



---

**Venezia2021**

**Programma di ricerca scientifica  
per una laguna “regolata”**

---

**Linea 2.2**

***Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze  
pericolose dal sedimento***

---

**Rapporto Finale**

***Periodo 01/11/2018 - 30/06/2022***

---

**Donata Melaku Canu (OGS)**

*Donata Canu*

---

22/10/2022

---

## EXECUTIVE SUMMARY

### 1. Principali risultati emersi dalla Linea riferiti agli obiettivi iniziali

L'entrata in funzione del sistema MOSE, nell'ottobre 2020, ha aumentato le prospettive di difesa fisica della città di Venezia e della sua laguna, ma pone una serie di interrogativi su come il nuovo stato di laguna a flussi regolati potrà influire sul funzionamento generale del corpo idrico. Nel quadro della Tematica 2 del progetto, la Linea 2.2 ha approfondito in particolare la conoscenza dei processi di interazione acqua-sedimento che regolano la presenza del mercurio (Hg) e le sue dinamiche nella laguna di Venezia. Una possibile conseguenza della regolazione dei flussi è l'aumento dei tempi di ricambio dell'acqua, che può incidere sul bilancio dell'ossigeno disciolto (DO) nella colonna d'acqua e nella trasformazione di specie chimiche all'interno del sedimento. I sedimenti svolgono un ruolo basilare nel consumo del DO e per questo motivo la loro domanda di ossigeno (SOD) è stata studiata in situ - per la prima volta - in 16 siti lagunari. I valori di SOD sono risultati dipendere dalla stagionalità (temperatura) e dalle caratteristiche del sedimento, dove queste ultime riflettono differenti condizioni idrodinamiche e di ricambio idrico. I valori più elevati sono stati sistematicamente misurati nei siti più confinati, dove i sedimenti sono caratterizzati da una maggiore presenza di carbonio organico ed azoto e da granulometrie più fini. In questi siti, non considerando il contributo dei processi che apportano ossigeno alla colonna d'acqua, nei periodi di chiusura del MOSE è stata stimata una diminuzione del DO da valori di saturazione all'ipossia in tempi inferiori alle 48 ore, già a temperature dell'acqua di poco superiori ai 20°C.

Nel medesimo quadro concettuale, è stato investigato il processo di produzione di metilmercurio (MeHg) nel sedimento e del suo rilascio nella colonna d'acqua, che rappresenta un rischio per l'ecosistema lagunare in quanto questa forma neurotossica è rapidamente assimilabile e biomagnificata nella catena trofica. La cinetica di metilazione è stata investigata con l'impiego di microcosmi (sedimenti campionati con l'acqua sovrastante) prelevati in due siti con condizioni idrologiche contrastanti e in due differenti condizioni climatiche (novembre 2019 a 12°C, settembre 2021 a 20°C). Per simulare l'effetto della chiusura del MOSE, i campioni sono stati analizzati al momento del prelievo e dopo un periodo di incubazione di 48 ore in assenza di ossigeno. Nel periodo più caldo i tassi di metilazione sono quasi raddoppiati in entrambi i siti. Contemporaneamente, le concentrazioni di MeHg - così come quelle di elementi redox-sensibili (Fe, Mn) e in traccia (As, Co) - sono aumentate nelle acque sovrastanti. L'aumento delle concentrazioni di MeHg osservato dopo il periodo di incubazione è ascrivibile sia al suo rilascio dal sedimento all'acqua interstiziale, sia ad una più elevata formazione in situ. Nel periodo più freddo, invece, non sono stati osservati aumenti rilevanti.

