1 e in taluni casi di L2, come dettagliato in Tabella 3.

Tabella 2. Eigenvalues delle prime 10 componenti della PCoA applicata ai dati chimico-ecotossicologici

Asse	Eigenvalue	Varianza spiegata (%)	Varianza cumulativa (%)
1	0,044	28,746	28,746
2	0,035	22,226	50,972
3	0,031	19,679	70,651
4	0,014	88,746	79,526
5	0,012	80,094	87,535
6	0,006	41,096	91,644
7	0,005	2,878	94,522
8	0,004	2,414	96,936
9	0,002	10,555	97,992
10	0,001	0,998	98,99

Tabella 3. Superamenti riscontrati nello studio ARPA-FVG rispetto ai livelli chimici di riferimento di cui alla Tabella 2.5 dell'Allegato al DM 173/2016 su 80 campioni complessiva della campagna di studi

Parametro	n. valori > L1	n. valori > L2
As	28	1
Cd	1	9
Cr	38	0
Cu	1	1
Ni	35	5
Pb	21	1
Zn	17	2
PCB	5	0
DDD	4	0
DDT	2	0
IPA	5	0
Benzo(a)antracene	5	1
Benzo(a)pirene	18	5
Benzo(b)fluorantene	22	1
Benzo(k)fluorantene	21	1
Benzo(g,h,i)perilene	5	6
Crisene	4	1
Pirene	4	1

Si tratta di una situazione complessiva che si attesta prevalentemente nell'intervallo di concentrazioni compreso tra L1 e L2.

Le stazioni di campionamento 030 (con 12 sostanze > L1 e 4 > L2), 049 (con 13 sostanze > L1 e 4 > L2), 068 (con 7 sostanze > L1 e 10 > L2) e 096 (con 10 sostanze > L1 e 5 > L2) rappresentano i punti nei quali sono risultati più frequenti le difformità, localizzati nelle zone prospicienti il Porto e la città di Trieste, fino a località Boa (vedi Figura 1).

In particolare la stazione 068 presenta diversi Idrocarburi Policiclici Aromatici con concentrazioni maggiori di L2. Le evidenze di tale attività progettuale sono state successivamente

oggetto di alcuni approfondimenti sperimentali al di fuori del contesto dei lavori del tavolo tecnico istituito presso l'ISS, in accordo con ARPA-FVG. I risultati sono riportati nelle Appendici A e B al termine del volume.

Approfondimento sperimentale sul rapporto tra mobilità del mercurio e tossicità dei sedimenti

Considerata la rilevanza ambientale e sanitaria del parametro mercurio nell'area in questione è stato svolto uno studio sperimentale sul rapporto tra mobilità e tossicità dei sedimenti.

Tale studio ha avuto l'intento di raccogliere elementi utili per la comprensione dell'idoneità dei saggi biologici come strumento di valutazione degli impatti ambientali del mercurio e delle sue forme estraibili, nel contesto peculiare dei sedimenti costieri della Regione FVG e non come metodo chimico analitico.

Come modello biologico è stato scelto il saggio di embriotossicità con il riccio di mare *Paracentrotus lividus*, notoriamente sensibile al mercurio (His *et al.*, 1999; Fernández & Beiras, 2001; Arizzi Novelli *et al.*, 2003) i cui effetti sono stati posti in relazione alle misure. Alcuni campioni di sedimento superficiali sono stati resi disponibili da ARPA-FVG tra quelli precedentemente campionati nel Golfo di Trieste nel 2017 e conservati presso i laboratori dell'Agenzia Regionale.

I campioni, preventivamente liofilizzati da ARPA-FVG, sono stati mineralizzati presso i laboratori dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) di Livorno con acqua regia inversa (USEPA, 2007), eseguendo 2 estrazioni a temperatura ambiente, mantenendo il campione in agitazione per 18 h, una con HNO_3 8M e una con HNO_3 2M.

La determinazione quantitativa del Hg è stata eseguita mediante *Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy* (CVAAS) previa riduzione con SnCl_2 .

Sui campioni liofilizzati è stato condotto il saggio di embriotossicità con *P.lividus* (Sartori *et al.*, 2017).

Le separazioni granulometriche sono state condotte con l'utilizzo del sistema Malvern – Mastersizer 3000. Dal campione di sedimento già setacciato a 2 mm sono state separate le frazioni < 50 μm e 50-2000 μm .

In Tabella 4 sono riportati i risultati delle concentrazioni di Hg misurate nelle due frazioni mineralizzate, il risultato del saggio di embriotossicità, la composizione granulometrica nelle sue principali componenti e la classificazione ecotossicologica secondo l'allegato tecnico al DM 173/2016 ottenuta da ARPA-FVG sui campioni tal quale oggetto dello studio del 2017.

I valori di mercurio totale misurati su sedimento liofilizzato sono risultati confrontabili con i dati relativi ai campioni originali analizzati da ARPA-FVG, in quanto complessivamente privi di differenze statisticamente significative ($p = 0,261$ con test-t per dati appaiati).

Il campione 032, composto quasi esclusivamente da sabbia, è l'unico caso di assenza di effetti tossici a fronte di un basso contenuto totale di Hg (0,10 mg/kg), con un'efficacia estrattiva del 100%.

All'opposto, il campione 016 ha determinato la tossicità più elevata, presumibilmente riconducibile, oltre all'elevato contenuto di mercurio (completamente estratto anche con HNO_3 8M), alla presenza di IPA (1,435 mg/kg) e di altri contaminanti in concentrazioni superiori a L1 (ai sensi dell'Allegato tecnico al DM 173/2016).

I campioni 021, 040 e 005 hanno mostrato una tossicità evidente con una EC₅₀ compresa tra 22 e 58%, nonostante la debole estrazione con HNO_3 2M, che diviene elevata passando a quella 8M.

I campioni restanti hanno presentato anch'essi tossicità, con contenuti del metallo comunque maggiori di 0,7 mg/kg ss (con entrambe le estrazioni).

Tabella 4. Concentrazioni di mercurio, esiti del saggio di embriotossicità con *P. lividus*, frazioni granulometriche dei campioni del Golfo di Trieste e loro classificazione ecotossicologica

Codice campione	Classe di pericolo ecotox*	Hg _{tot} (mg/kg)	Hg (HNO ₃ 8M)		Hg (HNO ₃ 2M)		<i>P. lividus</i> EC ₅₀ (%)	Sabbia (%)	Pelite (%)
			mg/kg	%	mg/kg	%			
Pto_032	Assente	0,10	0,14	≥100	0,07	67	>100	99,9	0,1
Pto_005	Medio	22,13	6,72	30	0,46	2	58	61	39
Pto_022	Medio	15,59	11,86	76	1,67	11	57	21	79
Pto_015	Assente	5,22	6,55	≥100	2,46	47	63	42	58
Pto_068	Medio	2,26	1,87	83	1,46	64	50	41	59
Pto_040	Assente	23,05	7,08	31	0,42	2	46	70	30
Pto_052	Assente	2,43	2,30	94	0,79	32	44	27	73
Pto_096	Medio	0,84	0,69	83	0,87	≥100	43	52	48
Pto_021	Medio	16,03	8,39	52	0,28	2	22	34	66
Pto_016	Medio	4,22	4,64	≥100	1,75	42	< 6	56	44

* Studio ARPA-FVG

L'assenza di correlazione tra il contenuto totale in mercurio e quello delle due diverse frazioni da un punto di vista qualitativo suggerisce una probabile presenza di differenti specie chimiche del metallo, con una notevole variabilità della labilità con cui risultano essere associate al sedimento. Questo fenomeno ne influenza quindi anche la biodisponibilità a tal punto che, considerando anche la copresenza di altri contaminanti, non risulta attualmente possibile individuare una relazione tra le concentrazioni del mercurio totale e gli effetti biologici osservati nel saggio di embriotossicità con *P. lividus*. Tale considerazione può essere estesa anche all'analogo saggio di embriotossicità con *Crassostrea gigas*, i cui risultati posti a confronto con quelli di *P. lividus* in termini di effetti percentuale mostrano la tendenza a una maggiore tossicità da parte del riccio, sebbene questa non risulti complessivamente significativa da un punto di vista prettamente statistico ($p = 0,131$ con test-t per dati appaiati) (Tabella 5).

Tabella 5 Risultati del saggio di embriotossicità con *Paracentrotus lividus* e *Crassostrea gigas* su elutriati ottenuti da campioni liofilizzati e tal quale, rispettivamente

Campione	<i>P. lividus</i> (ISPRA) (% effetto)	<i>C. gigas</i> (ARPA-FVG) (% effetto)
Pto_032	4	11
Pto_005	100	100
Pto_022	56	100
Pto_015	100	17
Pto_068	100	81
Pto_040	100	12
Pto_052	100	44
Pto_096	100	100
Pto_016	100	74
Pto_021	100	100

Conclusioni preliminari

Le due mineralizzazioni chimiche effettuate con procedure comunque non standardizzate hanno evidenziato differenti concentrazioni di mercurio, probabilmente associate a differenti forme chimiche più o meno saldamente legate alla matrice sedimento, non in apparente relazione con la concentrazione totale misurata.

Anche la mineralizzazione più blanda sperimentata nel presente lavoro ha estratto una concentrazione di mercurio superiore al valore di SQA (Standard di Qualità Ambientale) per i sedimenti (0,3 mg/kg) di cui al DL.vo 172/2015.

Il saggio di embriotoxicità con il riccio di mare, particolarmente sensibile alle contaminazioni ambientali (e tra queste anche al Hg), ha rilevato una elevata tossicità per la quasi totalità dei campioni analizzati, non correlabile alle concentrazioni totali del metallo e nemmeno alle concentrazioni ottenute con le differenti mineralizzazioni. Unica evidenza di assenza di tossicità è stata riscontrata nel campione con la concentrazione più bassa del metallo (confrontabile con un valore di fondo naturale), ma costituito interamente da sabbia.

L'esiguità di campioni non tossici non ha consentito inoltre di valutare a pieno la valenza delle diverse mineralizzazioni testate rispetto all'effetto tossico misurato.

Le risposte ottenute, se da un lato confermano la sensibilità dell'organismo e la sua idoneità all'interno di batterie di saggi biologici, dall'altro evidenziano, nel caso del peculiare contesto ambientale dei fondali costieri della Regione FVG, l'esigenza di ulteriori approfondimenti in associazione con altre linee di evidenza quali il bioaccumulo, che possano far comprendere la reale incidenza di questo metallo in termini di impatto ambientale.

Bibliografia

- Acquavita A, Bettoso N, Felluga A. Il mercurio nelle acque marino-costiere e di transizione. In: ARPA-FVG (Ed.). *Ambiente, salute e qualità della vita. Rapporto sullo Stato dell'Ambiente 2012. Tematiche ambientali in primo piano nel Friuli Venezia Giulia*. Udine: Forum Editrice Universitaria Udinese; 2012. p. 121-33.
- Arizzi Novelli A, Losso C, Ghetti PF, Ghirardini Volpi A. Toxicity of heavy metals using sperm cell and embryo toxicity bioassays with *Paracentrotus lividus* (Echinodermata: Echinoidea): comparisons with exposure concentrations in the lagoon of Venice, Italy. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2003;22(6):1295-301.
- Axelrad DA, Bellinger DC, Ryan LM, Woodruff TJ. Dose response relationship of prenatal mercury exposure and IQ: an integrative analysis of epidemiologic data. *Environ Health Perspect* 2007;115:609-15.
- Baldi F, Gallo M, Marchetto D, Fani R, Maida I, Horvat M, Fajon V, Zizek S, Hines M. Seasonal mercury transformation and surficial sediment detoxification by bacteria of Marano and Grado lagoons. *Estuar Coast Shelf Sci* 2012;113:105-15.
- Biester H, Gosar M, Covelli S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the idrija mercury mine, slovenia. *Environ Sci Technol* 2000;34:3330-36.
- Boening DW. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 2000;40(12):1335-51.
- Covelli S, Faganeli J, De Vittor C. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry* 2008;23:529-46.

- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 2001;16(5):541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganeli J, Ogrinc N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Mar Geol* 2006;230:29-51.
- Covelli S, Petranich, E, Pavoni E, Signore S. Can sediments contaminated by mining be a source of mercury in the coastal environment due to dredging? evidence from thermo-desorption and chemical speciation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2021;106:942-948. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03159-x>.
- Covelli S, Piani R, Acquavita A, Predonzani S, Faganeli J. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Mar Pollut Bull* 2007;55:436-50.
- Emili A, Acquavita A, Covelli S. *et al.* (2016). Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). *Environ Sci Pollut Res* 2016;23:12582-95.
- Emili A, Carrasco L, Acquavita A, Covelli S. A laboratory-incubated redox oscillation experiment to investigate Hg fluxes from highly contaminated coastal marine sediments (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Environmental Science and Pollution Research* 2014;21(6):4124-133.
- Fernández N, Beiras R. Combined toxicity of dissolved mercury with copper, lead and cadmium on embryogenesis and early larval growth of the *Paracentrotus lividus* sea-urchin. *Ecotoxicology* 2001;10(5):263-71.
- Hammer Ø, Harper DAT, Ryan PD. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol Electron* 2001;4:1-9.
- His E, Heyvang I, Geffard O, De Montaudouin X. A comparison between oyster (*Crassostrea gigas*) and sea urchin (*Paracentrotus lividus*) larval bioassays for toxicological studies. *Water research* 1999;33(7):1706-18.
- Huang JH, Shetaya WH, Osterwalder S. Determination of (Bio)-available mercury in soils: A review. *Environmental Pollution* 2020;263:114323.
- Kwasigroch U, Bełdowska M, Jędruch A, Łukawska-Matuszewska K. Distribution and bioavailability of mercury in the surface sediments of the Baltic Sea. *Environmental Science and Pollution Research* 2021;28(27): 35690-5708. DOI: 10.1007/s11356-021-13023-4.
- Longo G, Trovato M, Mazzei V, Ferrante M, Conti GO. *Ligia italicica* (Isopoda, Oniscidea) as bioindicator of mercury pollution of marine rocky coasts. *PLoS ONE* 2013;8(3):e58548. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0058548>.
- Sartori D, Macchia S, Vitiello V, Morroni L, Onorati F, Pellegrini D. Saggio di fecondazione e saggio di sviluppo embrionale con il riccio di mare *Paracentrotus Lividus* (Lamarck) (Echinodermata: Echinoidea). *Quaderni di Ricerca Marina n. 11*. Roma: ISPRA; 2017.
- Singaram G, Harikrishnan T, Chen FY, Bo J, Giesy JP. Modulation of Immune-associated parameters and antioxidant responses in the crab (*Scylla serrata*) exposed to mercury. *Chemosphere* 2013;90:917-28.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). *SW-846 Test Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils*, Revision 1. Washington, DC: USEPA; 2007.
- Zhang QH, Huang L, Zhang Y, Ke CH, Huang HQ. Proteomic approach for identifying gonad differential proteins in the oyster (*crassostrea angulata*) following food-chain contamination with HgCl₂. *Journal of Proteomics* 2013;94:37-53.

BIOACCUMULO E BIOMAGNIFICAZIONE DEL MERCURIO

Mario Carere (a), Chiara Maggi (b), Antonella Ausili (c), Federica Scaini (a), Eleonora Beccaloni (a), Elena Romano (c), Fulvio Onorati (b)

(a) Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

(b) Centro Nazionale per la rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale, Roma

(c) Centro Nazionale per la Caratterizzazione Ambientale e la protezione della Fascia Costiera,
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma

Introduzione e legislazione

Il mercurio negli ambienti acquatici è stato ampiamente regolamentato a livello Europeo nel corso degli anni nell'ambito della strategia di implementazione della Direttiva Quadro Acque (Direttiva 2000/60/CE) (Europa, 2000). Esso è stato infatti individuato già dal 2001 (Decisione EU 2455/2001/CE) come sostanza Pericolosa Prioritaria (PP) sulla base delle sue caratteristiche di persistenza, bioaccumulo e tossicità. Secondo il DL.vo 219/2010, che recepisce la Direttiva, vige l'obbligo di eliminazione del mercurio negli ambienti acquatici da tutte le fonti di inquinamento (scarichi, rilasci da fonte diffusa e perdite) entro il 2021.

Il successivo DM 172/2015 (Italia, 2015) ha definito inoltre uno standard di qualità ambientale nei sedimenti dei corpi idrici di transizione e marino-costieri pari a 0,3 mg/kg ss e uno standard di qualità ambientale pari a 20 µg/kg peso fresco nel biota già presente nella Direttiva 2013/39/UE (Europa, 2013). Tali valori rappresentano il buono stato chimico dei corpi idrici superficiali e individuano una concentrazione protettiva per l'intero ecosistema acquatico. Il non raggiungimento di tale valore comporta una declassazione del corpo idrico in qualità "non buona".

Lo standard di qualità ambientale nel biota, derivato sulla base del rischio di ingestione di metilmercurio da parte di predatori acquatici, quali uccelli e mammiferi marini, dovrebbe proteggere tutti i livelli della catena trofica incluso l'uomo. Per quanto riguarda i limiti di edibilità il Regolamento 1881/2006 della Commissione Europea del 19 dicembre 2006 ha definito i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari ed ha individuato per mercurio totale i valori limite per i prodotti della pesca in genere pari a 0,5 mg/kg peso fresco e solo per una ristretta lista di specie ittiche valori di 1 mg/kg peso fresco. Da notare che la legislazione Europea non fissa limiti per il metilmercurio, ma individua i valori di concentrazione per il mercurio e i suoi composti, negli Stati Uniti ad esempio il valore protettivo per la salute umana è di 0,3 mg/kg (peso fresco) per il metilmercurio (USEPA, 2010).

In Italia il DM 173/2016 relativo ai dragaggi prevede (Appendice 2E) dei criteri di integrazione ponderata per valutare il bioaccumulo (biodisponibilità), definendo il pericolo "biodisponibilità" come la variazione di concentrazione nei campioni tissutali rispetto ai controlli. Secondo il DM l'indice di biodisponibilità tiene quindi conto dei diversi contaminanti bioaccumulabili presenti nel sedimento, incluso il mercurio. È importante rilevare che è possibile selezionare le specie su cui testare la biodisponibilità su una lista di organismi vertebrati e invertebrati, che include anche le specie ittiche utilizzate nel Mediterraneo. Nel DM, tuttavia, non è specificato che per alcuni contaminanti, come il mercurio in cui la biomagnificazione è un processo rilevante, si dovrebbero suggerire specie appartenenti a livelli trofici elevati.

Inoltre, nell'ambito della procedura per la derivazione di valori di riferimento in aree marine e salmastre (Decreto Direttoriale 8 giugno 2016) è stato previsto che nei SIN in cui siano presenti attività di acquacoltura (intensiva o estensiva) e/o sia consentita attività di pesca, o vi siano evidenze di contaminazione da mercurio, si dovranno affiancare alle eventuali indagini di "Mussel Watch" anche analisi di bioaccumulo del mercurio su specie ittiche preferibilmente stanziali. Data la spiccata tendenza del mercurio alla biomagnificazione, le specie ittiche, ai sensi di tale Decreto, dovranno appartenere almeno al livello trofico 3 ed essere preferibilmente edibili.

Bioaccumulo e biomagnificazione: aspetti scientifici

Negli ambienti acquatici la forma organica più comune di questo metallo è il metilmercurio, caratterizzato da una elevata mobilità e tendenza al bioaccumulo nei tessuti degli organismi. La metilazione del mercurio nell'ambiente acqueo è un processo complesso, mediato da batteri e altri fattori chimico-fisici e costituisce il passaggio chiave che determina i fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione osservati nella rete alimentare. Il sedimento svolge un ruolo fondamentale nel processo ciclico del mercurio acqueo, poiché la biometilazione a opera di microrganismi, mediata da processi fotochimici e dalla sostanza umica, avviene in questo comparto ambientale. Il ciclo biogeochimico comprende infatti la formazione di metilmercurio (CH_3Hg^+) a partire da mercurio inorganico divалente (Hg^{2+}), l'accumulo del metilmercurio negli organismi viventi e nelle catene trofiche, e i processi di demetilazione.

Il metilmercurio essendo mobile, non si accumula nel sedimento, ma piuttosto tende a essere rilasciato nell'acqua interstiziale e nella colonna d'acqua entrando nella catena alimentare attraverso il bioaccumulo nel plancton, negli invertebrati, nei pesci fino ai grandi predatori che manifestano le concentrazioni maggiori (biomagnificazione); nelle spigole, orate e altri grandi predatori come il tonno o il pesce spada, il mercurio organico rappresenta la forma di mercurio dominante (ATSDR, 1999). La capacità dei composti organo-mercuriali di attraversare le membrane cellulari grazie alle piccole dimensioni e alla loro lipofilia è alla base del meccanismo di accumulo negli organismi acquatici eucariotici.

Quindi, per ragioni dovute alla rete trofica, i molluschi filtratori, come le vongole, sono capaci di accumulare meno metilmercurio (Trombini, 2003) rispetto, ad esempio ai pesci predatori che eliminano molto lentamente il mercurio assorbito.

In generale nelle specie ittiche il muscolo, e a seguire fegato e rene, sono gli organi di accumulo preferenziale del metilmercurio (Łuczyńska, 2016) la cui concentrazione aumenta con l'età, il peso e la superficie corporea.

Generalmente la percentuale di metilmercurio rispetto al mercurio totale presente nel sedimento è molto bassa (Rothenberg, 2008). Un basso pH aumenta la mobilità del Hg nell'ambiente e di conseguenza la sua probabilità di entrare nella catena alimentare (Alava, 2017).

Le macrofite acquatiche tendono a bioconcentrare il metilmercurio catturandolo dall'acqua mentre i pesci accumulano mercurio sia dalla colonna d'acqua che dal cibo. Il metilmercurio rappresenta il 10-30% del mercurio totale nelle piante, il 20-80% negli invertebrati e il 50-100% nei pesci e nei predatori (es. mammiferi e uccelli rapaci).

Esistono diverse incertezze per quanto riguarda i valori di bioconcentrazione e biomagnificazione del mercurio, sia per la forma organica che per quella inorganica. I dati disponibili di fattori di bioaccumulo di metilmercurio variano di 4 diversi ordini di grandezza; l'Istituto nazionale per la salute pubblica e l'ambiente olandese, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), ha derivato un valore di 21.700, Horvat *et al.* hanno derivato un fattore di bioaccumulo di 79.000.000 per gli squali in ambiente marino, USEPA ha derivato un range di 120.000-27.000.000 e la Francia di 200.000-78.000.000 (European Commission,

2005). Esistono diverse variabili biotiche e abiotiche che possono variare i fattori di bioaccumulo. In particolare, in pesci carnivori (pesci spada-squali) la biomagnificazione risulta nell'ordine di 10.000-100.000 volte rispetto alle concentrazioni rilevate in acqua. I fattori di bioconcentrazione (*BioConcentration Factor, BCF*) del metilmercurio variano da 11.000 (trote) fino a 81.670 (ciprinidi), mentre nelle ostriche i BCF sono di 40.000 (ATSDR, 1999).

In Italia nella laguna di Orbetello è stato ad esempio evidenziato da uno studio di ISS la capacità del mercurio di bioaccumulare e biomagnificare nella catena trofica, con valori di metilmercurio molto più elevati nelle specie ittiche a livelli elevati della catena trofica (orate e spigole) rispetto ai mitili (Mancini *et al.*, 2022). In tale studio sono stati derivati anche BSAF (*Biota Sediment Accumulation Factor*) specifici per il mercurio totale e il metilmercurio che sono stati utili per definire un criterio di qualità del sedimento protettivo per la salute umana. Il BSAF misura quantitativamente la capacità di trasferimento di composti bioaccumulabili dai sedimenti agli organismi acquatici: per definizione esso rappresenta il rapporto tra la concentrazione della sostanza nel tessuto cellulare rispetto alla concentrazione nel sedimento. Può essere calcolato statisticamente sia attraverso il rapporto tra la media delle concentrazioni rilevate in diverse aree nel biota e nel sedimento, sia attraverso analisi di regressione. Per l'elaborazione del BSAF si prendono in considerazione le specie caratteristiche dell'area di indagine e, tra queste ad esempio quelle destinate al consumo umano; inoltre, si preferisce selezionare specie che vivono in contatto con il fondo o quelle con un "home-range" limitato (Burkhard, 2009). La capacità di bioaccumulo del mercurio può anche essere modificata da variazioni di acidità e temperatura causate dai cambiamenti climatici in ambiente marino (Carere, 2011).

Bioaccumulo nella Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia

Nella Regione Friuli Venezia Giulia (FVG), per quanto riguarda le specie acquatiche edibili, i dati relativi ai molluschi bivalvi *Chamelea gallina* (vongola comune), *Mytilus galloprovincialis* (mitilo), *Callista chione* (fasolaro) raccolti in periodi che vanno dal 2006 al 2017 risultano tutti ampiamente al di sotto dei limiti di edibilità, secondo quanto previsto dal Regolamento Europeo 1881/2006 con range che va da 0,04 a 0,12 mg/kg peso fresco. Per quanto riguarda i dati derivanti dai mercati ittici in periodi 2010-2011, 2015 e 2017 riguardanti varie classi e specie tra cui seppie, sgombri, orate, cefali, sardine la situazione risulta diversa, in quanto i valori sono mediamente più alti rispetto a quelli rilevati nei molluschi bivalvi, soprattutto per pesci teleostei quali i ghiottoni (fino a 0,82 mg/kg peso fresco), tipici pesci di fondale, confermando le informazioni di letteratura riguardanti il destino ambientale del mercurio che tende ad aumentare ai vertici delle catene trofiche marine.

Anche per quanto riguarda i dati di monitoraggio dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente, ARPA-FVG, nel periodo 2010 i dati sono variabili con livelli fino a 1,1 mg/kg (peso fresco) per le orate, 0,6 mg/kg (peso fresco) per i pagelli, 1,3 mg/kg (peso fresco) per le scorpene anche se mediamente i dati sono risultati conformi ai limiti del regolamento europeo. Tali valori indicano tuttavia una situazione in cui i fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione del mercurio sono presenti. I dati sono disponibili nell'Appendice A.

Conclusione

In conclusione, si ritiene fondamentale che in qualsiasi procedura e metodologia di definizione e individuazione di valori limite per il mercurio sia presa in considerazione la sua capacità di bioaccumulo e di biomagnificazione nei livelli trofici superiori, la sua forma più tossica per la

salute umana (il metilmercurio) tende infatti ad accumularsi nei livelli trofici più elevati e causare potenziali effetti avversi per la salute umana. Nell'ambito specifico della contaminazione dei sedimenti nella Regione FVG il suggerimento è quello di monitorare costantemente la concentrazione di mercurio nel biota nei diversi livelli trofici al fine di valutare la potenzialità di bioaccumulo del sedimento successivamente alle operazioni di dragaggio e di rideposizione, tale controllo è fondamentale in particolare nei pressi di aree destinate alla pesca o all'acquacoltura.

Inoltre, studi e ricerche specifiche dovranno essere effettuati per valutare anche gli effetti dei cambiamenti climatici (es. alluvioni, aumento acidità e temperatura) sulla capacità di bioaccumulo nelle reti trofiche locali del mercurio.

Bibliografia

- Alava JJ, Cheung WW L, Ross PS, Sumaila R.U. Climate change-contaminant interactions in marine food webs: Towards a conceptual framework. *Glob Change Biol* 2017;2:3984-4001.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for mercury*. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service; 1999. Disponibile all'indirizzo:
<https://www.davidborowski.com/work/ATSDR%20ToxProfiles%202007/Data/MERCURY.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Beccaloni E, Cicero MR, Mancini L, Marcheggiani S, Miniero R, Scenati R, Vendetti C, Ziemacki G, Carere M. *Approaches for the derivation of sediment quality criteria for the protection of human health in italian water bodies*. Proceedings of the Sixth International Conference on Remediation of Contaminated Sediments. New Orleans, Louisiana; 2011. p 7-10.
- Burkhard L. *Estimation of Biota Sediment Accumulation factor (BSAF) from paired observations of chemical concentrations in biota and sediment (Final Report)*. Cincinnati, OH: United States Environmental Protection Agency; 2009. (EPA/600/R-06/047).
- Carere M, Beccaloni E, Scaini F, Vanni F, Cicero MR. Proposta metodologica per l'elaborazione di criteri di qualità dei sedimenti in relazione alla protezione della salute umana. In: Morselli L (Ed.). *14. Fiera internazionale del recupero di materia ed energia e dello sviluppo sostenibile (Ecomondo 2010). Atti dei seminari*; 3-6 novembre 2010; Rimini. Santarcangelo di Romagna: Maggioli editore; 2010.
- Carere M, Cicero MR, Miniero R. Potential effects of climate change on the chemical quality of aquatic biota. *TRAC Trends in Analytical Chemistry* 2011;30(8):1214-21.
- Europa. Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 ottobre 2000, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 327 del 22 dicembre 2000.
- Europa. Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le Direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 226/1 del 24 agosto 2013.
- European Commission. *Mercury and its compounds. EQS substance datasheet*. Final version. Brussels: European Commission; 2005. Disponibile all'indirizzo: https://circabc.europa.eu/sd/a/ff8e163c-71f6-4fc0-98ef-875a20add4c8/21_Mercury_EQSdatasheet_150105.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Italia. Decreto legislativo 172 del 13 ottobre 2015. Attuazione della Direttiva 2013/39/UE, che modifica le Direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* 250 del 27 ottobre 2015.
- Hope B. A basin-specific aquatic food web biomagnification model for estimation of mercury target levels. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2003;22(10):2525-37.

- Łuczyńska J, Łuczyński MJ, Paszczyk B. Assessment of mercury in muscles, liver and gills of marine and freshwater fish. *J Elem* 2016;21(1):113-129. DOI: 10.5601/jelem.2015.20.2.879
- Mancini L, Miniero R, Beccaloni E, di Domenico K, Lacchetti I, Puccinelli C, Cicero MR, Scaini F, Carere M. Mercury (Hg) and Methylmercury (MeHg) in sediment and biota: a case study in a lagoon in central Italy. *Marine Pollution Bulletin* 2022;175:113308.
- Rothenberg SE, Ambrose RF, Jay JA. Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. *Environ Pollut* 2008;154:32-45.
- Trombini C, Fabbri D, Lombardo M, Vassura I, Zavoli E, Horvat M. Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon. *Continental Shelf Research* 2003;23:1821-31.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). *Guidance for implementing the January 2001 methylmercury water quality criterion*. Washington, DC: USEPA; 2010. (EPA 823-R-10-001).

ASPETTI TOSSICOLOGICI E VALUTAZIONE DEI RISCHI

Emanuela Testai

Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

Il mercurio (Hg) è un componente naturale della superficie della crosta terrestre presente in natura in forme diverse:

- mercurio metallico o elementare (Hg^0) che, a temperatura ambiente, è un liquido lucido di colore bianco-argenteo;
- mercurio inorganico: tra i composti mercuriosi e mercurici, che vengono comunemente indicati con l'abbreviazione Hg(I) e Hg (II), è incluso il solfato mercurico conosciuto anche come cinabro- minerale di colore rosso presente nel giacimento di Idria in Slovenia dove si trova in masse compatte, e talora cristalline, frammisto a idrocarburi e che è una delle principali fonti di contaminazione della laguna di Grado e Marano;
- mercurio organico che include composti in cui il mercurio è legato a una struttura che contiene atomi di carbonio (metile, etile, fenile o gruppi simili), tra cui il metilmercurio.

Le diverse forme possono trasformarsi nell'organismo l'una nell'altra attraverso reazioni attive in entrambe le direzioni:

- Ossidazione del vapore di mercurio a mercurio divalente e -viceversa- riduzione del mercurio divalente a mercurio elementare;
- Metilazione del mercurio inorganico e -viceversa- conversione del metilmercurio in mercurio inorganico. Quest'ultima reazione avviene quando il mercurio è rilasciato nell'ambiente (anche in acqua) a opera di batteri e negli organismi (es. nel lume intestinale a opera dei batteri della flora). È la forma organica del metilmercurio che si accumula nel biota lungo la catena alimentare, dando luogo al fenomeno della biomagnificazione.

Per la popolazione generale l'esposizione al mercurio può avvenire attraverso:

- la *dieta*, con il consumo di pesce, crostacei e molluschi (essenzialmente sotto forma di metilmercurio e, solo in piccola parte, di mercurio inorganico).
- l'*ambiente*, per il rilascio nell'aria e nell'acqua di mercurio inorganico proveniente da stabilimenti produttivi, rifiuti di cliniche dentalistiche o combustione di carbone e legno utilizzati per la produzione di energia e calore
- la *rottura accidentale di prodotti in vetro o metallo* che lo contengono (come lampade al mercurio, termometri o altri strumenti di misura). In questo caso l'esposizione al mercurio metallico avviene per inalazione dei vapori di mercurio fuoriuscito (con assorbimento quasi totale).
- *rilascio di mercurio inorganico dall'amalgama dentale*, con conseguente esposizione sia della persona sottoposta alle cure dentalistiche, sia del personale degli studi dentalistici
- *uso di prodotti disinettanti* (es. mercurocromo) o di medicinali contenenti il thimerosal (contenente etilmercurio) come conservante.

Cenni sul profilo tossicologico del mercurio

I fattori che determinano l'insorgenza di effetti avversi e la loro severità includono: la dose, l'età e lo stato di sviluppo della persona esposta (con il periodo fetale come più suscettibile), la durata e la via di esposizione, ma soprattutto la forma chimica di mercurio.

Infatti, la biodisponibilità e gli effetti tossici del mercurio variano in dipendenza della forma chimica. Solo in caso di avvelenamento con dosi elevate in singola somministrazione, gli effetti sono indipendenti dalla forma chimica: il mercurio infatti reagisce con i gruppi sulfidrilici delle proteine causando la denaturazione di proteine strutturali ed enzimi, danneggiando le cellule con cui viene in contatto. Il sistema nervoso centrale (SNC) e il rene rimangono comunque i due principali organi bersaglio della tossicità delle varie forme di mercurio.

Il mercurio elementare (Hg_0) è molto volatile e, se inalato, viene assorbito molto efficientemente nel tratto respiratorio, viene ossidato a ioni mercurici e poi distribuito a tutto l'organismo: per la sua liposolubilità può anche attraversare facilmente la barriera emato-encefalica, accumulandosi nel SNC, dove esercita la propria tossicità, soprattutto nelle prime fasi dello sviluppo (ATSDR, 1999). Recentemente l'*Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) ha derivato un *Minimum Risk Level* per inalazione di 0,3 µg Hg/metro cubo (ATSDR, 2022), basandosi su una serie di studi su lavoratori esposti che avevano sintomi riconducibili a effetti neurotossici (perdita della memoria, tremori, mal di testa, insonnia, disfunzioni cognitive e disfunzioni nei movimenti). Essendo praticamente insolubile, a seguito di ingestione, non viene assorbito nel tratto gastro-intestinale e non è quindi biodisponibile come tale. Circa il 7% del mercurio inalato viene espirato. Nei lavoratori esposti ai vapori di mercurio, la produzione di mercurio nelle urine è leggermente superiore a quella nelle feci. L'escrezione urinaria può essere utilizzata per valutare l'esposizione recente al vapore. L'escrezione urinaria da 0,1 a 0,3 mg di mercurio corrisponde generalmente all'inalazione di aria contenente mercurio a una concentrazione di 0,1 mg/m³.

I composti del mercurio inorganico (es. i cloruri e i solfati) sono invece solubili in acqua; i valori di pH del tratto gastro-intestinale sono determinanti per la solubilità dei sali di mercurio ingeriti: per queste ragioni, l'assorbimento nel tratto gastro-intestinale a seguito di ingestione è molto variabile con valori compresi nell'intervallo 2-40%. Il mercurio inorganico si accumula maggiormente nei reni, il principale organo bersaglio di questi composti, sottoforma di un complesso metallotioneina-simile. Nel rene, il 40% del mercurio totale è presente nella forma inorganica. I sali di mercurio non superano facilmente la barriera emato-encefalica.

L'assorbimento cutaneo di alcuni sali di mercurio e il mercurio elementare è generalmente molto basso (<1%) (Hersh *et al.*, 1989). Le vie di escrezione più importanti sono le urine e le feci. La via fecale è dominante subito dopo un'esposizione, specialmente quando la dose è elevata. Le misurazioni corporee dei sali di mercurio in soggetti umani hanno mostrato un'emivita biologica da 30 a 60 giorni. Il mercurio viene eliminato come coniugati del glutathione (GSH) (Custodio *et al.*, 2005). Dettagli sul profilo tossicologico del mercurio inorganico possono essere trovati nell'*opinion* del *Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks* (SCENIHR) sui rischi per la salute associati all'esposizione a mercurio attraverso l'amalgama dentale (SCENIHR, 2015).

La forma organica più comune del mercurio è il metilmercurio, che è solubile, mobile ed entra facilmente nella catena alimentare: un basso pH aumenta la mobilità del Hg nell'ambiente e di conseguenza la sua probabilità di entrare nella catena alimentare (Alava *et al.*, 2017).

Nell'ambiente bioaccumula negli organismi acquatici, soprattutto nei pesci e nei prodotti ittici in genere. I fattori di bioaccumulo (*Bioaccumulation Factor*, BAF) sono nell'ordine di 120.000-27.000.000 (USEPA, 2001) e 200.000-78.000.000 (France, 2004; European Commission, 2005). Nei mammiferi, uomo incluso, viene assorbito in quantità molto elevate dal sistema gastrointestinale (>80-90% del totale introdotto) e distribuito rapidamente a reni, fegato e SNC anche grazie al suo legame con la cisteina che lo rende piuttosto stabile. Parte del metilmercurio viene convertito in ioni mercurio (II) nell'intestino. Il principale bersaglio della sua tossicità è l'SNC e i nervi periferici.

A parità di esposizione i bambini sono i più vulnerabili, perché il metilmercurio altera il normale sviluppo cerebrale, causando difficoltà di apprendimento e di elaborazione del pensiero

(ritardo mentale), disturbi della memoria, disturbi dell'attenzione, disturbi del linguaggio, e disfunzioni motorie e visive. Una fase critica di esposizione è quella della gravidanza, perché il feto può essere esposto al mercurio se la madre consuma pesce contaminato, dal momento che attraversa inalterato la barriera placentare: è stato stimato che i livelli circolanti nel feto sono fino a 2 volte maggiori di quelli materni.

L'assorbimento cutaneo è invece molto limitato ($\approx 1\%$) (Friberg, 1959). Il metilmercurio viene escreto lentamente e in modo non uniforme nella bile, ma viene immediatamente riassorbito attraverso la parete intestinale (circolo enteroepatico), mentre una parte viene escreta con le feci, la principale via di eliminazione del mercurio organico. Solo circa il 10% del metilmercurio viene escreto nelle urine. L'escrezione giornaliera totale ammonta a circa l'1% del carico corporeo totale. L'emivita biologica varia da circa 50 a 70 giorni, ma quella nel cervello può essere significativamente più lunga.

A causa della diffusione di questo metallo nell'ambiente e della presenza in alcuni cibi che normalmente si consumano, ogni individuo ha livelli misurabili di mercurio nel sangue. L'indice più attendibile di esposizione al metilmercurio e di ritenzione nel sistema nervoso centrale è il ritrovamento di metilmercurio nei globuli rossi in studi di biomonitoraggio. La media geometrica nella popolazione degli Stati Uniti è stimata in $0,810 \mu\text{g}/\text{L}$ e $0,518 \mu\text{g}/\text{L}$ per il mercurio totale e il metilmercurio, rispettivamente; i livelli nei bambini sono generalmente più bassi (ATSDR, 2022).

Valori compresi tra 5 e $15 \mu\text{gHg}/\text{L}$ di sangue (sia nel bambino che nell'adulto) sono segnali di allarme che generalmente richiedono ulteriori approfondimenti sanitari. È stato stimato che una concentrazione di $0,2 \text{ mg/L}$ nel sangue corrisponda a un apporto di $0,3 \text{ mg}$ di mercurio al giorno.

I livelli di mercurio nei capelli riflettono l'esposizione passata e dipendono dal tasso di crescita dei capelli. Esiste una relazione quasi lineare tra la quantità di metilmercurio nel sangue e quella nei capelli che si è formata durante l'esposizione; il rapporto tra i capelli e i livelli ematici è stato riscontrato costantemente nell'intervallo 230-300:1 (Health Canada, 2009).

Valutazioni internazionali e limiti sanitari e legislativi

Su richiesta della Commissione Europea, il gruppo di esperti sui contaminanti nella catena alimentare (Gruppo CONTAM) della *European Food Safety Authority* (EFSA) ha esaminato tutte le informazioni scientifiche disponibili relative alla tossicità del mercurio nelle sue varie forme.

Per il mercurio inorganico l'EFSA nel 2012 ha stabilito una dose settimanale accettabile (*Tolerable Weekly Intake*, TWI)¹ di $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo, espressa come mercurio (EFSA, 2012). La TWI stabilita nello stesso documento per il metilmercurio è $1,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo, espressa come mercurio (EFSA, 2012), molto simile al valore identificato in precedenza dal *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) – Comitato congiunto FAO/WHO di esperti sugli additivi alimentari – di $1,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo al fine di proteggere il feto in via di sviluppo dagli effetti neurotossici (JECFA, 2004). La recente valutazione dell'ATSDR (2022) riporta un valore simile, identificando in *Minimal Risk Level* di $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo al giorno, sempre utilizzando come effetti critici quelli neurotossici in grado di alterare il Quoziente Intellettivo (QI) dei bambini.

Il mercurio è considerato dalla *World Health Organization* (WHO) una delle 10 sostanze (o gruppi di sostanze) chimiche che causano maggiori preoccupazioni per gli effetti che può produrre nella popolazione esposta (WHO, 2017). La WHO indica per le acque potabili un valore di linea guida pari a $1 \mu\text{g}/\text{L}$ per il mercurio totale mentre per la qualità dell'aria un valore di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

¹ Poiché è un composto che tende a bioaccumulare si definisce una dose settimanale accettabile anziché una dose giornaliera accettabile

(come media annuale). La WHO si è anche espressa relativamente alla sicurezza del thimerosal (etilmercurio) contenuto nei vaccini (WHO, 2012) concludendo che alla luce delle evidenze disponibili, l'etilmercurio viene metabolizzato velocemente dagli organismi e non accumula a differenza del metilmercurio e ha un pattern di esposizione tale che non pone alcun rischio per la salute.

L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) considera il mercurio e i suoi composti inorganici non classificabili come cancerogeni per l'uomo (Gruppo 3) e il metilmercurio come possibile cancerogeno per l'uomo (Gruppo 2B). L'Unione Europea (UE) classifica il mercurio (n. CAS 7439-97-6) in base al Regolamento (CE) 1272/2008 relativo alla classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze e delle miscele – “Regolamento CLP” presenta le classi e categorie di pericolo indicate in Tabella 1.

Tabella 1. Classificazione ed etichettatura armonizzate del mercurio in base al Regolamento 1272/2008 (CLP)

Classe e categoria di pericolo	Indicazione di pericolo	
Acute Tox 2 - Tossicità acuta di categoria 2	H330	letale se inalato
Repr. 1B - Tossicità per la riproduzione di categoria 1B	H360D	può nuocere al feto
STOT RE 1 - Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta di categoria 1	H372	provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
Aquatic Acute 1 – Tossicità acuta per l'ambiente acquatico di categoria 1	H400	molto tossico per gli organismi acquatici
Aquatic Chronic 1 - Tossicità cronica per l'ambiente acquatico di categoria 1	H410	molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

La fonte della classificazione armonizzata in Tabella 1 è il web ECHA²: si ricorda che il sistema di classificazione in Europa è basato esclusivamente sul pericolo (*hazard-based*), vale a dire sulle caratteristiche intrinseche della molecola classificata, senza considerare le dosi di esposizione che sono necessarie perché certi effetti si possano verificare e con quale gravità, informazioni che attengono alla caratterizzazione della relazione dose-risposta, tipica del processo di valutazione dei rischi per la salute (*risk-based*).

Per quanto riguarda i limiti di edibilità, il Regolamento comunitario europeo 1881/2006 e ssmii della Commissione del 19 dicembre 2006 ha definito i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari ed ha individuato dei valori limite (riferendosi a mercurio totale) per i prodotti della pesca in genere di 0,5 mg/kg peso fresco e solo per una ristretta lista di specie ittiche valori di 1 mg/kg peso fresco.

I dati di esposizione raccolti dall'EFSA indicano che è proprio il consumo di pesce, in particolare tonno, pesce spada, merluzzo, merlano e luccio, una delle principali fonti di esposizione umana al metilmercurio attraverso la dieta in Europa per tutte le fasce d'età, con l'aggiunta del nasello per i bambini. Se è improbabile che l'esposizione media al metilmercurio presente negli alimenti superi la TWI, ciò non è vero nel caso dei forti consumatori di prodotti ittici (risultata, in generale, circa doppia rispetto alla popolazione totale). Particolare considerazione è stata data all'esposizione di donne in gravidanza, il cui feto verrebbe esposto al mercurio proprio durante un periodo critico per lo sviluppo cerebrale e del sistema nervoso: feti, neonati e bambini nelle varie età dello sviluppo rappresentano infatti una categoria di popolazione

² <https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/15915>

più suscettibile. È invece stato considerato improbabile che l'esposizione al mercurio inorganico attraverso gli alimenti superi la TWI.

Tuttavia l'EFSA (EFSA, 2015) non trascura i benefici per la salute derivanti dal consumo di pesce e prodotti ittici in genere, dovuti – per fare un esempio – alla presenza acidi grassi polinsaturi omega-3 a catena lunga. A questo proposito ha pubblicato un parere che mette a confronto i sicuri benefici dai potenziali rischi di contaminazione con metilmercurio. La principale conclusione è quella di continuare ad introdurre pesce nella propria dieta, limitando il consumo di specie ittiche con un elevato contenuto di metilmercurio (tra cui il pescespada, il luccio, il tonno e il nasello).

Health Canada fissa il limite di contenuto di mercurio nel pesce a 0,5 mg/kg pesce, consiglia però ai propri cittadini di limitare il consumo di tonno fresco/congelato, squalo, pesce spada, escolar, marlin e pesce specchio atlantico. Si tratta infatti di pesci predatori, che mangiando altri pesci potenzialmente contaminati a causa della biomagnificazione hanno livelli di Hg più alti. In generale, la raccomandazione è di mangiare non più di 150 g a settimana di queste specie di pesci insieme. Tuttavia, le donne che sono o potrebbero rimanere incinte e che allattano possono mangiare fino a 150 g al mese. I bambini di età compresa tra i 5 e gli 11 anni possono mangiare fino a 125 g al mese. I bambini molto piccoli tra 1 e 4 anni non dovrebbero mangiare più di 75 g al mese di queste specie di pesci (Health Canada, 2019).

La USEPA (*US Environmental Protection Agency*) insieme alla FDA (*Food and Drug Administration*) fornisce sul suo sito web informazioni specifiche sulla scelta del pesce da consumare e dei relativi livelli da consumare sia per donne in età fertile che per i bambini che rappresentano i gruppi di popolazione più a rischio (USEPA-FDA, 2019). Le due agenzie hanno determinato la quantità massima di assunzione accettabile confrontando la dose di riferimento (RfD) sviluppata dall'EPA con l'esposizione prevista dal consumo di diverse specie di pesci. La RfD cronica orale rappresenta l'esposizione che una persona può sperimentare nel corso della vita senza apprezzabili rischi per la salute. La RfD per il mercurio in particolare è protettiva nei confronti degli effetti sullo sviluppo neurologico nella finestra critica per lo sviluppo di un feto durante la gravidanza ed è pari a 0,1 µg mercurio/kg peso corporeo al giorno (IRIS, 2001). Esprimendo il consiglio in termini di raccomandazioni per l'assunzione settimanale di pesce basate sulla RfD, le agenzie mirano ad aiutare i consumatori a ridurre l'esposizione al mercurio, consentendo loro anche di ottenere benefici per la salute dal consumo di pesce.

A livello internazionale nel 2013 l'Italia è stata uno dei primi paesi firmatari (in totale 128) della Convenzione Internazionale di Minamata³ che ha l'obiettivo principale di proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti negativi delle emissioni e dei rilasci antropogenici di mercurio e di composti contenenti mercurio. La Convenzione raccomanda, tra l'altro, di ridurre i rilasci di mercurio nel suolo e nell'acqua. Parallelamente all'iter che ha portato alla ratifica della Convenzione di Minamata da parte dell'Unione Europea, il 17 maggio 2017 è stato adottato il nuovo Regolamento (UE) 2017/852 sul mercurio che abroga e sostituisce il Regolamento (CE) 1102/2008, ampliandone la portata e sviluppando i contenuti della Convenzione di Minamata.