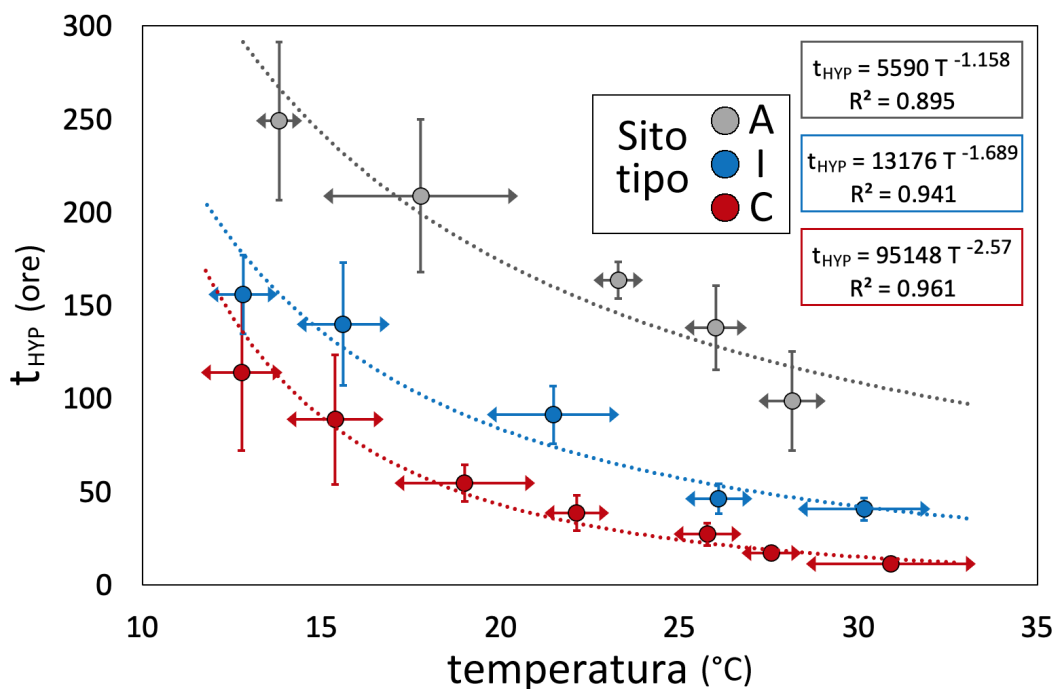
Le attività modellistiche si sono focalizzate sulla comprensione e rappresentazione delle dinamiche del mercurio nella laguna di Venezia a diverse scale spazio-temporali, con particolare attenzione ai processi di scambio tra acque e sedimenti, export verso mare e produzione di metilmercurio, la specie più biodisponibile e bioaccumulabile. Inizialmente, è stato esplorato un orizzonte temporale ampio (circa 200 anni) con modello a box con una risoluzione spaziale relativamente grossolana (10 sottobacini lagunari) derivata dalle proprietà idrodinamiche. Sono stati ricostruiti gli input, la distribuzione e i flussi delle specie del mercurio nelle acque e nei sedimenti lagunari dal periodo preindustriale alla fine del secolo, validando i risultati con dati sperimentali che coprono il periodo 1977-2018. Il lavoro ha anche analizzato gli impatti di alcuni importanti cambiamenti nella struttura ecosistemica (eutrofizzazione e colonizzazione della vongola *T. philippinarum*) e, tramite un'analisi per scenari, della variazione della deposizione atmosferica del Hg in base alle proiezioni delle emissioni globali di Hg. Successivamente, si è posta maggiormente l'attenzione sulla variabilità spazio-temporale ad alta risoluzione, volta ad una caratterizzazione più puntuale delle zone potenzialmente più vulnerabili. Questa attività è stata svolta sviluppando un codice Fortran per le dinamiche del Hg e dei sedimenti che è stato integrato nel modello idrodinamico agli elementi finiti SHYFEM. Il modello accoppiato SHYFEM-Hg è stato utilizzato per simulare le dinamiche del Hg per un anno di riferimento (2005) caratterizzandone la variabilità spazio-temporale e stagionale. Inoltre, è stata esplorata l'evoluzione delle variabili di stato nello scenario di cambiamento climatico RCP8.5, anche considerando le variazioni indotte dal MOSE. Infine, è stato sviluppato un modello di bioaccumulo del Hg e MeHg nella vongola *T. philippinarum*, a partire da un modello bioenergetico già utilizzato per la laguna di Venezia. Il modello è stato accoppiato

off-line al modello SHYFEM-Hg per simulare il bioaccumulo di specie del Hg nelle vongole in tre aree della laguna dove sono localizzate le concessioni per la molluschicoltura.

## 2. Tre risultati concreti divulgabili ai decisori politici/ pubblico generico

### 2.1 Chiusure del MOSE: consumo dell'ossigeno disciolto per effetto del sedimento

Il sedimento determina nell'acqua della laguna un consumo dell'ossigeno disciolto (DO) che aumenta con l'aumentare della temperatura; al contempo, la diminuzione della circolazione idrica riduce l'apporto del DO al sistema. Attualmente le chiusure del MOSE avvengono a basse temperature dell'acqua, tipiche del periodo autunno-invernale. Se le chiusure inizieranno ad avvenire a temperature più elevate, il sedimento eserciterà un ruolo negativo importante sul bilancio del DO, soprattutto nei siti lagunari più confinati (cioè con scarso ricambio idrico, sedimenti più fini e più ricchi di materia organica). In tale tipologia di siti, è stato stimato che già a temperature dell'acqua di poco superiori ai 20°C, la chiusura del MOSE determini una diminuzione del DO da valori di saturazione (9.17 mg L<sup>-1</sup>) all'ipossia (2.80 mg L<sup>-1</sup>) in tempi inferiori alle 48 ore.