Considerazioni sulla presenza di cinabro nei sedimenti marini

Nei sedimenti marini nell'area dell'alto Adriatico - Golfo di Trieste influenzati dai depositi del fiume Isonzo, è stata riportata la presenza di cinabro (HgS), del quale è nota la diversa

³<https://www.mercuryconvention.org/en>

biodisponibilità rispetto ad altre forme di mercurio inorganico. I processi e i meccanismi chimici e biologici implicati nella formazione e nella dissoluzione di HgS nell'ambiente sono stati presi in esame da una review recente (Chen *et al.*, 2017), dalla quale risulta che i processi di dissoluzione pur generalmente lenti (con un tasso di circa 0,1%) sono continuamente attivi. La dissoluzione chimica può seguire tre percorsi differenti: 1) la formazione di un complesso con Hg^{2+} a opera di agenti complessanti come la sostanza organica disciolta, polisolfuri, tiosolfati, cisteina, acido mercapto-acetico, cianuri e acido etilen-diammino tetracetico; 2) la liberazione di zolfo volatile o solubile e mercurio ridotto attraverso ossidazione in sulfati o metilazione e formazione di dimetil-solfuri; 3) allontanamento del mercurio a opera di altri metalli (Cu^+ e Fe^{++}). Generalmente il primo dei tre percorsi è quello prevalente. Alcuni studi suggeriscono inoltre che vari tipi di batteri sono inoltre in grado di facilitare la dissoluzione del HgS.

Del resto in uno studio proprio sul golfo di Trieste è proposto un bilancio globale del mercurio totale e metilato all'interfaccia acqua e sedimento, che dovrebbe fornire la quantità di Hg rilasciato e potenzialmente biodisponibile. Nelle conclusioni viene stimato che circa il 23% del mercurio rilasciato nella colonna d'acqua sia in forma metilata e che di questo circa il 50% sia prodotto direttamente in loco attraverso i processi di dissoluzione delle forme più stabili (Covelli, 1998).

D'altra parte la presenza di mercurio nel biota indica chiaramente che il mercurio presente è biodisponibile e può attraverso la catena alimentare arrivare a esporre le popolazioni di zona al metilmercurio.

Considerazioni sui possibili rischi per la salute relativi al consumo di pesce

Nell'ambito della sua attività questo Istituto ha fornito vari pareri alla Regione Friuli Venezia Giulia sulla base dei dati forniti in relazione allo stato di qualità delle diverse matrici ambientali acquatiche nella Regione Friuli Venezia Giulia, al fine di poter verificare l'impatto della contaminazione diffusa dei sedimenti sull'edibilità dei prodotti ittici e i possibili rischi per la salute associati al loro consumo. I dati pervenuti sono di diversa tipologia e riguardano il biota, i sedimenti e la colonna d'acqua. Quegli stessi dati in modo più organico sono anche riportati in altro capitolo di questo rapporto.

Per quanto riguarda le specie acquatiche edibili, i dati medi di contenuto di Hg relativi ai molluschi bivalvi *Chamelea gallina* (vongola comune), *Mytilus galloprovincialis* (mitilo), *Callista chione* (fasolaro) raccolti dal 2005 al 2017 risultano nel range $0,04 \pm 0,02 - 0,12 \pm 0,05$ mg Hg per kg di biota, tutti ampiamente al di sotto dei limiti di edibilità, secondo quanto previsto dal Regolamento (CE) 1881/2006, risultando perciò conformi. Tuttavia ai fini di una maggiore protezione della salute, è opportuno confrontare questi valori con la TWI identificata dall'EFSA per il metilmercurio di 1,3 µg/kg peso corporeo. Facendo una stima grezza e assumendo che:

- la maggior parte del Hg sia in forma organica nel biota, può essere considerato come caso peggiore che la totalità del contenuto sia metilmercurio;
- il consumo cronico di generico “seafood” per l'Italia è indicato in 134,5 g al giorno (al 95° percentile) nel data base EFSA Foodex;
- il peso corporeo di 60 kg.

I dati disponibili e raccolti dalla Regione Friuli Venezia Giulia sui molluschi bivalvi con valori di contaminazione $\leq 0,1$ mg/kg di biota indicano che i valori di intake di metilmercurio sono inferiori o di poco superiori alla TWI stabilita dall'EFSA.

Per quanto riguarda i dati non sistematici derivanti dal controllo del pescato dai mercati ittici nel periodo 2010-2011, 2015 e 2017 riguardanti varie classi e specie tra cui seppie, sgombri, orate, cefali, sardine, sugarelli, ghiozzi la situazione risulta diversa, in quanto i valori, seppur in gran parte al di sotto dei limiti normativi di edibilità (Regolamento (CE) 1881/2006), sono mediamente più alti rispetto a quelli rilevati nei molluschi bivalvi. In 3/42 casi, i valori sono addirittura al di sopra dei limiti di edibilità (0,78-0,82 mg Hg per kg di biota) per pesci teleostei e ghiozzi, tipici pesci di fondale.

Considerando che il consumo cronico di generico pesce per l'Italia è indicato in 135 g al giorno (al 95° percentile) nel data base EFSA Foodex, solo per 15/42 casi l'*intake* sarebbe inferiore alla TWI. Per il consumo di pesce la TWI sarebbe molto spesso superata, fino a 6 volte per contenuti di mercurio pari al limite di edibilità.

Le stime di esposizione della popolazione non sono “raffinate” sia per il numero limitato di campioni analizzati (di cui non si conosce la reale “rappresentatività”), sia per l’uso di consumi “generici”, non relativi alle specifiche specie di pesce e alle abitudini alimentari della popolazione locale. Con questa consapevolezza e tenendo conto della situazione della zona in esame, il consumo del pesce pescato nelle acque marino-costiere e lagunari della Regione Friuli Venezia Giulia non sembra rappresentare una situazione di specifico immediato allarme, ma suggerisce la necessità di non sovraccaricare in alcun modo l’ambiente marino della zona e di procedere con misure volte a una riduzione dell’inquinamento da mercurio. Le autorità locali potrebbero anche procedere dando raccomandazioni specifiche in merito alla limitazione di consumo di certe specie, note per essere caratterizzate da un più elevato tenore di mercurio. Questo anche nell’ottica di proteggere gli eventuali forti consumatori, che come anche indicato nella valutazione dell’EFSA sicuramente hanno un tenore di ingestione di metilmercurio superiore alla TWI e i gruppi di popolazione più a rischio.

Si sottolinea che le considerazioni fatte sono perfettamente in linea con le raccomandazioni stilate da USEPA/FDA, Health Canada e anche dall’EFSA di non eliminare il pescato dalla propria dieta, ma di limitare fortemente il consumo di specie di pesci predatori di grossa taglia e di pesci di fondale che hanno contenuti di mercurio elevati e che se consumati regolarmente potrebbero portare a rischi per la salute soprattutto nei gruppi suscettibili.

Bibliografia

- Alava JJ, Cheung WWL, Ross PS, Sumaila RU. Climate change-contaminant interactions in marine food webs: Towards a conceptual framework. *Glob Change Biol* 2017;23:3984-4001.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for mercury*. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service; 1999. Disponibile all’indirizzo:
<http://www.davidborowski.com/work/ATSDR%20ToxProfiles%202007/Data/MERCURY.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for mercury*. Draft for public comments Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service; 2022. Disponibile all’indirizzo: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp46.pdf>; ultima consultazione 19 settembre 2022.
- Chen Y, Yongguang Y, Jianbo S, Guangliang L, Ligang H, Jingfu L, Yong C, Guibin J. Analytical methods, formation, and dissolution of cinnabar and its impact on environmental cycle of mercury. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2017;47(24):2415-47. DOI: 10.1080/10643389.2018.1429764.
- Covelli S. *Ciclo biogeochimico del mercurio nei sedimenti del golfo di Trieste*. Dottorato di ricerca in Scienze Ambientali (Scienza Del Mare), X Ciclo. Università degli Studi di Trieste; 1998. p. 17-26.

- Custodio HM, Harari R, Gerhardsson L, Skerfving S, Broberg K. Genetic influences on the retention of inorganic mercury. *Arch Environ Occup Health* 2005;60:17-23.
- EFSA (European Food Safety Authority). Panel on contaminants in the food chain (CONTAM); scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal* 2012;10(12):2985. DOI:10.2903/j.efsa.2012.2985.
- EFSA Scientific Committee. Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risks of methylmercury in fish/seafood. *EFSA Journal* 2015;13(1):3982.
- European Commission. *Mercury and its compounds. EQS substance datasheet. Final version*. Brussels: European Commission; 2005. Disponibile all'indirizzo: https://circabc.europa.eu/sd/a/ff8e163c-71f6-4fc0-98ef-875a20add4c8/21_Mercury_EQSdatasheet_150105.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Friberg L. Studies on the metabolism of mercuric chloride and methylmercury dicyandiamide. *Arch Environ Health* 1959;20:42-49.
- Health Canada. *Guidelines for canadian drinking water quality: guideline technical document – Mercury*. Ottawa, ON: Health Canada; 2009. Disponibile all'indirizzo: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-mercury.html>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Health Canada. *Mercury in fish – Questions and answers*. Ottawa, ON: Health Canada; 2019. Disponibile all'indirizzo: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/food-safety/chemical-contaminants/environmental-contaminants/mercury/mercury-fish.html>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Hursh JB, Clarkson TW, Miles EF, Goldsmith LA. Percutaneous absorption of mercury vapor by man. *Arch Environ Health* 1989;44:120-7.
- IRIS (Integrated Risk Information System). *Methylmercury (MeHg)*. IRIS. Washington, DC: USEPA; 2001. Disponibile all'indirizzo: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=73; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). Meeting and international programme on Chemical Safety. Methylmercury. In: JECFA (Ed.). *Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Report of the 61st Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (International Programme on Chemical Safety)*. Geneva: World Health Organization; 2004. p. 565-623.
- SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks). *Scientific opinion on the safety of dental amalgam and alternative dental restoration materials for patients and users (update)*. Luxembourg: European Commission; 2015.
- USEPA-FDA (United States Environmental Protection Agency- Food and Drug Administration). *EPA-FDA Advice about eating fish and shellfish*. Washington, DC: USEPA-FDA; 2019.
- WHO (World Health Organization). Global Advisory Committee on Vaccine Safety. *Wkly Epidemiol Rec* 2012;87(30):281-7.
- WHO (World Health Organization). *Mercury and health*. Geneva: WHO; 2017. Disponibile all'indirizzo: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>; ultima consultazione 20 giugno 2022.

EFFETTI NEUROTOSSICI DEL MERCURIO: STUDI EPIDEMIOLOGICI REGIONALI

Marika Mariuz (a), Gabriella Trani (a), Paolo de Alti (b), Katia Crovatto (b), Anna Pino (c)

(a) Direzione centrale salute, politiche sociali e disabilità, Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

(b) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile, Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

(c) Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

Il mercurio (Hg) è un inquinante estremamente pericoloso per la salute umana e la sua tossicità si differenzia in funzione della forma chimica di assunzione pur rimanendo il sistema nervoso centrale e il rene i due principali organi bersaglio. Il Hg può essere presente nell'ambiente nelle forme chimiche di mercurio elementare, inorganico e organico.

Il mercurio elementare (Hg^0), liquido e altamente volatile a temperatura ambiente, viene emesso in atmosfera sotto forma di vapore da numerose fonti sia antropiche che naturali. Escludendo le esposizioni di tipo professionale la principale fonte di esposizione umana è rappresentata dai vapori rilasciati dall'otturazione dentale.

Studi effettuati sull'uomo hanno mostrato che il 70-80% del Hg^0 inalato viene assorbito dai polmoni e passa nel torrente circolatorio per essere distribuito in tutto il corpo. Il Hg^0 viene assorbito molto poco attraverso il tratto gastrointestinale (0,04%) probabilmente a causa della sua rapida ossidazione a livello gastrico nel catione mercurico (Hg^{2+}) e del successivo legame con i gruppi sulfidrilici (-SH) delle proteine. Anche l'assorbimento cutaneo è trascurabile (assorbimento pari al 2% dell'assorbimento polmonare). Una volta all'interno dei globuli rossi il Hg^0 viene rapidamente ossidato a Hg^{2+} a opera dell'enzima catalasi e si accumula in questa forma in diversi tessuti primi tra tutti i reni. Grazie all'elevata liposolubilità il Hg^0 è in grado di attraversare la barriera placentare mentre viene escreto solamente in minima quantità nel latte materno. In seguito a esposizione il tempo di dimezzamento della concentrazione del Hg^0 nel sangue va dai 3 ai 18 giorni.

Le forme inorganiche del mercurio (IHg) possono avere stato di ossidazione +1 e +2 e derivano dall'unione del Hg con elementi non metallici come il cloro (Cl), lo zolfo (S) e l'ossigeno (O). I composti corrispondenti allo stato di ossidazione +2 (composti mercurici) hanno natura prevalentemente covalente, tendono a idrolizzarsi in soluzione acquosa, volatilizzano con il calore e vengono facilmente ridotti allo stato +1 (composti mercuriosi) e a Hg^0 . I composti corrispondenti allo stato di ossidazione +1 (composti mercuriosi), nei quali due atomi di Hg sono legati da un legame covalente metallo-metallo a formare lo ione dimero Hg_2^{2+} , hanno natura ionica, si formano con minore frequenza e tendono facilmente al disproporzionamento $Hg_2^{2+} \rightarrow Hg + Hg^{2+}$.

Gli effetti tossici dovuti all'esposizione al IHg sono stati associati principalmente a esposizioni di tipo lavorativo; nella popolazione generale la principale fonte di esposizione al IHg è costituita dai vapori di Hg^0 rilasciati dalle otturazioni dentali. Meno del 10% del IHg assunto con la dieta è assorbito dal tratto gastrointestinale.

A livello del sangue il Hg^{2+} è trasportato per più del 50% a livello plasmatico e presenta un tempo di dimezzamento pari a circa 28 giorni. Il Hg^{2+} non è in grado di attraversare la barriera ematoencefalica e la placenta mentre viene escreto nel latte materno legato alle albumine e alle caseine sieriche.

Esistono diversi composti organici del mercurio tra i quali il più pericoloso e diffuso è il monometilmercurio o metilmercurio (MeHg). Il MeHg non ha applicazioni industriali ma si

origina dalla metilazione dei cationi Hg^{2+} a opera di alcuni batteri anaerobi che vivono nel suolo e nei sedimenti marini, lacustri e fluviali.

La maggior parte del MeHg presente nell'ambiente è un prodotto della respirazione dei batteri anaerobi zolfo-riducenti. Nella reazione di metilazione un atomo o un gruppo ionico di un composto del Hg (stato di ossidazione +2) è rimpiazzato da un gruppo metile (-CH₃) originando il catione monometilmercurico (CH₃Hg⁺). Il catione monometilmercurico si combina rapidamente con anioni quali lo ione cloruro (Cl⁻), lo ione idrossido (OH⁻), lo ione nitrato (NO₃⁻) e altri gruppi anionici tipicamente presenti negli acidi umici e fulvici del suolo e dei sedimenti.

La neurotossicità del MeHg è nota soprattutto in seguito ad alcune vicende di intossicazione collettiva del secolo scorso, prima fra tutte quella che interessò negli anni '50-'60 la città di Minamata in Giappone, dove l'assunzione di pesce contaminato dal Hg rilasciato nelle acque della baia da un complesso industriale per la produzione dell'acetaldeide interessò con gravi conseguenze oltre 12.000 persone (Tsubaki & Irukayama, 1977). Le persone intossicate manifestarono disordini neurologici caratterizzati da atassia, parestesia, indebolimento del campo visivo, perdita dell'udito, difficoltà ad articolare le parole, disordine mentale e nei casi più gravi paresi e morte. I bambini nati da donne che avevano consumato pesce contaminato presentarono alla nascita marcate anomalie neurologiche, ritardo mentale e paralisi cerebrale anche in assenza di effetti tossici rilevabili nelle madri. I livelli di Hg misurati nei capelli dei bambini erano compresi tra 10 e 100 ppm, mentre non erano disponibili misurazioni su quelli materni. Un altro episodio di intossicazione dovuta al MeHg avvenne in Iraq tra il 1971 e il 1972. L'esposizione in questo caso avvenne attraverso il consumo di pane preparato utilizzando sementi trattate con il MeHg come fungicida. Anche in questo caso i bambini esposti in utero al MeHg (in particolare durante il terzo trimestre di gestazione) mostraronon la più alta sensibilità manifestando grave ritardo mentale, ipotonìa muscolare e ariflessia. In entrambi gli episodi di intossicazione si riscontrò un periodo di latenza (16-38 giorni in Iraq e diversi anni in Giappone) tra l'esposizione al MeHg e la manifestazione dei sintomi neurotossici (Harada, 1995).

Sia il cervello dell'adulto che quello del feto risultano estremamente sensibili alla tossicità del MeHg anche se il sistema nervoso in via di sviluppo risulta essere particolarmente reattivo all'azione di questo tossico. Il MeHg è in grado di attraversare facilmente la barriera ematoencefalica e la barriera placentare attraverso dei carriers aminoacidici. I neonati e i bambini inoltre possono essere esposti al MeHg anche attraverso il latte.

Nell'uomo il 95% del MeHg ingerito attraverso il cibo è assorbito dal tratto gastrointestinale, da qui passa al sistema circolatorio dove viene trasportato per il 90% all'interno dei globuli rossi grazie ai legami con i gruppi -SH dell'emoglobina e per il 10% nel plasma. Nel corpo quasi tutto il MeHg si trova legato all'albumina, al glutathione (GSH) o alla o alla L-Cisteina (L-Cys) e la formazione di questi complessi sembra essere alla base del maggiore o minore assorbimento del MeHg all'interno dei diversi organi. La formazione di complessi con la D-cisteina (D-Cys) invece ostacola la penetrazione del MeHg all'interno delle cellule endoteliali dei capillari cerebrali mentre la formazione di complessi con la L-metionina (L-Met) la abolisce totalmente. Nei tessuti dei pesci il MeHg si ritrova prevalentemente proprio sotto forma di complessi MeHg-L-Cys, aumentando in questo modo il rischio di contaminazione attraverso il consumo di pesce. Una parte del MeHg penetrato nel cervello viene rapidamente demetilato alla forma inorganica Hg²⁺; i meccanismi con i quali il MeHg esercita la propria neurotossicità non sono stati ancora del tutto compresi, ma sembrano essere correlati alla capacità del catione Hg²⁺ di legarsi ai gruppi -SH di enzimi, canali ionici e recettori di membrana causando l'inibizione dei più importanti sistemi antiossidanti cellulari quali l'N-acetil-L-cisteina (NAC), l'acido alfa-lipoico (ALA) e il GSH oltre che la produzione di radicali liberi. All'interno del sistema nervoso centrale il MeHg si accumula all'interno degli astrociti con tempi di dimezzamento estremamente lunghi e causando intense disfunzioni neurologiche.

L'eccitotossicità è un fenomeno di tossicità neuronale conseguente all'esposizione a elevate concentrazioni di glutammato (Glu), il principale neurotrasmettore eccitatorio del sistema nervoso centrale.

I recettori ionotropici postsinaptici del Glu sono regolati dal N-metil-D-aspartato (NMDA) e una volta attivati dal proprio ligando o da altri fattori lasciano fluire ioni Na^+ e Ca^{2+} all'interno del neurone e ioni K^+ al suo esterno. L'eccitotossicità è una delle cause principali delle neurotossicità del MeHg ed esiste una correlazione molto forte tra le aree del cervello caratterizzate da elevata incidenza di danni neuronali indotti dal Hg e le aree con la maggior densità di recettori NMDA. Ad esempio, le cellule cerebellari molecolari e del Purkinje, che vengono risparmiate in condizioni di avvelenamento cronico da Hg, hanno una scarsissima popolazione di recettori NMDA. Al contrario le cellule granulari cerebellari, che sono un bersaglio primario nella neurodegenerazione indotta dal Hg, esprimono un'elevata densità di recettori NMDA. Un'elevata densità di recettori NMDA è presente anche nella corteccia visiva primaria un sito particolarmente coinvolto nel danno indotto dal MeHg.

Il MeHg inibisce la penetrazione del Glu negli astrociti determinando un'eccessiva concentrazione di aminoacidi eccitatori nel liquido extracellulare con conseguente iperstimolazione del neurone post-sinaptico e distruzione del dendrite o dell'intero neurone per mezzo di processi di necrosi e apoptosi.

In presenza di MeHg la capacità degli astrociti di assorbire e rimuovere il Glu in eccesso si deteriora, determinando un aumento di eccitotossicità mediata dai recettori NMDA. In particolare, il sistema di neutralizzazione del Glu da parte degli astrociti è altamente sensibile al Hg^{2+} ; il catione Hg^{2+} interagisce con alcuni gruppi -SH critici situati a livello di specifici siti della membrana cellulare dell'astrocita inattivando i sistemi cellulari alla base dell'assorbimento dell'inattivazione e dello smaltimento del Glu in eccesso.

Il MeHg inoltre è in grado di alterare la corretta omeostasi dei mitocondri attraverso l'interazione con i gruppi -SH di specifiche proteine coinvolte nella produzione/detossificazione dei radicali liberi.

Il legame tra MeHg e residui proteici interferisce con l'attività degli enzimi, rallentando l'ingresso del glucosio nella cellula e l'attività dell'ATP di membrana, riducendo gli scambi sodio-potassio essenziali per il corretto funzionamento del sistema nervoso. I danni rilevabili sono atrofia del cervello e del cervelletto con riduzione del numero dei neuroni e aumento del tessuto interstiziale a livello del sistema nervoso centrale e alterazioni della guaina mielinica dei nervi a livello del sistema nervoso periferico.

L'esposizione a dosi elevate di MeHg determina disturbi sensoriali, costrizione del campo visivo, atassia, diminuzione cognitiva e morte; le aree del cervello maggiormente colpite risultano la corteccia visiva primaria e il *cerebellum*. L'esposizione a basse dosi è connessa a ipoestesia, atassia, disartria, disturbi sensitivi e indebolimento della capacità uditiva e visiva; diversi studi inoltre hanno dimostrato che l'esposizione a basse concentrazioni di MeHg è in grado di aumentare i ripiegamenti anomali della proteina α -sinucleina, componente principale delle placche fibrillari che caratterizzano il morbo di Parkinson e aumentare la secrezione della proteina β -amiloide 1-40 e 1-42 coinvolta nell'eziopatogenesi del Morbo di Alzheimer.

L'inibizione dei sistemi antiossidanti cellulari associata alla produzione di radicali liberi sembra essere connessa anche a un aumento del rischio di malattie cardio e cerebro-vascolari.

Il tempo di dimezzamento del MeHg nel sangue è pari a 70 giorni negli individui adulti, a 90 giorni nei bambini e a 46 giorni nelle donne che allattano. Il MeHg viene escreto per il 90% attraverso le feci e in minima parte attraverso le urine e il sudore; l'escrezione del MeHg inoltre segue il ciclo entero-epatico, previa demetilazione a livello intestinale, rallentando in questo modo il processo di eliminazione.

Il MeHg assunto dalla donna in gravidanza attraverso la dieta può causare danni persistenti al sistema nervoso centrale del feto anche in assenza di effetti tossici nelle madri, con danni rilevabili sia durante lo sviluppo embrionale che in età scolare, determinando nel cervello fetale in via di sviluppo un'errata differenziazione, divisione e migrazione neuronale attraverso il legame con i gruppi SH delle tubuline, le principali proteine che costituiscono i microtubuli neuronali. La sensibilità del cervello fetale in via di sviluppo è da 2 a 5 volte maggiore rispetto a quella dell'adulto.

Escludendo le esposizioni di tipo professionale, la principale fonte di esposizione umana al MeHg è costituita dal consumo di pesce, frutti di mare e mammiferi marini. Il MeHg è un composto fortemente tossico e biodisponibile e una volta assorbito dai produttori primari tende a bioaccumularsi nel passaggio attraverso la catena alimentare acquatica. I grandi pesci predatori che occupano i vertici della catena alimentare acquatica risultano essere la fonte più importante di introduzione di MeHg nell'organismo umano.

Nei pesci il MeHg, solubile in acqua, penetra sia attraverso l'alimentazione sia attraverso le branchie accumulandosi nei muscoli assiali. I livelli di Hg nei pesci generalmente aumentano con l'età, le dimensioni e il peso; l'accumulo varia significativamente tra le specie e si assume sia correlato alla dieta, in quanto è maggiore nei pesci di acqua dolce e salata aventi livelli trofici più elevati (Miklavcic *et al.*, 2011). All'interno dello stesso livello trofico, pesci diversi possono differire notevolmente nel contenuto di Hg e la concentrazione di Hg in un pesce non può essere stimata in modo affidabile sulla base delle concentrazioni determinate nelle altre matrici ambientali quali ad esempio l'acqua e i sedimenti. I tempi di dimezzamento del MeHg, se gli organismi acquatici esposti vengono spostati in aree non contaminate, vanno da 6 mesi per i mitili (*Mytilus*) a 2 anni per il luccio (*Esox lucius*) (Majori *et al.*, 1967).

L'esposizione al MeHg attraverso il consumo di pesce differisce notevolmente dall'avvelenamento acuto da MeHg. Attraverso il consumo di pesce l'organismo umano è esposto a concentrazioni estremamente basse di MeHg per periodi di tempo estremamente lunghi. Da molti anni si discute relativamente ai benefici e ai rischi derivanti dal consumo di pesce durante la gravidanza.

Il pesce offre alcuni nutrienti essenziali per la crescita e lo sviluppo del cervello del feto, ma può contenere una quantità variabile di MeHg. La reale portata del possibile rischio per la salute derivante dalla presenza del MeHg nel pesce tuttavia non è stata ancora chiarita. Dal momento che la tossicità del MeHg è stata dimostrata anche a basse concentrazioni, l'esposizione a questo composto dovrebbe essere ridotta al minimo determinando in questo modo una drastica diminuzione dei consumi di pesce. In termini di prevenzione però questa strada non è completamente percorribile in quanto il pesce è componente essenziale di una dieta equilibrata e fornisce importanti nutrienti.

Sebbene i diversi studi effettuati a livello internazionale (Grandjean *et al.*, 1998; Debes *et al.*, 2006; Hibbeln *et al.*, 2007; Davidson *et al.*, 2008a; Davidson *et al.*, 2008b; Holmes *et al.*, 2009; Suzuky *et al.* 2010; Bose-O'Reilly *et al.*, 2010; Llop *et al.*, 2012; Strain *et al.*, 2015; Van Wijngaarden *et al.*, 2017; Vejrup *et al.*, 2018) non abbiano portato a risultati univoci relativi ai possibili effetti neurologici causati dall'esposizione prolungata a basse dosi di MeHg, l'Agenzia per la protezione dell'ambiente americana (*Environmental Protection Agency*, EPA) ha stabilito per il MeHg un valore di assunzione massimo quotidiano pari a 0,1 µg/kg di peso corporeo (EPA, 1997), il *Joint Expert Committee on food Additives* (JEFCA) della FAO/WHO (*Food and Agriculture Organization/World Health Organization*) ha stabilito, per la protezione del feto dagli effetti neurotossici, un valore provvisorio di assunzione massimo settimanale (*Provisional Tolerable Weekly Intake*, PTWI) pari a 1,6 µg/kg di peso corporeo (corrispondente a 0,23 µg/kg al giorno) (WHO, 2004), mentre gli esperti della *European Food Safety Authority* (EFSA) hanno indicato un valore di assunzione massimo settimanale (TWI) più basso, pari a 1,3 µg/kg. La

differenza tra i valori di assunzione tollerabili riflette differenti presupposti nella valutazione del rischio, oltre che metodologie diverse nell'analisi dei dati e nei fattori di incertezza utilizzati (NRC, 2000).

L'EPA ha anche calcolato attraverso un modello statistico e utilizzando un fattore di incertezza pari a 10, il *BenchMark Dose Level* (BMDL) che definisce il *cut-off* tra presunta innocuità e tossicità; come valori di cut-off sono stati scelti una concentrazione di mercurio totale (THg) pari a 1,2 µg/g nei capelli materni e una concentrazione di THg pari a 5,8 µg/L nel sangue del cordone.

Il valore BMDL rappresenta il limite inferiore di confidenza al 95% della dose che aumenterebbe la probabilità che il 5% della popolazione ottenessse un punteggio anormale al Boston Naming Test, un test neuropsicologico per i bambini in età scolare che valuta l'abilità di scegliere la parola appropriata per l'espressione di un particolare concetto. Le concentrazioni di THg misurate nei capelli vengono solitamente utilizzate come *Provisional tolerable weekly intake* s di esposizione principale negli individui per i quali si possano escludere esposizioni occupazionali o ambientali e per i quali la principale fonte di esposizione sia costituita dal MeHg assunto attraverso la dieta. Negli individui che consumano pesce circa l'80% del Hg presente nei capelli è sotto forma di MeHg, di conseguenza misurando la concentrazione di THg si ottiene una buona stima dell'effettiva quantità di MeHg assorbito dal follicolo del capello dal torrente circolatorio.

La concentrazione di THg presente nei campioni di capelli riflette la concentrazione di MeHg presente nel sangue nel momento in cui il capello si è formato. Dato che l'emivita del Hg nel sangue corrisponde a circa 50 giorni, la concentrazione di THg nel sangue costituisce una misura di esposizione recente mentre la concentrazione di THg nei capelli permette di ricapitolare l'esposizione di diversi mesi addietro. La concentrazione di Hg misurata nel sangue del cordone costituisce invece un ottimo *biomarker* per valutare l'esposizione al MeHg nel feto; il MeHg viene trasportato attivamente attraverso la placenta e il Hg presente nel sangue del cordone è quasi totalmente nella forma di MeHg. Considerato che il cordone ombelicale si sviluppa prevalentemente nel corso del secondo e del terzo trimestre di gestazione, la concentrazione di MeHg nel sangue del cordone può essere considerata come un indicatore dell'esposizione fetale media al Hg durante il terzo trimestre.

Secondo il valore di assunzione giornaliero tollerabile stabilito dall'EPA una donna di 70 kg potrebbe assumere al massimo circa 50 µg di MeHg a settimana; questo valore è stato calcolato sulla base del limite inferiore di confidenza al 95% della dose che in caso di esposizione prenatale potrebbe determinare risultati anomali ai test di sviluppo neurologico e moltiplicato per un fattore di incertezza di almeno dieci volte.

Considerando che la concentrazione media di MeHg nel pesce marino e d'acqua dolce è pari a circa 0,2 mg/kg una donna di 70 kg potrebbe consumare all'incirca 35 g di pesce al giorno ovvero approssimativamente una porzione (150 g) di pesce a settimana.

La *Food and Drug Administration* (FDA) ed EPA hanno inoltre emanato una serie di raccomandazioni destinate sia alle donne in età fertile, con lo scopo di limitare il consumo di pesce evitando in particolare il consumo dei pesci predatori al vertice della catena alimentare acquatica, che alle donne in gravidanza, con lo scopo di evitare esposizioni potenzialmente dannose per il feto (US-FDA, 2001; HHS, 2004).

Pur rimanendo dell'incertezza sul livello minimo di esposizione prenatale al MeHg che sia causa di effetti tossici rilevabili sul sistema nervoso fetale, la letteratura disponibile fornisce consistenti evidenze della neurotossicità di esposizioni prenatali al MeHg corrispondenti a concentrazioni di THg nei capelli materni comprese tra 10 e 20 ppm.

Il Golfo di Trieste è una delle aree maggiormente soggette ad inquinamento da Hg dell'intero Mediterraneo (Covelli *et al.*, 2011; Emili *et al.*, 2011). Le cause di questa contaminazione sono da attribuirsi alla presenza nella vicina città slovena di Idrija dei giacimenti minerari di cinabro,

il minerale naturale del mercurio che chimicamente è un solfuro di mercurio (stato di ossidazione +2) con formula cristallochimica HgS.

Per anni le acque del torrente Idrijca, che attraversa la città di Idrija, hanno drenato i suoli mercuriferi del distretto minerario confluendo poi nel fiume Isonzo, il quale ha trasportato i sedimenti contaminati fino alla propria foce nel Golfo di Trieste. Il fiume Isonzo costituisce il principale apporto di acqua dolce al golfo di Trieste e il sistema Isonzo-Idrijca rappresenta l'anello di congiunzione tra la fonte di contaminazione e le sedi di accumulo parziale, ovvero l'area centrale del Golfo di Trieste, e finale, ovvero la Laguna di Grado e Marano (Kotnik *et al.*, 2005).

L'attività estrattiva della seconda più importante miniera di Hg al mondo si è protratta per circa 500 anni riducendosi gradualmente fino alla definitiva chiusura nel 1996. Complessivamente sono state scavate più di 5 milioni di tonnellate di roccia mineralizzata a Hg, essenzialmente HgS ma anche Hg nativo (Mlakar, 1974).

Sebbene la provenienza del Hg nell'area di Idrija sia legata al giacimento, la maggior parte del metallo rinvenibile nei suoli, nei sedimenti superficiali e lungo le sponde del fiume Isonzo e del suo affluente Idrijca è Hg rimobilizzato dall'attività mineraria, rilasciato nell'atmosfera dai condotti di ventilazione della miniera, dai camini dell'impianto di "arrostimento" della roccia mineralizzata e successivamente ricaduto al suolo con le precipitazioni. Gli stessi residui di lavorazione del minerale sono stati abbandonati in prossimità degli impianti lungo le sponde del corso d'acqua. Si stima che solo il 73% delle complessive 144.000 tonnellate di metallo estratto sia stato recuperato (Gosar *et al.*, 1997), mentre la restante parte sia stata dissipata nell'ambiente circostante. Gli apporti isontini, dispersi prevalentemente verso occidente a causa del sistema di circolazione antiorario delle correnti che caratterizzano l'Adriatico settentrionale, hanno contribuito ad incrementare le concentrazioni di Hg non solo nei sedimenti ma anche nella componente biotica delle adiacenti lagune di Marano e Grado (Brambati, 1997).

In aggiunta, lo sversamento di Hg nel fiume Aussa immissario della Laguna di Marano, determinato dall'impianto cloro-soda del complesso industriale di Torviscosa (UD), è iniziato nel 1949 e si è protratto fino al 1984 quando sono stati adottati metodi di recupero e depurazione adeguati (Daris *et al.*, 1993). Per tali ragioni, l'ambiente lagunare risulta aver subito, rispetto al Golfo di Trieste, una duplice contaminazione con modalità e tempi differenti in relazione alle due sorgenti menzionate.

Inizialmente, a causa della diffusa presenza di mercurio sulle matrici ambientali, la Laguna di Grado e Marano era stata dichiarata, con Decreto ministeriale 468 del 18 settembre 2001, "Sito d'intervento di bonifica di interesse nazionale". Successivamente, a seguito degli esiti della caratterizzazione dei sedimenti, con Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare 222 del 12 dicembre 2012, il perimetro del sito "Laguna di Marano e Grado" è stato ridefinito escludendo dalla precedente perimetrazione l'intero perimetro lagunare.

Nel 1999 un piccolo studio di coorte di nuovi nati (Coorte del Nord Adriatico) condotto dall'Università degli Studi di Udine ha esplorato la relazione tra l'esposizione prenatale al MeHg attraverso il consumo di pesce in gravidanza e lo sviluppo neurologico dei bambini nati tra il 1999 e il 2001 in 17 Paesi del Friuli Venezia Giulia (FVG) centrale e meridionale.

Furono arruolate 243 coppie mamma-bambino, 203 delle quali provenivano da 3 Paesi situati nella laguna (Grado, Marano Lagunare e Carlino) caratterizzati da un'economia basata sulla pesca mentre le restanti coppie provenivano da 14 Paesi situati nell'entroterra.

Le concentrazioni di THg e di MeHg vennero misurate nei campioni di capelli e di latte materno prelevati a due mesi dal parto e nei capelli dei bambini prelevati a 18 mesi, mentre le informazioni relative alla storia medica e occupazionale delle donne arruolate, alle caratteristiche socio-demografiche e allo stile di vita della famiglia, alla gravidanza, al parto e allo stato di salute del neonato furono raccolte attraverso un questionario strutturato somministrato alle donne arruolate nello studio.

Il consumo di pesce fresco locale e non, in scatola e surgelato durante la gravidanza e l'allattamento e il consumo di pesce da parte dei bambini a 18 mesi vennero indagati attraverso la somministrazione di un questionario semi-quantitativo che permise di rilevare il tipo, la frequenza e la provenienza del pesce fresco consumato dalle mamme e dai bambini nel periodo estivo e invernale. Lo sviluppo neuropsicologico di 52 bambini nati all'interno della coorte venne valutato a 18 mesi di età attraverso la somministrazione del *Denver Developmental Screening Test II* (DDST II).

Le concentrazioni di THg misurate nei campioni di capelli delle mamme risultarono direttamente associate con il consumo di pesce locale e raggiungevano livelli prossimi o superiori ai 10 ppm; inoltre, dopo aggiustamento per diversi potenziali fattori confondenti, il punteggio relativo alla scala di valutazione dello sviluppo motorio fine-adattivo del DDST II risultò inversamente associato alle concentrazioni di THg misurate nei campioni di capelli materni (Barbone *et al.*, 2004).

L'accertamento della presenza di deficit neurocomportamentali associati all'esposizione pre e postnatale al Hg, così come accade anche per altri contaminati chimici ambientali, è molto complesso e richiede periodi di osservazione estremamente lunghi in quanto gli effetti neurotossici possono manifestarsi anche in età scolare e/o adolescenziale così come emerso da due importanti studi di coorte avviati negli anni Ottanta alle isole Faroe e alle isole Seychelles (Grandjean *et al.*, 1998; Myers *et al.*, 2003).

Proprio per questo motivo lo sviluppo neuropsicologico di 154 (63,3%) bambini nati all'interno della coorte del Nord Adriatico, arruolata dall'Università di Udine tra il 1999 e il 2001, venne rivalutato al raggiungimento dei 7/9 anni di età, attraverso la somministrazione della "Wechsler Intelligence Scale for Children" (WISC III); in occasione della valutazione neuropsicologica a ciascun bambino venne prelevato un campione di capelli mentre, attraverso un questionario auto-compilato da parte delle mamme, furono aggiornate le informazioni relative allo stato socio-economico, alla storia medica e alle abitudini alimentari della famiglia, allo stato di salute e alla dieta del bambino con particolare attenzione alla rilevazione del consumo di pesce.

Le concentrazioni di THg misurate nei campioni di capelli dei bambini a 7 anni risultarono abbastanza correlate con le concentrazioni di THg misurate nei capelli materni prelevati in occasione del parto (coefficiente di correlazione di Spearman: $rs = 0,35$; $p < 0,0001$) e fortemente correlate al consumo di pesce da parte dei bambini ($rs = 0,50$, $p < 0,0001$). Dopo aggiustamento per diversi potenziali fattori confondenti i bambini nati da madri con concentrazioni di THg nei capelli superiori o uguali a 2000 ng/g mostraron puntigli di Quoziente Intellettuale (QI) totale, verbale e di performance di 4-5 punti inferiori rispetto ai bambini nati da donne con concentrazioni di THg inferiori ma queste differenze non risultarono statisticamente significative.

Il consumo di pesce fresco in gravidanza risultò positivamente associato con i punteggi di QI completo e di performance ottenuti dai bambini ma non con i punteggi di QI verbale. I livelli relativamente bassi di Hg trovati nei campioni biologici delle mamme e dei bambini arruolati nello studio non fornirono prove di un'esposizione elevata ed estesa al Hg nella popolazione in esame e non permisero di sviluppare raccomandazioni sul consumo di pesce in gravidanza ma indicarono che potrebbe essere auspicabile mantenere livelli di concentrazione di THg nei capelli < 2000 ng/g (Deroma *et al.*, 2013).

Nel 2006 l'Università degli Studi di Udine in collaborazione con i ricercatori di Slovenia Croazia e Grecia ha dato avvio, nell'ambito del progetto di ricerca internazionale PHIME (*Public health impact of long term low level mixed element exposure in susceptible population strata*), a uno studio di coorte prospettico che ha permesso di arruolare e monitorare 2189 coppie madre-bambino residenti in aree costiere del Mediterraneo potenzialmente esposte attraverso il consumo di pesce al MeHg. Furono reclutate quattro diverse coorti di nuovi nati: nella città di Trieste, nella città di Ljubljana in Slovenia, nella città di Rijeka in Croazia e in quattro isole greche dell'Egeo.

L'obiettivo principale dello studio era quello di valutare la relazione tra l'esposizione prenatale a basse dosi di MeHg attraverso l'alimentazione materna ricca di pesce e lo sviluppo neuropsicologico dei bambini (Valent *et al.*, 2013a). L'arruolamento della coorte italiana prese avvio nell'aprile del 2007 presso l'Istituto di Ricovero e Cura a Carattere Scientifico (IRCCS) materno infantile Burlo Garofolo di Trieste e si concluse nel marzo del 2009.

I soggetti eleggibili per lo studio furono reclutati da una popolazione di donne gravide residenti in FVG da almeno cinque anni, maggiorenni, prive di patologie che potessero in qualche modo influire sul normale sviluppo neurologico dei loro bambini, aventi gravidanze singole e a decorso fisiologico. Furono arruolate 900 donne gravide tra la 20^a e la 22^a settimana di gestazione e di queste 767 risultarono ancora all'interno dello studio al momento del parto.

I parti avvennero tra il luglio del 2007 e l'agosto del 2009. Lo sviluppo neurologico e psicologico dei bambini nati all'interno delle quattro coorti fu valutato a 18±2 mesi di età attraverso la somministrazione del *Bayley test Scales of Infant and toddler Development-third edition* (BSID III) lo strumento di valutazione di riferimento internazionale relativamente allo sviluppo cognitivo, linguistico, motorio, socio-emotivo e comportamentale dei bambini da 1 a 42 mesi. Le valutazioni neuropsicologiche, che hanno riguardato il livello di sviluppo cognitivo, di linguaggio, motorio e socio comportamentale raggiunto dai bambini furono condotte tra gennaio 2009 e febbraio 2011.

Dopo aver escluso i bambini nati pretermine (< 37^a settimana di gestazione), quelli con malformazioni congenite o gravi problemi perinatali, quelli con gravi problemi di salute che potevano comprometterne lo sviluppo neurologico il BSID III fu somministrato a 632 bambini.

In questo studio relativamente all'esposizione prenatale fu scelto di misurare la concentrazione di THg e MeHg nei campioni di capelli, di sangue venoso e di urina delle donne arruolate mentre per quanto riguarda l'esposizione postnatale fu misurata la concentrazione di THg e di MeHg nei campioni di sangue del cordone e di latte. Oltre al Hg furono presi in considerazione anche altri metalli pesanti che possono essere assunti con la dieta (piombo, cadmio, arsenico, manganese, rame, zinco e selenio), ma anche fattori nutrizionali ritenuti positivi per la crescita e lo sviluppo quali gli acidi grassi polinsaturi (*Poly-Unsaturated Fatty Acids*, PUFA) di cui è ricco il pesce. Nel corso dell'indagine non furono trascurate altre variabili che possono influire sulle funzioni neurocognitive dei bambini quali l'ambiente familiare, lo stato socioeconomico delle famiglie e il Quoziente Intellettivo (QI) materno (Valent *et al.*, 2013a).

I punteggi compositi ottenuti dai bambini nel test di sviluppo neurologico furono messi in relazione con le abitudini alimentari e lo stile di vita materno, eventuali esposizioni ambientali e/o occupazionali e soprattutto con le concentrazioni dei contaminanti rilevate nei campioni biologici analizzati. I risultati della coorte italiana hanno mostrato che durante la gravidanza le donne arruolate avevano consumato in media meno di due porzioni di pesce a settimana. Le concentrazioni medie di Hg misurate nei campioni biologici risultarono abbastanza basse (THg nei capelli materni: 1062 ng/g; THg nel sangue del cordone: 5,6 ng/g; THg nel latte: 0,3 ng/g) e moderatamente correlate con il consumo di pesce riferito dalle donne. La concentrazione di PUFA omega-3 misurata nel sangue venoso materno risultò bassamente correlata con il consumo di pesce riferito dalle donne. Dopo aggiustamento per i potenziali fattori di confondimento non emersero evidenze che il Hg avesse determinato effetti avversi sul neurosviluppo dei bambini mentre i punteggi compositi ottenuti dai bambini nelle cinque scale di valutazione del BSID III risultarono significativamente correlati con i fattori socioeconomici e con lo stile di vita della famiglia di appartenenza (Valent *et al.*, 2013b).

Attraverso una metanalisi eseguita su tutte e quattro le coorti mediterranee, si sono messi in relazione i punteggi compositi e scalarli ottenuti dai bambini al BSID III e le concentrazioni di THg misurate nei campioni biologici. Le concentrazioni di THg misurata nei campioni di capelli materni e nel sangue del cordone sono risultate inversamente associate con il livello di sviluppo

motorio fine e grossolano ottenuto dai bambini; non sono invece emerse associazioni tra le concentrazioni di THg nei diversi campioni biologici considerati e i punteggi ottenuti dai bambini nella Scala Cognitiva e del Linguaggio. Le concentrazioni medie di THg misurate nei campioni di capelli, sangue del cordone e latte delle donne arruolate nelle altre tre coorti mediterranee furono rispettivamente: 381 ng/g, 2,1 ng/g e 0,3 ng/g nella coorte slovena; 968 ng/g, 5,1 ng/g e 0,3 ng/g nella coorte croata; 1408,5 ng/g, 7,7 ng/g e 1,7 ng/g nella coorte greca (Barbone *et al.*, 2019).

Il neurosviluppo di 470 dei bambini nati all'interno della coorte italiana è stato rivalutato all'età di 40 mesi; anche in questo caso l'obiettivo è stato quello di indagare i possibili effetti dell'esposizione a basse dosi di Hg attraverso l'alimentazione materna, in particolare attraverso il consumo di pesce, sullo sviluppo cognitivo dei bambini. In questo caso si è scelto di tenere conto anche dei potenziali effetti benefici connessi al consumo di pesce prendendo in considerazione l'esposizione pre e postnatale al selenio (Se) e il ruolo di antagonista nei confronti dei metalli pesanti svolto da questo elemento essenziale. Il punteggio cognitivo composito ottenuto dai bambini al BSID III è stato messo in relazione con le concentrazioni di THg e di Se misurate nel sangue cordonale, nel sangue venoso prelevato nel corso della gravidanza alle donne arruolate e nel latte materno.

Dopo aggiustamento per i potenziali fattori di confondimento non sono emerse delle chiare associazioni tra l'esposizione pre e postnatale al Hg e il neurosviluppo dei bambini esaminati, sebbene siano emerse alcune evidenze relative al ruolo antagonista del Se nei confronti dell'azione neurotossica esercitata dal Hg. Le possibili interazioni tra Se e Hg necessitano di ulteriori approfondimenti (Castriotta *et al.*, 2020).

Ad oggi gli studi scientifici che hanno indagato come la genetica possa influenzare la neurotossicità associata all'esposizione al Hg sono stati pochi e non hanno portato a risultati consistenti (Llop *et al.*, 2015). Alcuni studi effettuati sulla "Drosophila" hanno evidenziato come l'espressione ectopica del gene CYP6G1 conferisca resistenza all'azione neurotossica esercitata dal MeHg. Nell'uomo la sottofamiglia del gene CYP3A, omologo umano del gene CYP6G1, è costituita da quattro geni distinti (CYP3A4, CYP3A5, CYP3A7 e CYP3A43) localizzati nel cromosoma 7; tali geni, prevalentemente espressi nei tessuti di fegato, reni, intestino e placenta, sono responsabili del metabolismo di diversi xenobiotici e sono essenziali per la sintesi degli acidi grassi, molecole fondamentali per lo sviluppo del sistema nervoso. L'espressione dei geni CYP3A negli altri tessuti e in particolare a livello cerebrale è ad oggi poco conosciuta nonostante ci siano delle evidenze che i geni di questa sottofamiglia, in particolare il gene CYP3A7, siano espressi nel cervello fetale in via di sviluppo (Pavek & Dvorak, 2008). Considerato che il processo di demetilazione del MeHg costituisce il fattore maggiormente limitante alla sua eliminazione dal corpo umano, si è indagato il potenziale ruolo dei geni CYP3A4, CYP3A5, CYP3A7 e CYP3A43 nel metabolismo di questo tossico.

Nel 2017 Llop *et al.*, hanno analizzato i dati relativi a 6 differenti studi di corte internazionali, tra cui anche le coorti mediterranee PHIME italiana e greca precedentemente descritte, allo scopo di indagare se e come le varianti polimorfiche della sottofamiglia del gene CYP3A siano in grado di influenzare l'associazione tra l'esposizione prenatale al MeHg e i punteggi ottenuti dai bambini alle rilevazioni neuropsicologiche. Sono stati analizzati i dati relativi a 2639 bambini, 573 bambini italiani, 281 bambini greci, 1160 bambini appartenenti a una coorte seychellese (Strain *et al.*, 2015) e 625 bambini spagnoli appartenenti alla coorte INMA (Guxens *et al.*, 2012). I dati raccolti, analizzati prima per ciascun paese e successivamente combinati attraverso l'approccio della metanalisi, hanno evidenziato come l'associazione tra l'esposizione prenatale al MeHg e lo sviluppo neuropsicologico potrebbe essere influenzata, in particolare nei bambini appartenenti alle coorti mediterranee, dai polimorfismi a carico dei geni CYP3A5 e CYP3A7 (Llop *et al.*, 2017). Saranno necessari ulteriori studi per indagare e comprendere meglio tale associazione.