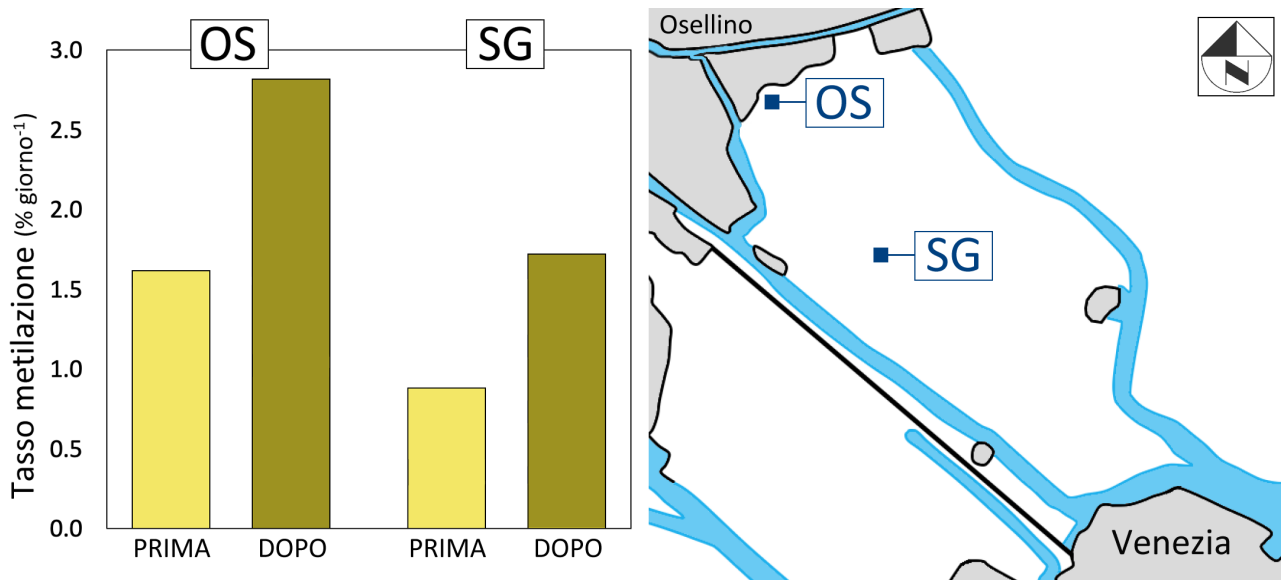
Consumo di ossigeno disciolto nella colonna d'acqua per effetto del sedimento alla chiusura del sistema MOSE, in 3 tipologie di siti lagunari (A = laguna aperta, I = intermedi, C = marginali). Tempo ( $t_{HYP}$ ) stimato per il raggiungimento delle condizioni di ipossia (2.80 mg L<sup>-1</sup>) a partire dalla saturazione (9.17 mg L<sup>-1</sup>). (Leoni et al., 2022<sup>1</sup>).

### 2.2 Produzione e rilascio di metilmercurio (MeHg) dal sedimento

La stagnazione delle acque e l'aumento della temperatura sono fattori che incidono anche sul rilascio dal sedimento all'acqua lagunare del metilmercurio, una specie neurotossica particolarmente pericolosa in quanto rapidamente assimilabile dagli organismi acquatici. Inoltre, questa specie viene biomagnificata nella catena alimentare, cioè tende ad accumularsi con maggiore concentrazione attraverso la catena alimentare,

<sup>1</sup> Leoni S., Dominik J., Cassin D., Manfè G., Tagliapietra D., Aciri F. and Zonta R. (2022). Sediment oxygen demand rate in a flow regulated lagoon (Venice, Italy). *Front. Environ. Sci.* 10:1000665. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1000665>