Bibliografia

- Barbone F, Rosolen V, Mariuz M, Parpinel M, Casetta A, Sammartano F, Ronfani L, Vecchi Brumatti L, Bin M, Castriotta L, Valent F, Latesha Little D, Mazey D, Snoj Tratnik J, Miklavcic Visnjevec A, Kodric J, Sofianou K, Spiric Z, Krsnik M, Osredkar J, Neubauer D, Kodric J, Stropnik S, Prpic I, Petrovic O, Vlasic-Cicvaric I, Horvat M. Prenatal mercury exposure and child neurodevelopment outcomes at 18 months: results from the mediterranean PHIME Cohort. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2019;222:9-21.
- Barbone F, Valent F, Pisa F, Daris F, Fajon V, Gibicar D, Logar M, Horvat M. Prenatal low level methyl mercury exposure and child development in an Italian coastal area. *Seychelles Medical & Dental Journal* 2004;7:149-54.
- Bose-O'Reilly S, McCarty KM, Steckling N, Lettmeier B. Mercury exposure and children's health. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care* 2010;40:86-215.
- Brambati A. *Metalli pesanti nelle lagune di Marano e Grado. Piano di studi finalizzato all'accertamento di sostanze persistenti nelle Lagune di Marano e Grado e al loro risanamento.* Trieste: Regione Friuli Venezia Giulia - Direzione Regionale dell'Ambiente, Servizio dell'Idraulica; 1997. p.175.
- Castriotta L, Rosolen V, Biggeri A, Ronfani L, Catelan D, Mariuz M, Bin M, Vecchi Brumatti L, Horvat M, Barbone F. The role of mercury, selenium and the Se-Hg antagonism on cognitive neurodevelopment: A 40-month follow-up of the Italian mother-child PHIME cohort. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2020;230:113604.
- Covelli S, Emili A, Acquavita A, Koron N, Faganeli J. Benthic biogeochemical cycling of mercury in two contaminated northern adriatic coastal lagoons. *Continental Shelf Research* 2011;31:1777-89.
- Daris F, Piani C, Mattassi G, Brisotto R. Distribuzione del mercurio in sedimenti e prodotti ittici delle Lagune di Grado e Marano. In: Regione autonoma Friuli Venezia Giulia (Ed.). *Atti del Convegno: il mercurio nelle lagune di Grado e Marano. Aspetti Igienico-Sanitari.* Trieste: FVG; 1993. p. 24-45.
- Davidson PW, Sloane-Reeves J, Myers GJ, Hansen ON, Huang LS, Georger LA, Cox C, Thurston SW, Shambaye CF, Clarkson TW. Association between prenatal exposure to methylmercury and visuospatial ability at 10.7 years in the Seychelles child development study. *Neurotoxicology* 2008a;29:453-9.
- Davidson PW, Strain JJ, Myers GJ, Thurston SW, Bonham MP, Shambaye CF, Stokes-Riner A, Wallace JM, Robson PJ, Duffy EM, Georger LA, Sloane-Reeves J, Cernichiari E, Canfield RL, Cox C, Huang LS, Janciuras J, Clarkson TW. Neurodevelopmental effects of maternal nutritional status and exposure to methylmercury from eating fish during pregnancy. *Neurotoxicology* 2008b;29:767-75.
- Debes F, Budtz-Jørgensen E, Weihe P, White RF, Grandjean P. Impact of prenatal methylmercury exposure on neurobehavioral function at age 14 years. *Neurotoxicology and Teratology* 2006;28:536-47.
- Deroma L, Parpinel M, Tognin V, Channoufi L, Tratnik J, Horvat M, Valent F, Barbone F. Neuropsychological assessment at school-age and prenatal low-level exposure to mercury through fish consumption in an Italian birth cohort living near a contaminated site. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2013;216:486-93.
- Emili A, Koron N, Covelli S, Faganeli J, Acquavita A, Predonzani S, De Vittor C. Does anoxia affect mercury cycling at the sediment-water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers. *Applied Geochemistry* 2011;26:194-204.
- EPA (Environmental Protection Agency). *Mercury study report to congress.* Vol. I: executive summary. Washington, DC: US EPA, office of air quality planning and standards, and office of research and development; 1997. (EPA-452/R-97-003). Disponibile all'indirizzo: <https://www3.epa.gov/airtoxics/112nmmerc/volume1.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Gosar M, Pirc S, Bidovec M. Mercury in the Idrijca River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrica mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 1997;58:125-31.

- Grandjean P, Weihe P, White RF, Debes F. Cognitive performance of children prenatally exposed to "safe" levels of methylmercury. *Environmental Research* 1998;77:165-72.
- Guxens M, Ballester F, Espada M, Fernandez MF, Grimalt JO, Ibarluzea J, Olea N, Rebagliato M, Tardon A, Torrent M, Vioque J, Vrijheid M, Sunyer J. Cohort profile: the INMA-INFancia y Medio Ambiente (environment and childhood) project. *International Journal of Epidemiology* 2012;41:930-40.
- Harada M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 1995;25:1-24.
- Henderson J, Myers GJ, Davidson PW. Prenatal exposure to methyl mercury from fish consumption and polyunsaturated fatty acids: associations with child development at 20 months of age in an observational study in the Republic of Seychelles. *The American Journal of Clinical Nutrition* 2015;101:530-7.
- HHS (United States Department of Health and Human Services). *What you need to know about mercury in fish and shellfish*. Washington, DC: EPA-FDA; 2004 (Document No. EPA-823-R-04-005).
- Hibbeln JR, Davis JM, Steer C, Emmett P, Rogers I, Williams C, Golding J. Maternal seafood consumption in pregnancy and neurodevelopmental outcomes in childhood (ALSPAC study): an observational cohort study. *Lancet* 2007;369:578-85.
- Holmes P, James KAF, Levy LS. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment* 2009;408:171-82.
- Kotnik J, Horvat M, Dizdarevic T. Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Atmospheric Environment* 2005;39:7570-79.
- Llop S, Ballester F, Broberg K. Effect of gene-mercury interaction on mercury toxicokinetics and neurotoxicity. *Early Life Environmental Health* 2015;2:179-94.
- Llop S, Guxens M, Murcia M, Lertxundi A, Ramon R, Riaño I, Rebagliato M, Ibarluzea J, Tardon A, Sunyer J, Ballester F, INMA Project. Prenatal exposure to mercury and infant neurodevelopment in a multicenter cohort in Spain: study of potential modifiers. *The American Journal of Epidemiology* 2012;175:451-65.
- Llop S, Tran V, Ballester F, Barbone F, Sofianou-Katsoulis A, Sunyer J, Engstrom K, Alhamdow A, Love TM, Watson GE, Bustamante M, Murcia M, Iniguez C, Shamlaye CF, Rosolen V, Mariuz M, Horvat M, Tratnik JS, Mazej D, van Wijngaarden E, Davidson PW, Myers GJ, Rand MD. CYP3A genes and the association between prenatal methylmercury exposure and neurodevelopment. *Environment International* 2017;105:34-42.
- Majori L, Nedoclan G, Modonutti GB. Inquinamento da mercurio nell'Alto Adriatico. *Acqua e Aria* 1967;3:164-72.
- Miklavcic A, Stibilj V, Heath E, Polak T, Snoj Tratnik J, Klauz J. Mercury selenium, PCB's and fatty acids in fresh and canned fish available on the Slovenian market. *Food Chemistry* 2011;124:711-20.
- Mlakar I. Basic parameters of the production of the Idrija Mercury Mine through the centuries to today (in Slovene). *Idrijski razdrgledi* 1974;19(3-4):1-40.
- NRC (National Research Council). *Toxicological effects of Methylmercury*. Washington, DC: National Academy Press; 2000. DOI: 10.17226/9899.
- Pavek P, Dvorak Z. Xenobiotic-induced transcriptional regulation of xenobiotic metabolizing enzymes of the cytochrome P450 superfamily in human extrahepatic tissues. *Current Drug Metabolism* 2008;9:129-43.
- Strain JJ, Yeates AJ, van Wijngaarden E, Thurston SW, Mulhern MS, McSorley EM, Watson GE, Love TM, Smith TH, Yost, K, Harrington D, Shamlaye CF, Henderson J, Myers GJ, Davidson PW. Prenatal exposure to methylmercury from fish consumption and polyunsaturated fatty acids: associations with child development at 20 months of age in an observational study in the Republic of Seychelles. *American Journal of Clinical Nutrition* 2015;101:530-7.

- Suzuki K, Nakai K, Sugawara T, Nakamura T, Ohba T, Shimada M, Hosokawa T, Okamura K, Sakai T, Kurokawa N, Murata K, Satoh C, Satoh H. Neurobehavioral effects of prenatal exposure to methylmercury and PCBs, and seafood intake: neonatal behavioral assessment scale results of Tohoku study of child development. *Environmental Research* 2010;110:699-704.
- Tsubaki T, Irukayama K. *Minamata disease: methylmercury poisoning in Minamata and Niigata*. Amsterdam: Kodansha/Elsevier Scientific; 1977.
- US-FDA (United States Food and Drug Administration). *Consumer advisory: an important message for pregnant women and women of childbearing age who may become pregnant about the risks of mercury in fish*. Silver Spring, MD: US-FDA; 2001.
- Valent F, Horvat M, Sofianou-Katsoulis A, Spiric Z, Mazej D, Little D, Prasouli A, Mariuz M, Tamburlini G, Nakou S, Barbone F. Neurodevelopmental effects of low-level prenatal mercury exposure from maternal fish consumption in a mediterranean cohort: study rationale and design. *Journal of Epidemiology* 2013a;23:146-52.
- Valent F, Mariuz M, Bin M, Little D, Mazej D, Tognin, V, Tratnik J, McAfee AJ, Mulhern MS, Parpinel M, Carrozza M, Horvat M, Tamburlini G, Barbone F. Associations of prenatal mercury exposure from maternal fish consumption and polyunsaturated fatty acids with child neurodevelopment: a prospective cohort study in Italy. *Journal of Epidemiology* 2013b;23:360-70.
- Van Wijngaarden E, Thurston SW, Myers GJ, Harrington D, Cory-Slechta DA, Strain JJ, Watson GE, Zareba G, Love T, Henderson J, Shambaye CF, Davidson PW. Methyl mercury exposure and neurodevelopmental outcomes in the Seychelles child development study main cohort at age 22 and 24 years. *Neurotoxicology and Teratology* 2017;59:35-42.
- Vejrup K, Brandstøtuen RE, Brantsæter AL, Knutsen HK, Caspersen IH, Alexander J, Lundh T, Meltzer HM, Magnus P, Haugen M. Prenatal mercury exposure, maternal seafood consumption and associations with child language at five years. *Environment International* 2018;110:71-79.
- WHO (World Health Organization). *Sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA) 133*. Geneva: WHO; 2004. (Technical Report Series 922).

DERIVAZIONE DEI VALORI CHIMICI DI RIFERIMENTO L1 E L2 LOCALI

Fulvio Onorati (a), David Pellegrini (b), Chiara Maggi (a), Enrico Bressan (c), Katia Croatto (d)

(a) Centro Nazionale per la Rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma;

(b) Sezione sperimentale per la valutazione del rischio ecologico in aree marino costiere, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Livorno

(c) Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Palmanova (Ud)

(d) Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile, Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste

Introduzione

Disporre di valori chimici di riferimento da utilizzare come termine di raffronto è sempre stata una necessità ai fini della valutazione della qualità dei sedimenti e per la conseguente gestione ambientalmente compatibile, nonché una questione dirimente sul piano giuridico.

Tralasciando per il momento le problematiche analitiche in generale e quelle connesse alla speciazione chimica dei metalli in particolare, nonché le questioni legate alla determinazione della frazione bioaccessibile e biodisponibile dei contaminanti e alla loro bioaccumulabilità, la comunità scientifica internazionale riconosce due percorsi distinti per derivare i valori chimici di riferimento: quello basato sul cosiddetto “fondo naturale” e quello fondato sugli effetti biologici.

I valori di fondo naturale, indipendentemente dalla tossicità intrinseca degli elementi, individuano dei valori di riferimento che garantiscono l’assenza di effetti biologici anche a lungo termine nei riguardi della stragrande maggioranza degli organismi che compongono le comunità acquatiche.

La “separazione” del contributo antropico da quello naturale è stato oggetto di numerosi e importanti studi, connessi spesso alla individuazione delle province geochimiche.

I metalli ed elementi in tracce sono costitutivi della crosta terrestre e dei sedimenti, da essa derivati principalmente per fenomeni erosivi, mentre i composti organici di sintesi, essendo appunto di origine antropica, per definizione presentano un fondo naturale nullo.

Il Manuale SNPA 170/17 (Romano *et. al.*, 2017), definisce valore di fondo:

“quel valore che permette di distinguere tra le concentrazioni di metalli ed elementi in tracce nei sedimenti marini esclusivamente a carattere naturale da quelle influenzate da impatto antropico.”

In tal senso, profili di concentrazione di metalli ed elementi in tracce in carote indisturbate di sedimento possono essere utilizzati per ricostruire entità e cronologia dell’apporto antropico in aree marino-costiere, attraverso il confronto tra livelli contaminati con quelli depositi anteriormente all’impatto antropico; questi ultimi, essendo caratterizzati da un apporto esclusivamente naturale, sono idonei a definirne la variabilità naturale e il relativo valore di background per ciascun elemento (Siegel *et al.*, 1994; Ligero *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2010; Bábek *et al.*, 2015).

Di particolare utilità risulta pertanto la datazione basata sul decadimento radioattivo di alcuni radionuclidi aventi breve periodo di dimezzamento (^{210}Pb , ^{137}Cs) che offrono la migliore risoluzione temporale per questi obiettivi.

Decisamente più complesso appare lo sviluppo di criteri per l'individuazione di valori chimici di riferimento su base ecotossicologica, essendo i contaminanti nell'ambiente marino presenti quasi sempre in miscele complesse; per cui l'eventuale effetto biologico misurato è la risultante dell'azione combinata di tutti i contaminanti e della loro interazione dinamica con l'ambiente, risultante talmente complessa e variabile da poter essere affrontata solo in termini probabilistici, sulla base di importanti *data-set* chimico-ecotossicologici.

Negli ultimi decenni sono stati sviluppati numerosi *Sediment Quality Standard* (SQG) basati su database chimici ed ecotossicologici ricavati da diversi approcci sia empirici che teorici.

Tra questi merita un riferimento specifico il “*Consensus based*”. Nell'approccio basato sul consenso la derivazione dei valori di SQG avviene attraverso una procedura sequenziale di raccolta e analisi dei dati disponibili per ciascuna sostanza chimica.

Tutti i dati raccolti vengono valutati criticamente in funzione della comprensibilità delle procedure di derivazione dei valori adottati dallo specifico metodo, del grado di correlazione dei dati di concentrazione con gli effetti biologici misurati per le specie bentoniche, dell'originalità dell'approccio stesso (Crane *et al.*, 2000).

I valori di SQG che soddisfano i sopraccitati criteri di selezione sono raggruppati in due classi di valori (Swartz, 1999) basati sul consenso: le *Threshold Effect Concentrations* (TEC) (concentrazioni di effetto soglia) e le *Probable Effect Concentrations* (PEC) (concentrazioni di probabile effetto). I valori di TEC rappresentano le concentrazioni di uno specifico contaminante al di sotto delle quali sono raramente attesi effetti negativi sugli organismi bentonici, mentre le PEC indicano le concentrazioni di ogni sostanza al di sopra delle quali effetti biologici nocivi sono frequentemente o sempre attesi (MacDonald *et al.*, 1996; Swartz, 1999). Dopo la suddivisione in classi, i valori numerici delle TEC e PEC sono ricavati dalla media geometrica di tutti i valori classificati rispettivamente nella prima e seconda categoria.

In questo modo sono stati calcolati valori di TEC o PEC per ogni sostanza per la quale fossero disponibili in letteratura almeno tre o più valori di riferimento (MacDonald *et al.*, 2000).

I valori di SQG basati sul consenso, in virtù del metodo con cui vengono derivati, sono considerati valori affidabili, poiché costituiscono una sintesi di valori già esistenti riportati da studi scientifici e tengono conto degli effetti della compresenza di miscele di contaminanti nei sedimenti (Swartz, 1999; MacDonald *et al.*, 2000).

L'approccio basato sul consenso, incorporando i criteri numerici derivati da vari metodi, incluso l'equilibrio di ripartizione (EqP) e i metodi *Weight Of Evidence* (WOE), evidenzia i vantaggi e le limitazioni di tutte queste metodiche e i valori risultati sono da considerarsi dei parametri di sintesi unificanti dei dati pubblicati di SQG (MacDonald *et al.*, 2000).

Analogamente anche nei valori di PEC e TEC ricavati con l'approccio sopra descritto si riflettono i limiti e le debolezze di ogni approccio utilizzato per ricavare i valori di SQG (Tabella 1). Non da ultimo occorre considerare che tali valori seppur statisticamente robusti sono stati derivati utilizzando informazioni ecotossicologiche appartenenti a organismi la cui distribuzione geografica raramente comprende il Mar Mediterraneo; piuttosto si tratta di specie rappresentative di realtà ecologiche degli ambienti costieri oceanici del Nord America. Anche le caratteristiche geochimiche dei sedimenti sono piuttosto diverse e non caratterizzate da quella eterogeneità quantitativa e spaziale che contraddistingue i sedimenti costieri italiani. Il Livello Chimico L1 recepito all'interno del DM 173/2016 è la concentrazione di una determinata sostanza presente nella matrice sedimento, in miscele con altri eventuali contaminanti, in corrispondenza della quale sono attesi generici effetti tossici e di bioaccumulo con scarsa probabilità.

A livello locale, L_{loc} per ciascuna sostanza si identifica con il 90° percentile della distribuzione di dati giudicati “non tossici” (*Hazard Quotient*, HQ < 1).

Tabella 1. Quadro riepilogativo dei criteri dei principali SQG riconosciuti a livello internazionale

Denominazione SQG	Acronimo	Descrizione
Threshold Effect Concentration		
Lowest Effect Level	LEL	I sedimenti sono classificati da non contaminati a marginalmente contaminati. Nessun effetto sulla maggioranza degli organismi bentonici è atteso al di sotto di questo valore (Persaud <i>et al.</i> , 1993).
Threshold Effect Level	TEL	Rappresenta la concentrazione al di sotto della quale effetti avversi sono attesi solo raramente (MacDonald, 1994).
Effects Range Low	ERL	Rappresenta la concentrazione chimica al di sotto della quale effetti avversi sarebbero raramente osservati (NOAA, 1999).
Threshold Effect Level (test con <i>Hyalella Azteca</i>)	TEL-HA28	Rappresenta la concentrazione al di sotto della quale effetti avversi per la sopravvivenza o la crescita dell'amfipode <i>Hyalella Azteca</i> sono attesi raramente (mediante test condotti per 28 giorni) (US EPA, 1996).
Minimal Effect Threshold	MET	I sedimenti sono classificati da non contaminati a marginalmente contaminati. Nessun effetto sulla maggioranza (85%) degli organismi bentonici è atteso al di sotto di questo valore (EC e MENVIQ, 1992).
Chronic Equilibrium Threshold	CET	Rappresenta la concentrazione nei sedimenti che produce una concentrazione nell'acqua interstiziale inferiore a un criterio di qualità delle acque cronico. (Zarba, 1992; US EPA, 1997).
Probable Effect Concentration		
Severe Effect Level	SEL	I sedimenti sono classificati significativamente contaminati. Effetti avversi sono attesi sulla maggioranza degli organismi bentonici al di sopra di questo valore (Persaud <i>et al.</i> , 1993).
Probable Effects Level	PEL	Rappresenta la concentrazione al di sopra della quale effetti avversi sono attesi frequentemente (MacDonald <i>et al.</i> 1994).
Effects Range Median	ERM	Rappresenta la concentrazione chimica al di sopra della quale effetti avversi sarebbero frequentemente osservati (NOAA, 1999).
Probable Effects Level (test con <i>Hyalella Azteca</i>)	PEL-HA28	Rappresenta la concentrazione al di sopra della quale effetti avversi per la sopravvivenza o la crescita dell'amfipode <i>Hyalella Azteca</i> sono attesi frequentemente (mediante test condotti per 28 giorni) (USEPA, 1996).
Toxic Effect Threshold	TET	I sedimenti sono classificati significativamente contaminati. Effetti avversi sono attesi sulla maggioranza (90%) degli organismi bentonici al di sopra di questo valore (EC e MENVIQ, 1992).

Livelli chimici di riferimento L1 e L2 dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016

Di fronte al complesso quadro tecnico-scientifico e all'esigenza di tutelare anche la salute umana, il tavolo tecnico istituito dall'allora Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) che coinvolgeva tecnici dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS), nonché di diverse Agenzie Regionali convenne di adottare un approccio piuttosto cautelativo nella individuazione di valori chimici di riferimento per la valutazione della qualità dei sedimenti ai fini di una gestione ambientalmente compatibile.

Tale approccio è scaturito negli attuali livelli di riferimento L1 e L2 dell'Allegato tecnico al DM 173/2016, che incrociano diverse fonti e criteri, come dettagliato in Tabella 2.

Tabella 2. Livelli chimici di riferimento vigenti e loro origine ai sensi del DM 173/2016

Parametro	L1	L2
Elementi in tracce		[mg/kg] ps
Arsenico	12 ¹	20 ⁶
Cadmio	0,3 ¹	0,80 ⁴
Cromo	50 ¹	150 ⁴
Cr VI	2 ¹	2 ¹
Rame	40 ²	52 ⁴
Mercurio	0,3 ¹	0,80 ⁴
Nichel	30 ⁷	75 ⁴
Piombo	30 ¹	70 ⁴
Zinco	100 ²	150 ⁴
Contaminanti organici		[µg kg ⁻¹] ps
Compensi organostannici	52	725
Σ PCB	8 ¹	60 ⁶
Σ DDD	0,8 ¹	7,8 ⁵
Σ DDE	1,8 ¹	3,7 ⁵
Σ DDT	1,0 ¹	4,8 ⁵
Clordano	2,3 ³	4,8 ⁵
Aldrin	0,2 ¹	10 ⁶
Dieldrin	0,7 ¹	4,3 ⁵
Endrin	2,7 ³	10 ⁶
α-HCH	0,2 ¹	10 ⁶
β-HCH	0,2 ¹	10 ⁶
γ-HCH (Lindano)	0,2 ¹	1,0 ⁵
Eptacloro epossido	0,6 ³	2,7 ⁵
HCB	0,4 ¹	50 ⁶
Idrocarburi C>12	Non disponibile	50000 ⁶
Σ IPA (16 congeneri)	900 ³	4000 ⁵
Antracene	24 ¹	245 ⁵
Benzo[a]antracene	75 ³	500 ⁶
Benzo[a]pirene	30 ¹	100 ⁶
Benzo[b]fluorantene	40 ¹	500 ⁶
Benzo[k]fluorantene	20 ¹	500 ⁶
Benzo[g,h,i]perilene	55 ¹	100 ⁶
Crisene	108 ³	846 ⁵
Indenopirene	70 ¹	100
Fenantrene	87 ³	544 ⁵
Fluorene	21 ³	144 ⁵
Fluorantene	110 ¹	1494 ⁵
Naftalene	35 ¹	391 ⁵
Pirene	153 ³	1398 ⁵
TE PCDD,PCDF(Diossine e Furani) e PCB diossina simili	2 x 10 ⁻³ (1)	1 x 10 ⁻² (6)

1. Standard di Qualità Ambientale (SQA) per sedimenti marini di cui al DL.vo 172/2015; 2. Livello Chimico di Base (LCB) di cui al manuale APAT-ICRAM (2007), ovvero 90° percentile dei dati marini non tossici (derivato dal LEL di Persoud *et al.*, 1989); 3. Livello Chimico di Base (LCB) di cui al manuale APAT-ICRAM (2007), ovvero 90% del Threshold Effect Level (TEL) di letteratura (MacDonald *et al.*, 2002); 4. Livello Chimico Limite (LCL) basato su dati sperimentali di cui al manuale APAT-ICRAM (2007), ovvero Probable Effect Level (PEL) secondo la procedura di McDonald *et al.*, 1996; 5. Livello Chimico Limite (LCL) basato su dati di letteratura di cui al manuale APAT-ICRAM (2007), ovvero Probable Effect Level (PEL) secondo la procedura di McDonald *et al.*, 1996; 6. Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC), colonna A Tabella 1 Allegato Parta IV, Titolo V, DL.vo 152/2016 (verde pubblico); 7. Ex DM 367/2004; ps: peso secco

Tale approccio cautelativo spiega il motivo per cui molti valori di riferimento appartenenti al livello L1 derivino direttamente dagli SQA di cui al DL.vo 172/2015.