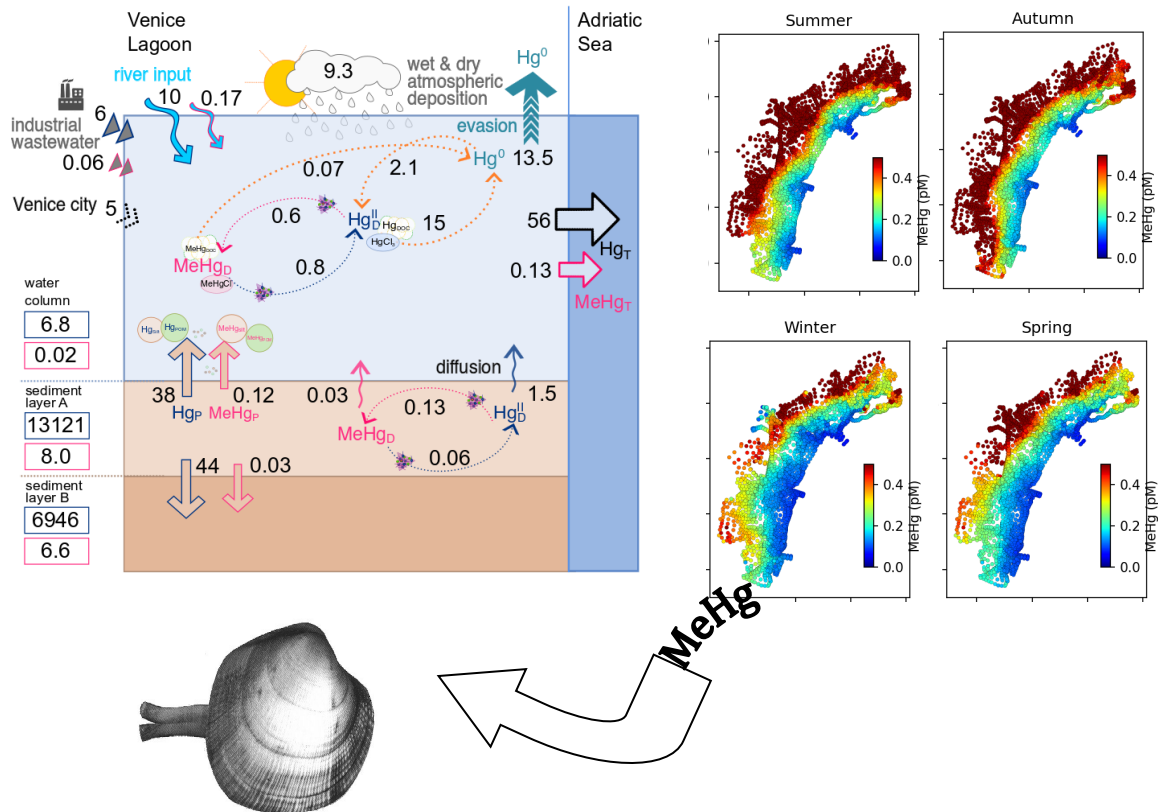
dalle piante, i produttori primari, fino ai livelli superiori, fino all'uomo. Quindi, si concentra in particolare nei tessuti delle specie ittiche delle quali ci nutriamo. In laboratorio, è stata simulata la chiusura del MOSE incubando per 48 ore campioni di sedimento raccolti e mantenuti con l'acqua sovrastante, in due siti di misura. Alla temperatura di 20°C, i tassi di metilazione sono quasi raddoppiati in entrambi i siti. Questo significa che nei mesi caldi dell'anno dal sedimento vengono rilasciate maggiori quantità di MeHg alle acque lagunari. Visto nell'ottica dei cambiamenti climatici, questo risultato fa ipotizzare un maggior rilascio di MeHg, e quindi una sua maggiore disponibilità e accumulo nella rete trofica, in uno scenario di innalzamento delle temperature, come quello del cambiamento climatico.



Sinistra: tassi di metilazione del mercurio misurati nel sedimento superficiale (0-2 cm) nei due siti oggetto dell'indagine, prima e dopo l'incubazione; destra: ubicazione dei due siti nella laguna di Venezia. Sperimentazione di settembre 2021.