Così come quest'ultimo disposto prevede la facoltà di assumere SQA diversi dai valori nazionali in presenza di anomalie geochimiche o comunque di valori di fondo naturale più elevati, purché dimostrati scientificamente, anche il DM 173/2016 (paragrafo 2.4.2 dell'Allegato Tecnico) prevede di assumere valori chimici di riferimento diversi dai valori nazionali L1 e L2:

“I valori di riferimento L1 relativi agli elementi in tracce possono essere sostituiti su base locale dai valori corrispondenti al cosiddetto fondo naturale e inseriti nei piani di gestione dei bacini idrografici”. In alternativa, i valori di riferimento L1 per la totalità dei parametri chimici possono altresì essere sostituiti su base locale ($L1_{loc}$) secondo quanto riportato nell'Appendice 2D”.

Nel caso in cui il valore di $L1_{loc}$ calcolato per un “elemento in tracce” risulti uguale o superiore al valore di L2 nazionale, dovrà essere stabilito dall'Autorità competente al rilascio, sulla base delle indagini del sistema nazionale delle agenzie e con il supporto degli Enti scientifici nazionali (ISPRA, ISS, Consiglio Nazionale delle Ricerche-CNR), un valore di L2 “locale”, seguendo il medesimo criterio utilizzato per il calcolo dell'L2 nazionale”.

A tal fine l'Appendice 2D fornisce una dettagliata procedura per l'individuazione dei Livelli L1 a livello locale, basata sull'integrazione di dati di 3 linee di evidenza: chimica, ecotossicologia e bioaccumulo.

Studio della Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia

L'attività di determinazione dei Livelli Chimici di riferimento locali nell'arco costiero della Regione Friuli Venezia Giulia (FVG) è stata richiesta dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente ARPA-FVG e dalla Direzione Centrale Ambiente della Regione, la quale ha inserito tale tematica tra i “Focus” per la programmazione di ARPA nel DGR 2563 del 23 dicembre 2016, “Approvazione delle linee di indirizzo per la programmazione 2017-2019 di ARPA-FVG”; tale indicazione è stata quindi recepita nel “Programma annuale 2017 e programma pluriennale 2017-2019 dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del FVG” di cui al Decreto del Direttore Generale 173 del 30 dicembre 2016 e declinata nel “Budget per l'anno 2017” di cui al Decreto del Direttore Generale 70 del 17 maggio 2017.

Nell'ambito delle attività “Focus 21” (Parte 2), l'ARPA-FVG con il supporto di ISPRA ha quindi formulato e attuato nel 2017 uno specifico progetto dal titolo “Supporto alla Regione nell'iter applicativo del nuovo DM attuativo dell'art. 109 del TUA e nella determinazione dei valori di riferimento locali”. Si tratta del primo progetto appositamente realizzato per individuare valori chimici di riferimento locali, in sostituzione degli L1 nazionali, utilizzando l'approccio di cui all'Appendice 2D dell'Allegato tecnico del DM 173/2016, nell'intento di affrontare in particolare le problematiche connesse alle elevate concentrazioni di mercurio nei sedimenti costieri della Regione.

Le fasi principali in cui è stata suddivisa l'attività sono state:

1. prelievo di 120 campioni lungo l'areale costiero, distribuiti in maniera rappresentativa della variabilità dei contaminanti, sulla base delle conoscenze pregresse, comprese quelle derivanti dal monitoraggio effettuato ai sensi della Direttiva 2000/60;
2. analisi ecotossicologiche su tutti i campioni con una batteria di saggi biologici costituita da *Aliivibrio fischeri* (su fase solida) per la 1^a tipologia, *Pheidactylum tricornutum* (su fase liquida) per la 2^a tipologia e *Crassostrea gigas* (su fase liquida) per la 3^a tipologia;

3. selezione di circa 40 campioni privi di pericolo ecotossicologico ($HQ < 1$) e di circa 40 campioni con presenza di pericolo ecotossicologico ($HQ > 1$) su cui eseguire le analisi chimiche;
4. selezione ulteriore di circa 20 campioni di sedimento privi di pericolo ecotossicologico su cui eseguire le prove di bioaccumulo con il polichete *Hediste diversicolor* per quei parametri per i quali determinare il valore $L1_{loc}$;
5. coinvolgimento di ISPRA, per il supporto nella stima dei valori chimici di riferimento.

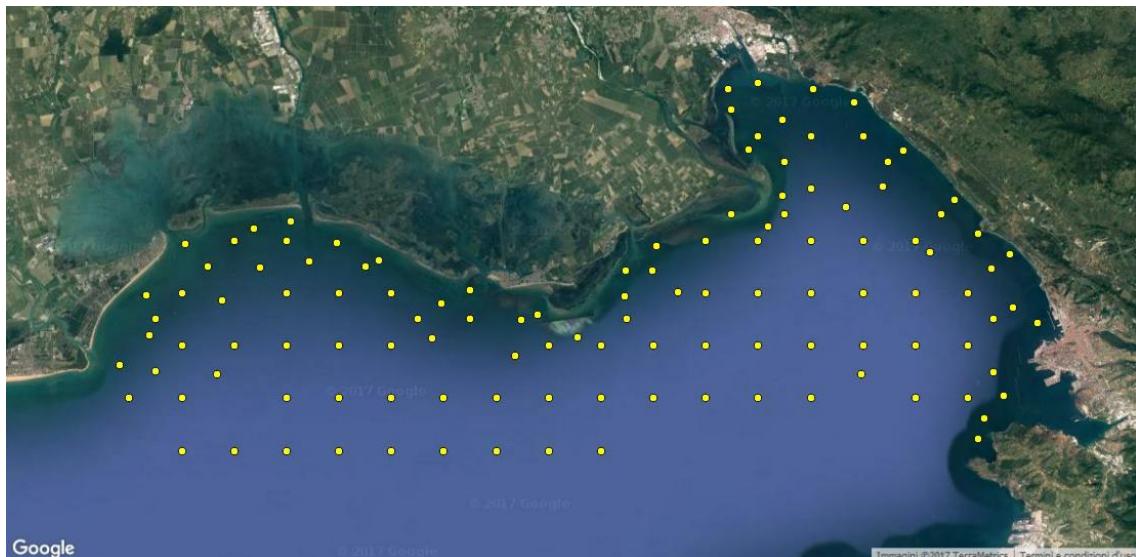


Figura 1. Ubicazione dei 120 punti di campionamento iniziali (Fonte: dati originali ARPA-FVG sovrapposti su mappa GoogleEarth – Maps Data: Google, @2017 TerraMetrics)

In funzione delle analisi chimiche su 37 campioni privi di pericolo ecotossicologico e della loro elaborazione statistica secondo quanto previsto dall'Appendice 2D dell'Allegato Tecnico del DM 173/2016, sono stati selezionati i parametri chimici da monitorare per la stima del bioaccumulo sui tessuti liofilizzati del polichete esposto in laboratorio ai sedimenti.

I parametri che sono stati ricercati nei tessuti del polichete sono: As, Cr_{tot}, Hg, Ni, Pb, Zn, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene.

I risultati dei test ecotossicologici sono stati elaborati con il tool applicativo SediqualSoft 109.0®, messo a disposizione da ISPRA, al fine di determinare il pericolo ecotossicologico (HQ) di ciascun campione e la relativa classe di pericolo secondo i criteri di integrazione ponderata previsti dal DM 173/2016.

I risultati delle analisi chimiche sui campioni aventi pericolo ecotossicologico assente ($HQ < 1$) sono stati utilizzati per la determinazione dei Livelli Chimici locali ($L1_{loc}$); in particolare, per ciascun parametro analizzato (e presente nella Tabella 2.5 dell'Allegato Tecnico del DM 173/2016), è stato calcolato il 90° percentile della distribuzione dei risultati chimici.

I valori chimici < LOQ sono stati sostituiti con la metà del limite stesso, in analogia a quanto previsto per l'applicazione degli standard di qualità ambientale dei corpi idrici (cfr. p.to 13 del paragrafo A.2.8 dell'Allegato 1, DL.vo 172/2015).

Le elaborazioni delle risultanze ottenute hanno condotto ai valori di riferimento $L1_{loc}$ di cui alla Tabella 3.

Tabella 3. L1_{loc} - 90° percentile dei dati privi di pericolo ecotossicologico (HQ < 1)

Sostanza	90° percentile dati privi di pericolo ecotossicologico
Elementi in tracce	mg/kg
Arsenico	13,84
Cadmio	0,21
Cromo	96,4
Rame	28,4
Mercurio	9,83
Nichel	68,8
Piombo	37,8
Zinco	115,8
Contaminanti organici	µg/kg
Composti organostannici	0,5
Σ PCB	5,4
Σ DDD	0,36
Σ DDE	0,24
Σ DDT	0,28
Σ IPA(16 congeneri)	355
Benzo[a]antracene	36
Benzo[a]pirene	41
Benzo[b]fluorantene	53
Benzo[k]fluorantene	27
Benzo[g,h,i]perilene	42
Crisene	39
Indenopirene	43
Pirene	64

Le successive analisi di bioaccumulo su 18 campioni hanno collocato n. 16 campioni in classe di pericolo di bioaccumulo “Slight”, in conformità ai requisiti previsti dalla procedura di cui all’Appendice 2D dell’Allegato Tecnico del DM 173/2016 “(...) almeno 15 campioni con bioaccumulo ricadente nella classe «Absent» o «Slight», secondo quanto riportato nell’Appendice 2 E”.

Considerazioni specifiche riguardo al parametro mercurio

Dallo studio condotto è emerso, nel caso del mercurio, un valore L1_{loc} decisamente superiore al valore di L2 stabilito a livello nazionale dall’allegato tecnico, e le analisi statistiche dei dati disponibili rispetto alla batteria di saggi biologici utilizzata non hanno evidenziato differenze attribuibili al mercurio tra la popolazione dei campioni tossici e quella dei non tossici.

Analogamente, per ciò che concerne le analisi del bioaccumulo, la concentrazione tissutale media di Hg negli individui di *H. diversicolor* al termine del periodo espositivo è risultata del tutto paragonabile (considerando l’incertezza analitica e la variabilità biologica degli organismi) a quella degli individui di controllo precedente all’esposizione. Sotto il profilo ambientale, tali dati sono confrontabili anche con le risultanze supplementari su *Chamelea* spp. (anni 2006-2017)

messe a disposizione dalla Direzione centrale ambiente ed energia della Regione Friuli Venezia Giulia (FVG) e prodotte da ARPA-FVG.

In casi come questo, ovvero quando il valore di L1_{loc} supera il valore di L2 nazionale, il DM 173/2016 prevede il coinvolgimento degli Enti scientifici nazionali (ISPRA, CNR e ISS) per l'individuazione di valori di L2 locale. Coerentemente con la norma, la Direzione Centrale Ambiente ed Energia della Regione FVG ha quindi chiesto agli enti scientifici deputati un supporto istituzionale alla individuazione degli L2 locali. Si è avviata così una collaborazione tra ISS, CNR e ISPRA che, attraverso interlocuzioni, riunioni, esame di dati supplementari e pareri ufficiali, hanno convenuto ad alcune importanti considerazioni preliminari.

Sotto il profilo ambientale, considerando la peculiare situazione geochimica locale caratterizzata da elevate concentrazioni di Hg totale il cui equilibrio chimico con la frazione biodisponibile-bioaccessibile risulta tutt'altro che costante e difficilmente determinabile (considerata anche la scarsa disponibilità di metodologie analitiche standardizzate), la specifica batteria di saggi utilizzata si è rivelata non in grado di discriminare gli effetti biologici della presenza di mercurio nei sedimenti. Analogamente il polichete *H. diversicolor*, che non è annoverata tra le specie indicate per la stima del bioaccumulo ai sensi della Direttiva 2000/60 (successivi recepimenti), non ha risentito di una esposizione protratta di 28 gg ai sedimenti costieri con le concentrazioni di Hg che caratterizzano l'area di studio.

D'altro canto, i dati di bioaccumulo di Hg su pesci e altri prodotti della pesca riferiti agli anni 2010-2012, (resi disponibili da ARPA) presentano valori sensibilmente più alti di quelli riscontrati nelle vongole e di cui circa un terzo evidenzia concentrazioni di mercurio superiori al limite sanitario del Regolamento 1881/2006.

Stante quanto sopra, in relazione alla pericolosità ambientale dell'elemento, definito contaminante Pericoloso Prioritario ai sensi della Decisione 2455/2001/EU e della Direttiva 2008/105/CE, tutti gli Istituti scientifici coinvolti nel supporto, hanno suggerito in via cautelativa di non applicare al momento tale valore locale, poiché il caso specifico necessita di ulteriori approfondimenti, soprattutto sotto il profilo sanitario.

Bibliografia

APAT-ICRAM (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici; Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare). *Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*. Roma: APAT-ICRAM; 2007. Disponibile all'indirizzo: <https://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00006700/6770-manuale-apat-icram-2007.pdf/>; ultima consultazione 20 giugno 2022

Bábek O, Grygar TM, Faměra M, Hron K, Nováková T, Sedláček J. Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? *Catena* 2015;135:240-53.

Crane JL, MacDonald DD, Ingersoll CG, Smorong DE, Lindskoog RA, Severn CG, Berger TA, Field LJ. 2000. *Development of a framework for evaluating numerical sediment quality targets and sediment contamination in the St. Louis River area of concern*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 2000.

Ligero RA, Barrera M, Casas-Ruiz M, Sales D, López-Aguayo F. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain. *Environmental Pollution* 2002;118:97-108.

Liu E, Shen J, Yang L, Zhang E, Meng X, Wang J. Assessment of heavy metal contamination in the sediments of Nansihu Lake Catchment, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 2010;161:217-27.

- MacDonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll C. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology* 1996;5:253-78.
- MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2000;39:20-31.
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Development of provincial sediment quality guidelines. Water resources branch. Toronto, ON: Ministry of the Environment; 1989. p.19.
- Romano E, Bergamin L, Canepa M, Maggi C, Ausili A, Bergamin L, Pierfranceschi G, Venti F, Finoia MG, Salmeri A, Croudace IW. *Definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*. Roma: ISPRA; 2017. (Manuali e Linee Guida 170/2017). Disponibile all'indirizzo: https://www.snpambiente.it/wp-content/uploads/2018/05/MLG_170_17_Province_geochimiche2.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Siegel FR, Slaboda M, Stanley DJ. Metal pollution loading, Manzalah Lagoon, Egypt: implications for aquaculture. *Environmental Geology* 1994;32:89-98.
- Swartz RC. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1999;18:780-87.
- Wang S, Cao Z, Lan D, Zheng Z, Li G. Concentration distribution and assessment of several heavy metals in sediments of west-four Pearl River Estuary. *Environmental Geology* 2008;55:963-75.

RUOLO DEI MICRORGANISMI NELLA MOBILIZZAZIONE DEL MERCURIO NEI SEDIMENTI E LA SALUTE UMANA

Stefania Marcheggiani, Laura Mancini

Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

I microrganismi, in particolare i batteri sono funzionalmente vitali per tutti gli ecosistemi (Liang *et al.* 2021; Torsvik & Øvreås, 2002; Fuhrman, 2009; Laforest-Lapointe *et al.*, 2017). Essi svolgono un ruolo fondamentale nel ciclo dei nutrienti e nel mantenimento della qualità degli ecosistemi e degli organismi viventi, oltre a essere indispensabili per molte relazioni simbiotiche con organismi superiori (Liang *et al.*, 2021). La loro complessa diversità biochimica gli consente di esistere in molti *habitat* diversi e, le loro interazioni con la componente abiotica, sono centrali per le funzioni dell'ecosistema e per la trasformazione/eliminazione di molti inquinanti. In questo contesto è opportuno sottolineare l'importante ruolo dei sedimenti nell'ecosistema acquatico.

Attraverso l'interfaccia acqua-sedimento si verifica un continuo fluire di composti organici e inorganici e questi interscambi possono essere accelerati dall'attività biologica. La loro ripartizione nell'ecosistema acquatico è in funzione della granulometria del sedimento, della natura delle particelle solide presenti e, non ultimo, dello stato di salute del microbioma ambientale (Marcheggiani *et al.*, 2004; Carere *et al.*, 2008; Mancini *et al.*, 2010).

I sedimenti comprendono ecosistemi microbici sia aerobici che anaerobici, che persistono con flussi molto bassi di biodisponibilità ed energia nel tempo geologico. La biodiversità microbica del sedimento supera di gran lunga quella degli organismi eucarioti. Un grammo di terreno può ospitare fino a 10 miliardi di microrganismi appartenenti a migliaia di specie diverse e meno dell'1% di essi è coltivato e caratterizzato (Torsvik & Øvreås, 2002). Mentre il microbioma umano comprende 100 trilioni di cellule microbiche appartenenti a 10.000 specie di batteri che costituiscono circa 1,5-2 kg del peso corporeo (Turnbaugh *et al.*, 2007).

L'attività biochimica del microbioma del sedimento contribuisce sostanzialmente alla biomassa globale della Terra. Tuttavia la diversità tassonomica del bioma microbico dei sedimenti e la distribuzione spaziale di tale diversità sono ancora poco conosciuti (Hosino *et al.*, 2020). La struttura e le funzioni delle comunità microbiche sono strettamente legate alle peculiarità intrinseche del sedimento. Il sedimento ha origine dall'erosione di minerali e da materiale organico. Il sedimento rappresenta un *habitat* estremamente eterogeneo, il diametro, la densità e la forma delle particelle, unitamente alle caratteristiche compostizionali, rappresentano il fattore principale che influenza il trasporto e la successiva deposizione del particolato nonché determinano le condizioni favorevoli per la colonizzazione delle diverse comunità (Marcheggiani & Mancini, 2011). In base alle caratteristiche del sedimento si può distinguere una parte attiva rappresentata dallo strato superficiale, circa i primi due centimetri, limo argilla e sabbia, e una parte non attiva rappresentata dallo strato più profondo.

Le molecole e gli ioni inorganici e organici possono essere facilmente adsorbiti dal particolato in sospensione e veicolati, depositati e accumulati negli ecosistemi acquatici. La sostanza sospesa particolata (*Suspended Particulate Matter*, SPM), è costituita da due frazioni.

La frazione organica è costituita da organismi viventi, fitoplancton, nanoplankton e batteri, materiale detritico, prodotti della degradazione di cellule di piante o alghe, frammenti di diatomee, secrezioni e pellets fecali, prevalentemente di invertebrati.

La frazione inorganica sospesa è derivata principalmente dalla modificaione e dall'erosione della crosta continentale, dallo scioglimento dei ghiacciai, dall'atmosfera e in maniera esigua dall'attività vulcanica (Marcheggiani *et al.*, 2004; Marcheggiani *et al.*, 2011).

Metilazione microbica

Il mercurio (Hg), un elemento presente in natura nell'aria, nell'acqua e nel suolo è considerato un metallo tossico e dannoso per la salute dell'uomo e degli ecosistemi (Gustin *et al.*, 2020; Jing *et al.*, 2022). Le attività umane come l'estrazione dell'oro e dell'argento, la combustione dei combustibili fossili, altri processi industriali e l'incenerimento dei rifiuti urbani rappresentano attualmente gran parte dell'immissione totale di mercurio nell'atmosfera, influenzando in modo significativo il ciclo globale del mercurio e la restante parte viene immessa attraverso processi naturali come le eruzioni vulcaniche (EEA, 2018).

L'inquinamento da mercurio (Hg^{2+}) rappresenta una minaccia significativa a livello globale.

La sua forma più tossica è il metilmercurio (CH_3Hg^+) che può avere effetti negativi sul sistema nervoso (portando a cecità, problemi di linguaggio), sullo sviluppo del feto delle donne in stato di gravidanza; può inoltre compromettere le capacità motorie o la risposta immunitaria, influire sull'apparato riproduttivo o mentale, sul sistema cardiovascolare, polmonare e renale e, non ultimo, portare a coma e morte (Pinto *et al.*, 2020; Takahashi *et al.*, 2017; Balcom *et al.*, 2008; Bernhoft, 2012; Karagas *et al.*, 2012; Park & Zheng 2012; Genchi *et al.*, 2017; Batten, & Scow, 2003). Il metilmercurio è anche tossico per piante e animali, con un impatto negativo sulla loro crescita, riproduzione e sopravvivenza e quindi sulla biodiversità (EEA, 2018).

Il metilmercurio viene prodotto nel sedimento profondo da batteri solfato-riduttori e rilasciato nell'ipolimnio alla fine dell'estate/inizio autunno, quando si impoverisce di ossigeno e nitrati. Il mercurio, nonostante sia legato stabilmente al sedimento come Hg^{2+} , può essere convertito da batteri anaerobi presenti nel suolo in metilmercurio, che deassorbendosi rapidamente dalle particelle del sedimento, si scioglie nella fase acquosa.

Attraverso il meccanismo di detossificazione i microrganismi sono in grado di convertire le specie chimiche tossiche in specie che lo sono meno.

Il metilmercurio è tossico per i microrganismi stessi, inibisce la loro crescita a basse concentrazioni [$<0,05 \mu\text{g/L}$] piuttosto che il Hg^{2+} ($<1,0 \mu\text{g/L}$). Tuttavia, si ritiene che la conversione di Hg^{2+} in CH_3Hg^+ è il meccanismo di disintossicazione per i batteri poiché quest'ultimo è leggermente più volatile (Batten *et al.*, 2003).

Sebbene i livelli di metilmercurio nella colonna d'acqua siano bassi dell'ordine di 0,1 ppt essi tendono con il meccanismo del bioaccumulo a magnificarsi nelle catene alimentari acquatiche, specialmente nei pesci di grandi dimensioni, crostacei e molluschi e, in tal modo, viene amplificato anche il suo effetto di tossico in molti taxa differenti (EEA, 2018).

Tale processo di trasformazione del mercurio in metilmercurio è restato per molti anni sconosciuto.

La prima osservazione dell'attività batterica sulla superficie dei sedimenti è risultata essere responsabile della metilazione del mercurio che causa la malattia di Minamata (Bravo & Cosio, 2020; Jensen & Jernelöv, 1969). Successive ricerche valutarono la capacità di metilazione a opera di *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium phlei*, *Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes* e *Bacillus megaterium* e i risultati riportarono che la maggiore produzione si verificava in condizioni aerobiche (Bravo & Cosio, 2020; Vonk & Sijpesteijn, 1973). Solo dieci anni dopo furono identificati come i principali metilatori i batteri che riducono i solfati (*Sulfate Reducing Bacteria*, SRB) attraverso l'isolamento del *Desulfovibrio desulfuricans* in sedimenti di palude (Bravo & Cosio, 2020; Compeau & Bartha, 1985). Studi successivi confermarono che la riduzione

dei solfati è la principale via metabolica correlata alla metilazione del mercurio (Bravo & Cosio, 2020). Nel 2010, furono identificati i metanogeni come i più importanti metilatori del mercurio nel periphyton lacustre e tali risultati furono confermati con studi successivi (Yu *et al.* 2013; Gilmour *et al.*, 2018).

La sua trasformazione è principalmente mediata da batteri solfati-riduttori implicati come metilatori chiave del mercurio nei sedimenti di laghi, lagune ed estuari (Battarri *et al.*, 2003).

Studi hanno mostrato la presenza di *Provisional tolerable weekly intake* per due generi SRB (*Desulfobacter* e *Desulfovibrio*) relativamente a quella del metilmercurio, “desulfobacter-like organism” sembrano essere importanti metilatori del mercurio in diversi siti inquinati da mercurio. In sintesi la metilazione di mercurio è stata principalmente attribuita all’azione di SRB, in alcuni casi a FeRB (*Fe Reducing Bacteria*) e metanogeni (Bravo & Cosio, 2020).

Successivamente, sulla base della conoscenza delle proteine coinvolte in altri processi di metilazione batterica, un nuovo studio è stato in grado di identificare i tipi di proteine coinvolte nella metilazione del mercurio. I risultati di uno studio pubblicato su Science ha fornito le basi genetiche di questo processo di metilazione microbiaca del mercurio (Parks *et al.*, 2013).