### 2.3 Modelli numerici di simulazione del mercurio in laguna

Sono stati sviluppati dei modelli numerici che simulano il trasporto e le trasformazioni del mercurio nella laguna e le concentrazioni delle sue specie, inclusa quella tossica, il metilmercurio, per rappresentare i budget, gli scambi con i sistemi adiacenti (atmosfera, fiumi, Mare Adriatico) e i livelli della contaminazione nei diversi comparti (acqua, sedimento e biota). I modelli sono stati utilizzati per ricostruire la storia della contaminazione, per riprodurre le condizioni attuali e per rappresentare degli scenari diversi di contaminazione, al variare degli input e delle condizioni idrodinamiche e climatiche. Il modello a box, che rappresenta la laguna in dieci sottobacini individuati in base alle caratteristiche idro-morfologiche, è stato utilizzato per effettuare le simulazioni di lungo periodo, ovvero simulazioni che partono dai primi del '900 per arrivare ai nostri giorni, e calcolare il budget di mercurio per i singoli box e per tutta la laguna. Il modello ad alta risoluzione, basato sul modello idrodinamico SHYFEM, rappresenta il dominio della laguna su una griglia a dimensione variabile formata da 4700 nodi, e rappresenta le trasformazioni del mercurio al variare dell'idrodinamica, del trasporto del sedimento e al variare delle condizioni ambientali. Il modello fornisce una rappresentazione della contaminazione ad alta risoluzione. I risultati del modello ad alta risoluzione sono quindi accoppiati offline con un modello di bioaccumulo di *Tapes philippinarum* per rappresentare la potenziale contaminazione nel biota.



Bilancio delle specie del mercurio (kg/y) nella laguna di Venezia per lo stato presente stimato con il modello a box (da Rosati et al., 2020<sup>2</sup>), a sinistra. Distribuzione spaziale del metilmercurio (pmol/l) nelle acque della laguna nelle quattro stagioni simulata con il modello SHYFEM-Hg per il 2005 e trasferimento di MeHg nel biota (a destra).

### 3. Spunti per il futuro

La domanda di ossigeno del sedimento (SOD) dipende dalla temperatura della colonna d'acqua e dalle caratteristiche dei sedimenti. Altri fattori potenzialmente importanti - non investigati nel corso del progetto - sono sia la disponibilità e le caratteristiche della materia organica, sia la struttura e la dinamica delle comunità bentoniche e microbiche (Bowie et al., 1985<sup>3</sup>; Boudreau, 1992<sup>4</sup>; Zakem et al., 2021<sup>5</sup>). La dipendenza della SOD da questi fattori andrebbe pertanto investigata in siti opportuni, utilizzando le camere bentiche

<sup>2</sup> Rosati G., Solidoro C., Canu D. (2020). Mercury dynamics in a changing coastal area over industrial and postindustrial phases: Lessons from the Venice Lagoon. *Sci. Total Environ.* 743, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140586>

<sup>3</sup> Bowie, G. L., Mills, W. B., Porcella, D. B., Campbell, C. L., Pagenkopf, J. R., Rupp, G. L., et al., 1985. Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling. second edition. Athens, GA: United States Environmental Protection Agency. EPA/600/3-85/040.

<sup>4</sup> Boudreau, B. P., 1992. A kinetic model for microbial organic-matter decomposition in marine sediments. *FEMS Microbiol. Lett.* 11 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05789.x>

<sup>5</sup> Zakem, E. J., Cael, B. B., and Levine, N. M., 2021. A unified theory for organic matter accumulation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 118 (6), e2016896118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2016896118>

predisposte, per migliorare la conoscenza sui processi ambientali che incidono sul bilancio dell'ossigeno in laguna e produrre informazioni utili alla modellistica ecologica e delle sostanze contaminanti.

Relativamente al metilmercurio nel sedimento, l'aumento della temperatura e del grado di stagnazione dell'acqua determinano un aumento della sua produzione dal sedimento. L'effettivo impatto che ne può conseguire sull'intera catena alimentare deve ancora essere valutato; questo tema necessita di un approfondimento, considerando gli attuali livelli di contaminazione delle specie ittiche lagunari rispetto alle raccomandazioni dell'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità, 500 ng/g).

Il modello del mercurio ad alta risoluzione è stato implementato in SHYFEM, fornendo quindi nuovi ambiti di applicazione per il sistema modellistico aperto SHYFEM nell'ambito della contaminazione chimica del mare e delle lagune. Il modello rappresenta il ciclo del mercurio rappresentando i principali processi di trasporto e trasformazione. Questi, opportunamente riparametrizzati, possono essere utilizzati per rappresentare la dinamica di altre classi di inquinanti. Lo strumento, quindi, si presta ad essere ulteriormente sviluppato per ampliare le classi di contaminanti modellati a supporto della comprensione dello stato di qualità della Laguna di Venezia anche di altri siti marini e costieri.