La sfida era trovare come i batteri convertivano il mercurio da processi naturali e industriali in metilmercurio le proteine che possono trasferire alcuni tipi di gruppi metilici e identificare geni responsabili. Sono stati identificati due geni chiamati *hgcA* e *hgcB*. I ricercatori hanno sperimentalmente fatto una delezione di questi geni in due ceppi batterici e la mutazione risultante causa la perdita dell’abilità di produrre metil mercurio. Reinserendo questi geni la capacità veniva ripristinata. Inoltre i ricercatori hanno trovato che questi due geni cluster sono presenti nei microrganismi metilatori e che vi sono più di 50 altri microrganismi che possiedono coppie di geni simili in grado di metilare il mercurio.

In conclusione la metilazione microbiaca del mercurio nei sedimenti può provocare il bioaccumulo del metilmercurio nelle reti alimentari acquatiche. La scoperta del gene *hgcA*, necessario per la metilazione del Hg, ha rivelato che la diversità dei metilatori di mercurio è molto più ampia di quanto si pensasse in precedenza.

Grazie a questa scoperta, si è compiuto un passo significativo nella valutazione dei rischi per la salute associati all’esposizione a siti contaminanti poiché si è avuto evidenza del ruolo chiave dei microrganismi nella mobilizzazione del mercurio dagli ecosistemi acquatici e quindi *intake* attraverso la catena alimentare. In un’ottica di prevenzione *Planetary health* per la salute umana dovuto a esposizione a contaminanti attraverso gli ecosistemi acquatici non si può prescindere dalla biochimica dei microrganismi.

Bibliografia

- Balcom PH, Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Lamborg CH, O’Connor JS. Seasonal distributions and cycling of mercury and methylmercury in the waters of New York/New Jersey Harbor Estuary. *Marine Chemistry* 2008;109(1-2):1-17.
- Batten K, Scow K. Sediment microbial community composition and methylmercury pollution at four mercury mine-impacted sites. *Microb Ecol* 2003;46:429-41.
- Bernhoft RA. Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. *J Environ Public Health* 2012;460508.
- Bravo AG, Cosio C. Biotic formation of methylmercury: a bio-physico-chemical conundrum. *Limnology and Oceanography* 2020;65(5):1010-27.
- Carere M, Marcheggiani S, Miniero R, Pilozzi A, Mancini L. Risk assessment elements for the management of contaminated sediment. Research and methodologies. *Ann Ist Super Sanità* 2008;44(3):217.

- Compeau GC, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl Environ Microbiol* 1985;50:498-502.
- EEA (European Environment Agency). *Mercury in Europe's environment. A priority for European and global action*. Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2018. (EEA Report n. 11; 2018). DOI: 10.2800/558803.
- Fuhrman JA. Microbial community structure and its functional implications. *Nature* 2009;459:193-99.
- Genchi G, Sinicropi MS, Carocci A, Lauria G, Catalano A. Mercury exposure and heart diseases. *Int J Environ Res Public Health* 2017;14(1):74.
- Gilmour CC, Bullock AL, Mcburney A, Podar M. Robust mercury methylation across diverse methanogenic archaea. *ASM Journal mBio* 2018;9(2):e02403-17. DOI: 10.1128/mBio.02403-17
- Gustin MS, Bank MS, Bishop K, Bowman K, Branfireun B, Chételat J, Chételat J, Eckley CS, Hammerschmidt CR, Lamborg C, Lyman S, Martínez-Cortizas A, Sommar J, Tsui MT, Zhang T. Mercury biogeochemical cycling: a synthesis of recent scientific advances. *Sci Total Environ* 2020;737:139619.
- Hoshino HT, Doi H, Uramoto GI, Wörmer L, Adhikari RR, Xiao N, Morono Y, D'Hondt S, Hinrichs KU, Inagaki F. Global diversity of microbial communities in marine sediment. *Proc Natl Acad Sci USA* 2020;117(44):27587-97.
- Jensen S, Jernelöv A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 1969;223:753-54.
- Jing L, Keyun W, Rui D, Zhouqing X, Pengfei Z. Concentrations and species of mercury in municipal sludge of selected Chinese cities and potential mercury emissions from sludge treatment and disposal. *Frontiers in Environmental Science* 2022;10:895075.
- Karagas MR, Choi AL, Oken E, Horvat M, Schoeny R, Kamai E, Cowell W, Grandjean P, Korrick S. Evidence on the human health effects of low-level methylmercury exposure. *Environ Health Perspect* 2012;120(6):799-806.
- Laforest-Lapointe I, Paquette A, Messier C, Kembel SW. Leaf bacterial diversity mediates plant diversity and ecosystem function relationships. *Nature* 2017;546:145-7.
- Liang XY, Wang Y, Zhang Y, Zhuang J, Radosevich M. Viral abundance, community structure and correlation with bacterial community in soils of different cover plants. *Appl Soil Ecol* 2021;168: 104138.
- Mancini L, Rosermann S, Aulicino AF, Carere M, Miniero R, Marcheggiani S. Clostridium perfringens vitality as an ecotoxicity test for measuring the lead concentration in the sediment. In: *sixth international conference on remediation of contaminated sediments*. Proceedings. Columbus, USA; 2011.
- Marcheggiani S, Iaconelli M, D'Angelo A, Mancini L. *Health of river ecosystems: sulphite reducing clostridia as indicators of the state of sediments*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2004 (Rapporti ISTISAN 04/37).
- Marcheggiani S, Mancini L. Microbiological quality of river sediments and primary prevention. In: Grillo O (Ed.). *Ecosystems Biodiversity*. Rijeka (HR): Intech Open; 2011. p. 117-38.
- Park JD, Zheng W. Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury. *Journal of Preventive Medicine & Public Health* 2012;45(6):344-52.
- Parks JM, Johs A, Podar M, Bridou R, Hurt RA, Smith SD, Tomanicek SJ, Qian Y, Brown ST, Brandt CC, Palumbo AV, Smith JC, Wall JD, Elias DA, Liang L. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 2013;339(6125):1332-5.
- Pinto DV, Raposo RS, Matos GA, Alvarez-Leite JI, Malva JO, Oriá RB. Methylmercury interactions with gut microbiota and potential modulation of neurogenic niches in the brain. *Front Neurosci* 2020;14:576543.

Takahashi T, Fujimura M, Koyama M, Kanazawa M, Usuki F, Nishizawa M, Shimohata T. Methylmercury causes blood-brain barrier damage in rats via upregulation of vascular endothelial growth factor expression. *PLoS ONE* 2017;12:e0170623. DOI: 10.1371/journal.pone.0170623.

Torsvik V, Øvreås L. Microbial diversity and function in soil: from genes to ecosystems *Cur Opin Microbiol* 2002;5:240-45.

Turnbaugh PJ, Ley RE, Hamady M, Fraser-Liggett CM, Knight R, Gordon JI. The human microbiome project. *Nature* 2007;449:804-10.

Vonk, JW, Sijpesteijn AK. Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. In studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. *Antonie Van Leeuwenhoek* 1973;39:505-13. <https://doi.org/10.1007/BF02578894>.

Yu RQ, Reinfelder JR, Hines ME, Barkay T. Mercury methylation by the methanogen *Methanospirillum hungatei*. *Appl Environ Microbiol* 2013;79:6325-30.

CAMBIAMENTI CLIMATICI ED ECOSISTEMI LAGUNARI

Laura Mancini, Camilla Puccinelli, Stefania Marcheggiani
Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma

Gli ecosistemi di transizione sono ambienti che a causa della loro peculiarità, posti al confine tra il mare aperto e le terre emerse, presentano un elevato grado di complessità. La presenza di cordoni litoranei, canali, barene generano particolari idrodinamismi e confinamenti, associata generalmente a una scarsa profondità. Questi elementi rendono gli ecosistemi lagunari particolarmente sensibili alle variazioni stagionali della temperatura e all'irraggiamento solare che possono innescare fenomeni di produttività primaria elevata e di distrofia del sistema con ipossie e anossie maggiormente significative rispetto ad altri ecosistemi acquatici. La presenza del dominio pelagico e bentonico con la colonna d'acqua, il materiale particolato in sospensione, i sedimenti e le acque interstiziali interagiscono tra loro e ne determinano pH, salinità, condizioni ossido-riduttive e lo stato ecologico e di salute dell'ecosistema (Europa, 2000). In questo contesto i sedimenti giocano un ruolo chiave sia a livello diretto come target di potenziali impatti, sia di possibile rischio per la salute dell'ecosistema.

L'Unione Europea, con l'emanazione della Direttiva quadro acque 2000/60/CE e l'attuazione da parte degli Stati membri, assegna infatti una particolare attenzione alle acque di transizione, essendo identificate come uno dei corpi idrici da tutelare e salvaguardare (art. 1, Direttiva 2000/60/CE). Le acque di transizione sono definite: come "corpi idrici superficiali in prossimità della foce di un fiume, che sono parzialmente di natura salina a causa della loro vicinanza alle acque costiere, ma sostanzialmente influenzati dai flussi di acqua dolce" (art. 2, Direttiva 2000/60/CE). In questa definizione, vengono dunque compresi tutti gli ambienti di acque salmastre: l'elevata eterogeneità di questi ambienti ha sempre costituito un problema per una loro individuazione univoca e per gli interventi di tutela e salvaguardia (McLusky & Elliott, 2007; Ferreira *et al.*, 2006; Tagliapietra *et al.*, 2006; Bricker, 2003). Nell'area geografica mediterranea, questi ecosistemi sono stati distinti in acque correnti di transizione come gli estuari, e acque lentiche di transizione come laghi costieri e lagune (Basset *et al.*, 2006). Per la loro descrizione sono stati presi in considerazione parametri ambientali che influenzano lo sviluppo delle comunità biologiche: l'escursione di marea, la salinità, la profondità, la superficie e la granulometria del substrato (Barron *et al.*, 2002; Munari *et al.*, 2003; Ayadi *et al.*, 2004). Nella regione mediterranea sono presenti circa 400 lagune costiere, con una superficie di oltre 641000 ha (Cataudella *et al.*, 2015). In Italia, i sistemi lagunari più estesi si trovano nelle regioni settentrionali (Basset *et al.*, 2004).

Le lagune sono specchi d'acqua situati lungo la costa o bacini costieri in cui penetrano sia le acque marine sia quelle continentali. Sono separate dal mare da cordoni litorali e sono dominate dalle maree: le "vere" lagune italiane si trovano solo nell'Alto Adriatico (Lagune di Venezia, Grado, Marano) dove si verificano escursioni di marea accentuate di 110-120 cm (Brambati, 1998; Puccinelli, 2007).

Negli ambienti di transizione le biocenosi, le fitocenosi i sedimenti rappresentano i target più importanti dei contaminanti che derivano dalle attività antropiche (Eggleton & Thomas, 2004) e soggetti a monitoraggio da parte dei Paesi dell'Unione Europea (Europa, 2000).

Le lagune sono ecosistemi altamente produttivi e forniscono una gamma di servizi naturali di primaria importanza e soggetto a continui cambiamenti motivati da fattori sia naturali che antropici (Costa, 2018): raccolgono le acque durante le piene fluviali, ripristinano le falde acquifere e sono luogo di elevati tassi di ricicli di azoto, zolfo e carbonio. Il flusso continuo

proveniente dai corsi d'acqua e la scarsa corrente permettono la sedimentazione del materiale detritico organico e inorganico rendendo queste zone altamente produttive. Queste peculiarità e fragilità li rendono anche serbatoi di biodiversità e fonte di ricchezza, in termini di capitale naturale, di un Paese.

Le lagune costiere storicamente sono state gestite controllando l'entità dello scambio con il mare o gli apporti di acqua dolce e controllando la profondità e la topografia per consentire la produzione a scopo alimentare e per fornire risorse e servizi ecosistemici impedendo di fatto che seguano il percorso evolutivo naturale (Chapman, 2011).

La pesca e varie forme di acquacoltura sono state tradizionalmente effettuate nelle lagune costiere del Mediterraneo fin dai tempi antichi e fanno parte del patrimonio culturale della regione. La gestione tradizionale lagunare, legata all'acquacoltura estensiva e alla pesca, ha certamente contribuito, nel tempo, a preservare questi peculiari ecosistemi, sebbene gran parte delle aree lagunari costiere siano progressivamente scomparse a causa di bonifiche e altri usi.

Nonostante ciò una serie di pressioni antropiche e naturali hanno fortemente modificato sia la struttura che il funzionamento di questi fragili ecosistemi costieri (Cataudella *et al.*, 2015).

Le aree critiche che risentono maggiormente degli effetti negativi, sia sulla salute sia sull'ecosistema, determinati dalle variazioni estreme delle condizioni meteo climatiche quali ad esempio alluvioni, *flash flooding*, sono le aree marino-costiere e i bacini idrografici altamente urbanizzati, in quanto ecosistemi altamente stressati e densamente popolati (Marcheggiani *et al.*, 2010).

Infatti, le aree costiere e le lagune sono particolarmente suscettibili agli impatti del cambiamento climatico globale sia a causa delle attività antropiche ma anche dei processi naturali (Costa, 2018). Caratteristiche come profondità, connessioni con il mare, dinamica dei sedimenti, estensione, così come le temperature dell'acqua e la produttività, e l'innalzamento del livello del mare sono tutte influenzate dal cambiamento climatico in atto (De Wit, 2011). Variazioni dei parametri fisici e chimici dell'acqua, come temperatura, pH, salinità, erosione, temperatura dell'aria e le radiazioni UV possono aumentare la diffusione di specie alloctone, alterare le comunità e l'equilibrio ecologico nonché modificare i modelli di distribuzione delle bio e fitocenosi (Cataudella *et al.*, 2015).

Le lagune sono ambienti ideali, per il carico trofico sia naturale e sia di origine antropica per lo sviluppo di fioriture algali. Queste – se dovute a specie tossiche (*Bacillariophyceae* e *Dinophyceae*) – rappresentano un rischio per la salute umana; l'aumento della loro incidenza è legato anche all'innalzamento della temperatura (Marcheggiani *et al.*, 2010).

Questi effetti sono maggiormente tangibili nella regione mediterranea e in lagune poco profonde, con importanti conseguenze sulla rete trofica pelagica (MAP-UNEP Barcellona Convention, 2017; Milano *et al.*, 2013 Vidussi *et al.*, 2011).

Uno degli effetti più evidenti del cambiamento climatico, in particolare per un bacino chiuso come il Mar Mediterraneo, è l'innalzamento del livello del mare, il cui tasso attuale è già molto più veloce di quello osservato nel tempo geologico (Brochier & Ramieri, 2001) e che potrebbe mettere a repentaglio l'equilibrio dell'ecosistema (Jones & Clark, 2013; European Commission, 2009).

In mancanza di azioni di gestione l'erosione può accelerare la scomparsa di lagune poiché potrebbero essere convertite in “aree” aperte o ripiegare verso l'entroterra, fenomeno naturale durante i periodi di innalzamento del livello del mare (De Wit, 2011).

Ovviamente questa possibilità dipende anche dalle condizioni geomorfologiche e fisiche dell'area. In molte aree del Mediterraneo questo fenomeno potrà essere ostacolato dall'urbanizzazione del litorale o da strutture artificiali costruite per proteggere il terreno da erosione e/o allagamento (Cataudella *et al.*, 2015).

Considerando sia la componente di innalzamento del mare che quella di abbassamento del suolo, sono stati calcolati tre scenari di inondazione potenziale all'anno 2100, corrispondenti a +54, +94 e +134 cm. Nell'ipotesi più pessimistica si assisterà quasi al raddoppio della superficie delle aree in depressione assoluta, ovvero aree con quote minori del livello medio marino. Con l'aumentare del livello relativo del mare inoltre si può facilmente prevedere un aumento del numero degli eventi di acque alte durante l'anno, con i conseguenti impatti sui Paesi costieri e sulle spiagge – Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia (FVG) (ARPA-FVG, 2018).

Assume quindi notevole importanza l'innalzamento del livello del mare e l'impatto che può avere su questa parte del territorio regionale (Bezzi *et al.*, 2015). A questo scopo la Regione FVG sta operando sin dal 2004 per verificare lo stato di salute degli argini e intervenire laddove sia necessario adeguare le opere – Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del FVG (ARPA-FVG, 2018).

Azioni globali rivolte alla connessione tra cambiamenti climatici e salute nella visione prospettica che nell'ecosistema è compreso anche l'uomo debbono essere affrontati al fine della salvaguardia e del ripristino.

L'Assemblea generale dell'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU) nell'anno 2019 ha siglato una risoluzione per i 10 anni dedicati al ripristino degli ecosistemi e la giornata mondiale dell'ambiente del 2021 ha aperto il nuovo decennio (2021-2030) (UNEMG, 2021).

Secondo il *United Nations Environment Programme* (UNEP) e la *Food and Agriculture Organization* (FAO) gli investimenti per la natura (riforestazione, tutela degli ecosistemi e della biodiversità) dovranno triplicare da qui al 2030 e quadruplicare nel 2050, se si vogliono superare le crisi interconnesse della perdita di biodiversità, del degrado del suolo e del clima. Di fronte alla triplice minaccia del cambiamento climatico, della perdita di natura e dell'inquinamento:

“il mondo deve mantenere il suo impegno per ripristinare almeno un miliardo di ettari di terra degradati nel prossimo decennio, un'area delle dimensioni della Cina (...). I Paesi devono anche prevedere impegni simili per gli oceani” e “l'umanità sta utilizzando circa 1,6 volte la quantità di servizi che la natura può fornire in modo sostenibile” (UNEP-FAO, 2021).

Il degrado degli ecosistemi sta già colpendo il benessere di circa 3,2 miliardi di persone, ovvero il 40% della popolazione mondiale, mentre ogni anno perdiamo servizi ecosistemici che valgono più del 10% della nostra produzione economica globale. Gli effetti del cambiamento climatico nel 2020 sono costantemente aumentati nonostante la situazione pandemica (WMO, 2021). Il tempo è in scadenza per invertire la rotta come riportato nella “Carta Internazionale di Roma su Salute e Cambiamenti Climatici”.

La Carta è il frutto di una riflessione dei 3 giorni di lavori nel “First Scientific Symposium on Health and Climate Change” (Roma 3-5 dicembre 2018), alla quale hanno partecipato oltre 500 ricercatori provenienti da più di 27 Paesi.

La Carta nasce come strumento d'indirizzo capace di fornire raccomandazioni e suggerire azioni utili innanzitutto ai decisori politici ma anche come strumento per far crescere la consapevolezza su queste tematiche cercando di porle al centro di tutte le agende.

Il documento è basato sulle evidenze scientifiche ed è suddiviso in 24 Raccomandazioni che comprendono le azioni necessarie per contrastare e contenere i rischi sulla salute prodotti dai cambiamenti climatici. Nasce dalla consapevolezza che come scienziati si ha il dovere di richiamare l'attenzione su questo problema, farlo diventare una priorità e indicare strategie (Marcheggiani *et al.*, 2021) per invertire questa drammatica tendenza prima che sia troppo tardi (Ricciardi *et al.*, 2020; Ricciardi & Mancini, 2021).

Bibliografia

- ARPA-FVG (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia). *Studio conoscitivo dei cambiamenti climatici e di alcuni loro impatti in Friuli Venezia Giulia. I report. Supporto alla predisposizione di una strategia regionale di adattamento ai cambiamenti climatici e per le azioni di mitigazione.* Udine: ARPA-FVG; 2018.
- Bezzi A, Boccali C, Calligaris C, Colucci RR, Cucchi F, Finocchiaro F, Fontolan G, Martinucci D, Pillon S, Turpaud P, Zavagno E, Zini L, Toffolon G. *Impatti dei cambiamenti climatici sul territorio fisico regionale Studio sullo stato di fatto concernente la conoscenza d'insieme del territorio fisico regionale per la valutazione degli impatti dovuti ai cambiamenti climatici.* Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia; 2015. p. 23. Disponibile all'indirizzo: https://www.regione.fvg.it/rafvg/export/sites/default/RAFVG/ambiente-territorio/geologia/FOGLIA22/allegati/Impatti_dei_cambiamenti_climatici_sul_territorio_fisico_regionale.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Brochier F, Ramieri E. Climate change impacts on the mediterranean coastal zones. Milano: Fondazione Eni Enrico Mattei; 2001. p. 37-61 (April 2001). Disponibile all'indirizzo: <http://ssrn.com/abstract=277549>; ultima consultazione 2 giugno 2022.
- Cataudella S, Crosetti D, Massa F (Ed.). *Mediterranean coastal lagoons sustainable management and interactions among aquaculture, capture fisheries and the environment.* General fisheries commission for the mediterranean: studies and reviews n. 95. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2015. Disponibile all'indirizzo: <http://aquacultura.org/upload/files/pdf/library/fao/95%20Mediterranean%20coastal%20lagoons.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Chapman PM. Management of coastal lagoons under climate changel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2012;110:32-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.01.010>.
- Costa S, Picado A, Vaz N, Coelho C, Portela L, Dias JM. Climate change effects on suspended sediment dynamics in a coastal lagoon: Ria de Aveiro (Portugal). Proceedings from the International Coastal Symposium (ICS). *Journal of Coastal Research* 2018;85:521-25.
- De Wit R. *Biodiversity of coastal lagoon ecosystems and their vulnerability to global change, ecosystems biodiversity.* Rijeka (HR): Intech Open; 2011. Disponibile all'indirizzo: <https://www.intechopen.com/chapters/25321>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Eggleton J, Thomas KV. A Review of Factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environmental International* 2004;30(7):973-80.
- Ehler CN, Cicin-Sain B, Knecht R, South R, Weiher R. Guidelines to assist policy makers and managers of coastal areas in the integration of coastal management programs and national climate-change action plans *Ocean & Coastal Management* 1997;37(1):7-27.
- Europa. Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. *Gazzetta ufficiale delle Comunità Europea* L 327/1 del 22 dicembre 2000.
- European Commission. *Ecosystems goods and services.* Bruxelles: European Commission; 2009. Disponibile all'indirizzo: <https://ec.europa.eu/environment/nature/info/pubs/docs/ecosystem.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Jones N, Clark JRA. Social capital and climate change mitigation in coastal areas: A review of current debates and identification of future research directions. *Ocean & Coastal Management* 2013;80:12-19.
- MAP-UNEP (Mediterranean Action Plan-United Nations Environment Programme). Barcellona Convention. *2017 Mediterranean quality status repor.* Nairobi: UNEP; 2017. Disponibile all'indirizzo: https://www.medqsr.org/sites/default/files/inline-files/2017MedQSR_Online_0.pdf; ultima consultazione 20 giugno 2022.

- Marcheggiani S, Carere M, Della Bella V, Grifoni R, Funari E, Mancini L. Epidemie veicolate dall'acqua. In: Sinisi L (Ed.). *Cambiamenti climatici e salute: criticità e proposte progettuali per una strategia d'adattamento ambientale – Conferenza Nazionale Cambiamenti Climatici 2007*. Roma: ISPRA Pubblicazioni; 2010. (ISPRA Rapporti 110/2010) p. 25-35.
- Marcheggiani S, Puccinelli C, Tancioni L, Mancini L, Chiudioni F, Lacchetti I, Carere Mario. Aquatic ecosystems and climate changes: data gaps in relation to flooding events. *Austin Environ Sci* 2021;6(1):1055.
- Micheletti S, Cicogna A. 2014. Cambiamenti climatici in Friuli Venezia Giulia, evidenze recenti e prospettive. *Meteorologica* (12)2:8-11.
- Milano M, Ruelland D, Fernandez S, Dezetter A, Fabre J, Servat E, Fritsch JM, Ardoine-Bardin S, Thivet G. Current state of Mediterranean water resources and future trends under climatic and anthropogenic changes. *Hydrological Sciences Journal* 2013;58(3):498-518.
- Puccinelli C. *Diatomee e macroinvertebrati delle zone umide e delle acque di transizione*. [Tesi di Laurea]. Roma: Università degli Studi “Sapienza”; 2007. p. 1-105
- Ricciardi W, Mancini L. Health and climate change. International conference. *Journal of Moral Theology* 2021;2020:14-26.
- Ricciardi W, Marcheggiani S, Puccinelli C, Carere M, Sofia T, Giuliano F, Dogliotti E, Mancini L, Agrimi U, Alleva E, Busani L, De Castro P, Gaudi S, Michelozzi P, Rezza G, Testai E, Vella S. Focus health and climate change: science calls for global action. *Ann Ist Super Sanità* 2020;55(4):323-9. DOI: 10.4415/ANN_19_04_04.
- UNEMG (United Nations Environment Management Group). *Ecosystem restoration playbook. A practical guide to healing the planet. developed for world environment day 2021 to kick off the united nations decade on ecosystem restoration* (2021-2030). Geneva: UNEMG; 2021. Disponibile all'indirizzo: <https://unemg.org/wp-content/uploads/2021/04/Ecosystem-Restoration-Playbook.pdf>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- UNEP-FAO (United Nations Environment Programme-Food and Agriculture Organization). *Becoming #GenerationRestoration: ecosystem recovery for people, nature and climate*. UNEP-FAO; 2021. Nairobi: UNEP; 2021. Disponibile all'indirizzo: <https://www.unep.org/resources/ecosystem-restoration-people-nature-climate>; ultima consultazione 20 giugno 2022.
- Vidussi F, Mostajir B, Fouilland E, Le Floc'H E. Effects of experimental warming and increased ultraviolet B radiation on the Mediterranean plankton food web. *Limnol Oceanogr* 2011;56: 206-18.
- WMO (World Meteorological Organization). *The State of the Global Climate 2020* (n. 1264). Geneva: WMO; 2021.

CONSIDERAZIONI FINALI

Il Gruppo di Lavoro (GdL), composto da esperti dell’Istituto Superiore di Sanità (ISS), dell’Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), della Regione Friuli Venezia Giulia (FVG) e dell’Agenzia Regionale per la Protezione dell’Ambiente Friuli Venezia Giulia (ARPA-FVG), è stato formato con l’obiettivo primario di valutare il valore limite locale che è stato proposto per il mercurio dalla Regione FVG, per la movimentazione a mare dei sedimenti, ai sensi del DM 173/2016; tale Decreto ha rappresentato un’importante evoluzione attraverso un approccio di valutazione integrato chimico-ecotossicologico che tiene conto anche delle diverse tipologie di riutilizzo dei materiali di dragaggio. In tale Decreto sono stati individuati dei valori limite nazionali (L1 e L2) per il mercurio che tengono conto di aspetti ambientali e sanitari.

Le riunioni del GdL che si sono succedute hanno portato a un lavoro fruttuoso in cui gli esperti nazionali e regionali hanno condiviso dati, informazioni e metodologie per poter pervenire a un risultato condiviso che è rappresentato dal presente rapporto.

Le tematiche tecnico-scientifiche incluse nel rapporto hanno riguardato, *inter alia*:

- aspetti gestionali relativi alla movimentazione dei fondali nella regione fvg in relazione anche agli eventi di piena;
- metodologie per la derivazione di valori limite per il mercurio;
- aspetti ecotossicologici;
- ruolo del bioaccumulo e biomagnificazione;
- valutazione del rischio per la salute umana;
- rischi connessi agli effetti neurotossici del mercurio;
- aspetti microbiologici;
- effetti potenziali dei cambiamenti climatici sulle lagune e le fasce costiere.

È necessario infine ricordare anche gli obblighi Europei: il mercurio è stato infatti ampiamente regolamentato nel corso degli anni nell’ambito della strategia di implementazione della Direttiva Quadro Acque (Direttiva 2000/60/CE), è stato individuato già nel 2001 (Decisione dell’Unione Europea 2455/2001/CE) come sostanza pericolosa prioritaria per la quale è necessario eliminare scarichi, rilasci, emissioni e perdite entro specifiche scadenze temporali; di conseguenza ciò indica la necessità di continuare ad applicare il principio di precauzione nella gestione e movimentazione dei sedimenti contenenti mercurio negli ecosistemi.

I cambiamenti climatici inoltre comportano fenomeni estremi sempre più frequenti e necessitano di misure di adattamento sempre più urgenti in ambienti fragili quali quelli lagunari e marino-costieri della Regione FVG; tali misure di adattamento e gestionali devono però seguire i principi di sostenibilità ambientale e garantire a lungo termine la tutela della salute degli ecosistemi come ampiamente ribadito da tutti gli esperti che hanno partecipato alle attività del GdL e alla redazione del rapporto.

In conclusione si può affermare che le considerazioni e raccomandazioni principali incluse nel rapporto sono tutte improntate sulla consapevolezza che lo sviluppo sostenibile rappresenta l’unica strada percorribile per poter salvaguardare gli aspetti ambientali e sanitari garantendo al contempo anche le attività produttive ed economiche.

APPENDICE A

Data set acqua, sedimenti, biota

Katia Crovatto

*Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,
Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste*

Tabella A1. Dati di concentrazione di Hg nei pesci da monitoraggio sanitario dei mercati ittici locali

Luogo prelievo	Provenienza del dato	Data campionamento	Specie	Concentrazione Hg nel biota (mg/kg)
Zona di allevamento/pesca alto adriatico	ASS 5 Bassa Friulana	21/04/2010	seppie	0,16
		16/09/2010	pescato locale	0,11
		13/10/2010	pescato locale	0,1
		06/04/2011	pescato locale	0,32
		10/05/2011	seppia	0,14
		12/10/2011	pescato locale	0,09
	ASS 2 Isontina	02/12/2010	branzino	0,27
		28/03/2011	latterini	0,28
		06/06/2011	sardine	0,06
		15/11/2011	suri (<i>T. trachurus</i>)	0,24
		29/11/2011	suri (<i>T. trachurus</i>)	0,36
		13/12/2011	suri (<i>T. trachurus</i>)	0,81
			canestrelli	0,02
Monitoraggio molluschi			vongole veraci	0,09
Pescato locale	ASS 2 Isontina	2015	canestrelli	0,01
			vongole	0,07
			suri	0,34
			cefali	0,07
			sgombri	0,06
			palombo	0,31
			cefali	0,12
			tracina	0,28
			seppie	0,09
			ghiozzi	0,82+0,11
			moli	0,11
			cefali	0,17
			orata	0,4
			teleostei	0,26
Acquacoltura			eurialine	0,16
Cooperativa pescatori Grado			pesci teleostei (prodotti della pesca freschi)	0,14
			mollusco cephalopode (prodotti della pesca freschi)	0,31
			pesci teleostei (pesca freschi)	0,04
			pesci teleostei (prodotti della pesca freschi)	0,18
Mercato ittico marano lagunare			mollusco cephalopode (prodotti della pesca freschi)	0,15
Cooperativa pescatori San Vito SCARL	sistema informativo VIG del Ministero Salute	2017	mollusco canestrello (<i>Chlamys spp</i>) (prodotti della pesca freschi)	0,02
			pesci teleostei (muscolo)	0,13
			pesci teleostei (prodotti della pesca freschi)	0,05
Almar SCARL			mollusco vongola verace (<i>R. semidecussatus - R. philippinarum</i>) (prodotti della pesca freschi)	0,008
Società agricola ZIO srl.			Orata (muscolo)	0,49
Coop pescatori Grado SCARL			pesci teleostei (prodotti della pesca congelati/surgelati)	0,06
Cooperativa pescatori San Vito SCARL			pesci teleostei (muscolo)	0,78

Confronto tra dati della procedura (DM 173/2016) di determinazione dei valori locali per il FVG e dati di monitoraggio sanitario di molluschi bivalvi. La mappa delle aree per il monitoraggio sanitario si può trovare nel seguente indirizzo internet: (https://www.regione.fvg.it/rafvg/export/sites/default/RAFVG/ambiente-territorio/pianificazione-gestione-territorio/FOGLIA20/FOGLIA22/allegati/2_-_Analisi_conoscitiva.pdf)

Tabella A2. Dati di concentrazione di Hg nei pesci da monitoraggio ARPA-FVG in aree marino costiere del FVG

Data prelievo	Specie	Zona prelievo	Corpo idrico	Lunghezza media (cm)	Peso medio (g)	Concentrazione Hg nel biota (mg/kg)	
giugno 10	<i>Engraulis encrasicholus</i>	Golfo di Trieste - pescheria	Mare			0,18	
20/07/10	<i>Sparus aurata</i>	Parenzo - mercato		23,2	183,1	0,78	
20/07/10	<i>Sparus aurata</i>	Parenzo - mercato		22,8	166,7	0,82	
20/07/10	<i>Sparus aurata</i>	Parenzo - mercato		23,2	183,1	0,67	
20/07/10	<i>Sparus aurata</i>	Parenzo - mercato		22,8	166,7	1,1	
primavera 2010	<i>Gobius niger</i>	Golfo di Trieste				0,12	
primavera 2010	<i>Spicara maena</i>					0,081	
primavera 2010	<i>Merlangius merlangus</i>					0,16	
16/07/2010	<i>Spicara maena</i>			19,3	83,8	0,18	
16/07/2010	<i>Spicara maena</i>			19,4	79,2	0,14	
16/07/2010	<i>Spicara maena</i>	Strutture sommerse per ripopolamento ittici c/o barriere Lignano	ME23-Mare	19,5	90,8	0,25	
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>			12,8	25,9	0,21	
16/07/2010	<i>Spicara maena</i>			18,8	76,6	0,14	
16/07/2010	<i>Spicara maena</i>			18,8	79,2	0,18	
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>			19	89,1	0,37	
16/07/2010	<i>Scorpaena scrofa</i>			14,5	61,1	0,23	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			16,5	51,2	0,21	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			16,8	52,1	0,33	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			16,5	50,3	0,43	
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>			14,1	34,9	0,24	
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>			20	103,8	0,39	
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>			26,1	225,7	0,61	
16/07/2010	<i>Scorpaena scrofa</i>			14,2	59,7	0,43	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			16,8	56	0,2	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			15,5	42,9	0,41	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			14	32,6	0,14	
16/07/2010	<i>Sepia officinalis</i>			10,48	97	0,31	
16/07/2010	<i>Pteroplatytrygon violacea</i>			132	8100	1,4	
16/07/2010	<i>Squilla mantis</i>			11,4	16,5	0,2	
16/07/2010	<i>Scorpaena porcus</i>			21,1	209,3	1,3	
16/07/2010	<i>Scorpaena porcus</i>			16,9	98,6	0,32	
16/07/2010	<i>Diplodus annularis</i>			15	48,6	0,57	
16/07/2010	<i>Serranus hepatus</i>			12,1	29	0,7	
16/07/2010	<i>Umbrina cirrosa</i>			32	312,6	0,17	
16/07/2010	<i>Solea vulgaris</i>			27,5	199,6	0,26	
16/07/2010	<i>Trachurus mediterraneus</i>			25,2	113,3	1,4	
16/07/2010	<i>Solea vulgaris</i>			26,3	169,5	0,21	
16/07/2010	<i>Zeus faber</i>			15,7	53,7	0,16	
16/07/2010	<i>Sepia officinalis</i>			9,3	91,8	0,18	
16/07/2010	<i>Diplodus annularis</i>			16,1	56,2	0,53	
16/07/2010	<i>Diplodus annularis</i>			17,5	75,3	0,87	
16/07/2010	<i>Arnoglossus thori</i>			15	39,2	0,35	
16/07/2010	<i>Scyliorhinus stellaris</i>			37,3	209,2	0,099	
16/07/2010	<i>Sepia officinalis</i>			10,9	182,6	0,5	
16/07/2010	<i>Penaeus kerathurus</i>			14,6	23,6	0,034	
16/07/2010	<i>Monochirurus hispidus</i>			12,2	31,4	0,9	

Data prelievo	Specie	Zona prelievo	Corpo idrico	Lunghezza media (cm)	Peso medio (g)	Concentrazione Hg nel biota (mg/kg)
16/07/2010	<i>Pagellus erythrinus</i>	diga L. Rizzo	CA32 - Mare	21,7	138,2	0,18
16/07/2010	<i>Scorpaena notata</i>			10,5	19,7	0,2
16/07/2010	<i>Parablennius gattoruggine</i>			17	70,9	0,11
16/07/2010	<i>Mustelus mustelus</i>			43,8	266,8	0,5
16/07/2010	<i>Chlamys varia</i>			4,9	25,1	0,036
16/07/2010	<i>Dasyatis violacea</i>			39,2	48,4	0,052
13/09/2010	<i>Dicentrarchus labrax</i>			27	500	0,35
13/09/2010	<i>Dicentrarchus labrax</i>			30	520	0,28
13/09/2010	<i>Dicentrarchus labrax</i>			25	450	0,33
13/09/2010	<i>Dicentrarchus labrax</i>			27	470	0,3
13/09/2010	<i>Sparus aurata</i>	Pirano - mercato	Mare	18	400	0,65
13/09/2010	<i>Charax punctazzo</i>			17	300	0,19
06/01/2011	<i>Platichthys flesus</i>			23	125	0,08
06/01/2011	<i>Platichthys flesus</i>			23,7	126,5	0,08

Tabella A3. Valori di mercurio nei sedimenti nel periodo 2009-2016

Corpi idrici marino costieri	Codice stazione	2009	2011	2013	2014	2015	2016
CA31	CA312	2,08	0,84	1,19	1,05	0,97	0,76
CA32	CA321	0,63					
	CA32_8SP	1,18	1,24	1,77	1,73	1,43	1,07
CA33	CA331	1,62	2,05	3,26	2,45	2,33	1,82
	CA332	4,35					
CA34	CA341	4,61	4,67	6,85	6,14	5,88	4,45
CA35	CA351	1,84	0,82	1,81	1,41	1,08	1,11
CA36	CA361	2,05	1,95	3,11	3,19	1,81	1,74
CE11	CE111	1,24	1,51	2,28	1,69	2,41	1,59
CE12	CE121	12,77	5,42	7,76	6,81	3,13	5,67
	CE122	6,62					
CE13	CE131	1,15					
	CE132	3,35	3,22	3,87	3,62	3,84	3,04
CE14	CE141	0,15	0,17	0,16	0,22	0,41	0,36
CE15	CE152	12,44	5,72	5,49	8,38	6,89	7,66
CE16	CE162	0,16					
	CE163		0,15	2,01	1,66	1,75	3,07
MA31	MA311	0,92					
	MA312	1,46	1,43	2,43	1,17	1,27	1,68
MA21	MA212	6,58	5,21	7,34	6,72	5,37	5,56
ME11	ME111	0,24	0,26	0,26	0,33	0,34	0,31
ME12	ME121	2,45	2,77	2,75	1,9	2,06	2,32
ME21	ME211	5,17	3,32	3,64	3,44	2,64	2,98
ME22	ME221	3,8					
	ME222		4,4	5,9	5,3	1,15	3,49
ME23	ME231	1,19	1,48	1,23	1,56	5,44	0,83

Dati espressi in mg/kg ss di mercurio totale

Tabella A4. Valori di mercurio nella colonna d'acqua nel periodo 2009-2012

	ANNO 2009			ANNO 2010			ANNO 2011			ANNO 2012		
Codice stazione	Media (ng/L)	ds	n. campioni									
CA311	8	1,8	3	5,5	1,9	10						
CA321	7,6	6,2	3	5,2	2,7	10						
CA331	6,2	3,7	3	5	2,1	10						
CA341	9,8	5,7	3	4,1	1,3	10						
CE111	2,3	0,2	3	6,5	2,3	10						
CE121	5,3	0,9	3	4,3	1	10						
CE122	5,2	0,8	3	5,5	3,8	10						
CE131	4,7	0,7	3	4,6	1,6	10						
CE141	6,5	2,7	3	3,4	0,8	10						
CE151	5,9	1,5	3	4,5	2,5	10						
CE161	3,2	0,4	3	5	2,4	10						
MA211	8,5	1,4	3	3,6	1,5	10						
MA311	9	1	3	5,1	3	10						
ME111	5	1,5	3	4	1,8	10						
ME121	5,5	0,2	3	3,7	2	10						
ME211	5,8	0,4	3	4,9	2	10						
ME221	5,5	0,2	3	6,1	3	10						
ME231	5,7	3,6	3	7,2	5,8	10						
CA351							5,4	2,1	11	5,4	1,6	2
CA361							6,3	3,2	11	3	0,8	2

Dati espressi (ds) in ng/L di mercurio totale disciolto

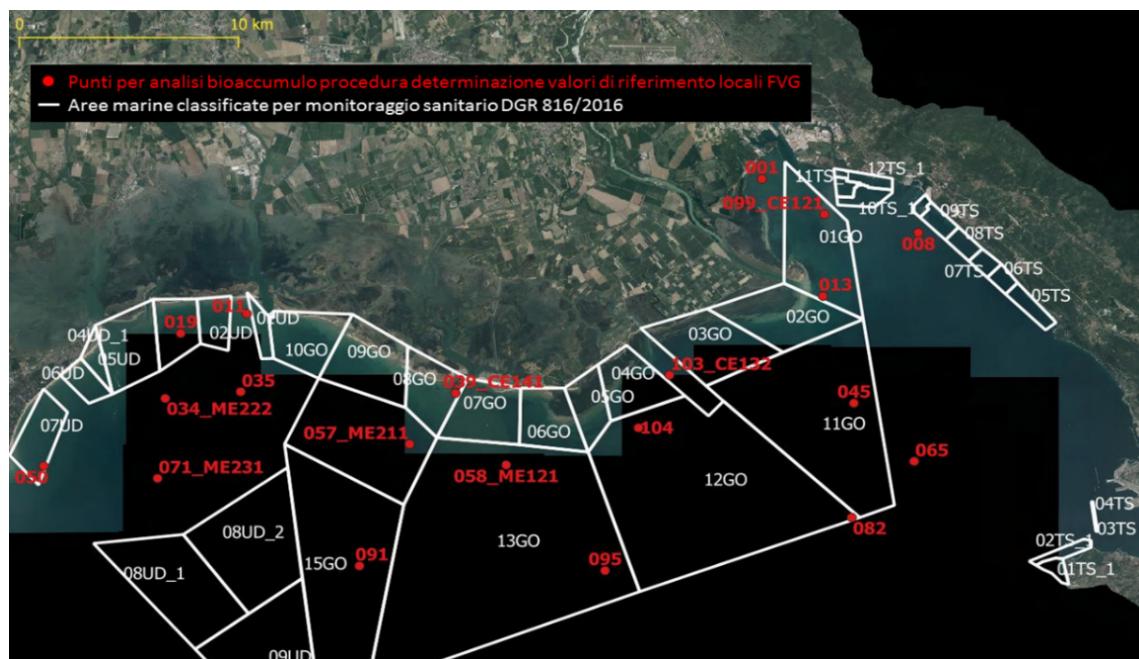


Figura A1. Sovrapposizione aree marine monitoraggio sanitario e punti per la determinazione dei valori locali. (Fonte: per gentile concessione di Arpa-FVG)

APPENDICE B

Procedura ARPA, valori locali

Katia Crovatto

*Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,
Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste*

Tabella B1. Distribuzione dei risultati ecotossicologici per ciascun punto di campionamento della procedura di determinazione dei valori locali per il FVG (DM 173/2016)

ID_Pto	Classe HQ										
001	Assente	021	Medio	041	Assente	061	Assente	081	Medio	101	Medio
002	Assente	022	Medio	042	Assente	062	Medio	082	Assente	102	Assente
003	Medio	023	Medio	043	Assente	063	Medio	083	Medio	103	Assente
004	Assente	024	Assente	044	Medio	064	Assente	084	Alto	104	Assente
005	Medio	025	Medio	045	Assente	065	Assente	085	Medio	105	Medio
006	Assente	026	Basso	046	Alto	066	Medio	086	Medio	106	Assente
007	Medio	027	Assente	047	Medio	067	Medio	087	Assente	107	Medio
008	Assente	028	Assente	048	Medio	068	Medio	088	Assente	108	Medio
009	Assente	029	Medio	049	Medio	069	Medio	089	Alto	109	Medio
010	Basso	030	Medio	050	Assente	070	Assente	090	Medio	110	Assente
011	Assente	031	Medio	051	Medio	071	Assente	091	Medio	111	Assente
012	Assente	032	Assente	052	Assente	072	Assente	092	Medio	112	Medio
013	Assente	033	Medio	053	Assente	073	Medio	093	Medio	113	Medio
014	Basso	034	Assente	054	Medio	074	Medio	094	Assente	114	Medio
015	Assente	035	Assente	055	Medio	075	Medio	095	Medio	115	Medio
016	Medio	036	Medio	056	Medio	076	Assente	096	Medio	116	Medio
017	Medio	037	Assente	057	Assente	077	Medio	097	Medio	117	Medio
018	Medio	038	Medio	058	Assente	078	Basso	098	Assente	118	Medio
019	Assente	039	Assente	059	Basso	079	Assente	099	Assente	119	Medio
020	Assente	040	Assente	060	Assente	080	Medio	100	Medio	120	Medio

Pto, punto. Colore azzurro: effetti bassi. Colore giallo: effetti medi. Colore rosso: effetti alti

Tabella B2. Livelli Chimici di riferimento locali per la Regione FVG

Parametro	UM	L1 nazionale	L1 locale	Range di riferimento	
				min	max
Arsenico	mg/kg	12	14	2	17
Cromo totale	mg/kg	50	96	6	105
Mercurio	mg/kg	0,3	9,8	<0,04	16,8
Nichel	mg/kg	30	69	4	76
Piombo	mg/kg	30	38	1	48
Zinco	mg/kg	100	116	9	138
Benzo(a)pirene	µg/kg	30	41	<1	70
Benzo(b)fluorantene	µg/kg	40	53	<1	68
Benzo(k)fluorantene	µg/kg	20	27	<1	33

L1locali ottenuti, mediante il calcolo del 90° percentile, sui n. 37 campioni di sedimento aventi pericolo ecotossicologico assente, riportati in Tabella precedente. Nelle ultime due colonne viene riportato il range di riferimento dei dati utilizzati per l'individuazione dei Livelli Chimici di riferimento locali e un confronto con l'L1 nazionale

Tabella B3. Risultati delle analisi chimiche per il parametro mercurio totale (mg/kg) sui 37 campioni di sedimento aventi pericolo ecotossicologico assente riportati in Tabella B1

Analisi chimiche														
Pto_001	Pto_008	Pto_011	Pto_013	Pto_015	Pto_019	Pto_027	Pto_028	Pto_032	Pto_034	Pto_035	Pto_37	Pto_039	Pto_040	
13,1	5,88	0,26	5,74	5,28	0,51	4,99	3,61	0,3	4,33	6,13	13,84	4,56	16,75	
Pto_041	Pto_042	Pto_045	Pto_050	Pto_052	Pto_057	Pto_058	Pto_060	Pto_061	Pto_065	Pto_071	Pto_076	Pto_082	Pto_087	
4,95	0,25	2,6	0,06	2,52	2,78	2,1	0,15	0,09	1,6	1,02	0,24	1,78	0,06	
Pto_088	Pto_094	Pto_098	Pto_099	Pto_102	Pto_103	Pto_104	Pto_110	Pto_111						
0,02	0,89	16,3	5,46	3,59	3,83	0,99	6,62	7,65						

Il calcolo del 90° percentile porta a un risultato pari a 9,83 mg/kg

Tabella B4. Risultati dell'elaborazione del pericolo di bioaccumulo in base all'Appendice 2D del DM 173/2016 per l'individuazione dei Livelli Chimici di riferimento locali per la Regione FVG

ID_punto	Specie	Livello di pericolo	Classe di pericolo
Pto_001	<i>Hediste diversicolor</i>	3,54	Slight
Pto_008	<i>Hediste diversicolor</i>	5,392	Slight
Pto_011	<i>Hediste diversicolor</i>	1,975	Slight
Pto_013	<i>Hediste diversicolor</i>	1,721	Slight
Pto_019	<i>Hediste diversicolor</i>	4,172	Slight
Pto_034	<i>Hediste diversicolor</i>	1,906	Slight
Pto_035	<i>Hediste diversicolor</i>	1,664	Slight
Pto_039	<i>Hediste diversicolor</i>	5,559	Slight
Pto_045	<i>Hediste diversicolor</i>	4,437	Slight
Pto_050	<i>Hediste diversicolor</i>	0	Absent
Pto_057	<i>Hediste diversicolor</i>	1,62	Slight
Pto_058	<i>Hediste diversicolor</i>	1,6	Slight
Pto_065	<i>Hediste diversicolor</i>	1,367	Slight
Pto_071	<i>Hediste diversicolor</i>	1,776	Slight
Pto_082	<i>Hediste diversicolor</i>	4,85	Slight
Pto_099	<i>Hediste diversicolor</i>	1,367	Slight
Pto_103	<i>Hediste diversicolor</i>	1,787	Slight
Pto_104	<i>Hediste diversicolor</i>	10,044	Moderate

*Serie Rapporti ISTISAN
numero di novembre 2022, 2° Suppl.*

*Stampato in proprio
Servizio Comunicazione Scientifica – Istituto Superiore di Sanità*

Roma, novembre 2022