È stato inoltre implementato un modello di bioaccumulo per *Ruditapes philippinarum*, basato sul modello di crescita specifico per la laguna di Venezia ed utilizzando parametri di letteratura per i processi di bioaccumulo. Opportunamente calibrato su dati sperimentali di bioaccumulo, specifici per la Laguna, il modello potrà essere utilizzato come strumento gestionale.

## DESCRIZIONE ESTESA

### 4. Descrizione delle attività

#### Domanda di ossigeno del sedimento (SOD)

Sono stati progettati, realizzati e testati in campo due prototipi di camera bentica; il prototipo risultato migliore è stato testato anche in laboratorio, soprattutto per verificare l'assenza di fenomeni di risospensione del sedimento per effetto della circolazione forzata dell'acqua all'interno della camera. Infine, la camera bentica è stata costruita in una serie di 4.

Le misure della SOD sono state eseguite nei 16 siti lagunari individuati per l'indagine, distribuiti in 4 aree (Pili, Sacca Sessola, Campalto, San Giuliano). Il dataset di riferimento è costituito da 141 misure effettuate nell'anno 2021, in un intervallo di temperatura 11.6 - 33.2 °C e di  $SOD_T$  (misura diretta del SOD rate, senza correzione per la temperatura) 0.63 - 24.0  $g[O_2]m^{-2} d^{-1}$ .

Piccole carote di sedimento sono state prelevate nei 16 siti lagunari per la caratterizzazione della matrice. Lo strato superficiale del sedimento (0-2 cm) è stato trattato e quindi sottoposto ad analisi per la determinazione della distribuzione dimensionale, della porosità e delle concentrazioni di azoto totale e di carbonio organico e inorganico;

L'insieme dei dati acquisiti nei 16 siti lagunari oggetto della misura della SOD è stato elaborato ed interpretato, utilizzando anche serie temporali dei valori di marea, di temperatura e di ossigeno disciolto acquisiti dalle reti di monitoraggio delle acque, del Comune di Venezia e del Provveditorato. I principali risultati sono stati pubblicati: Leoni et al., 2022<sup>1</sup>.

#### Produzione e rilascio di metilmercurio (MeHg) dal sedimento

Sono state effettuate due sperimentazioni - in campo e in laboratorio - in collaborazione con l'Université de Genève (Svizzera), l'Institut de Ciencias del Mar (Barcellona, Spagna) e l'Université de Reims (Francia).

Nel novembre 2019 e nel settembre 2021, i due siti di misura individuati per l'indagine sono stati allestiti con strumentazione autoregistrante (livello idrico, parametri chimico-fisici nella colonna d'acqua) e camere bentiche. In ciascun sito, con operatori subacquei, sono stati prelevati campioni di sedimento con l'acqua sovrastante (microcosmi) all'interno di liner in Plexiglas.

Tre campioni sono stati trattati nello stato di prelievo, altri tre sono stati trattati dopo un periodo di incubazione di 48 ore, in atmosfera di azoto alla temperatura dell'acqua al momento del prelievo. Le analisi hanno riguardato: l'acqua sovrastante non filtrata (mercurio totale (THg) e MeHg) e previa filtrazione (THg, MeHg, caratterizzazione della materia organica, elementi in traccia: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn); l'acqua interstiziale previa filtrazione (distribuzione dimensionale, caratterizzazione della materia organica (OM), elementi in traccia, mercurio totale (THg) e metilmercurio (MeHg); il sedimento (THg, MeHg, caratterizzazione della OM, elementi in traccia); l'acqua prelevata all'interno delle camere bentiche alla fine della sperimentazione (THg, MeHg, elementi in traccia). Infine è stata effettuata l'estrazione e la determinazione quantitativa e qualitativa del DNA nel sedimento.

L'insieme dei dati acquisiti con le due sperimentazioni (novembre 2019, settembre 2021) sul rilascio di MeHg dai sedimenti sono stati elaborati e interpretati, in particolare determinando i rate di metilazione (Km) e demetilazione (Kd) del mercurio. Un primo manoscritto è in preparazione per la sottomissione ad una rivista scientifica internazionale.

Sono stati svolti alcuni test in laboratorio con microelettrodi in microcosmi appositamente prelevati per la determinazione indiretta della SOD e per la misura dei parametri chimico-fisici al diminuire dell'ossigeno disciolto in acqua.

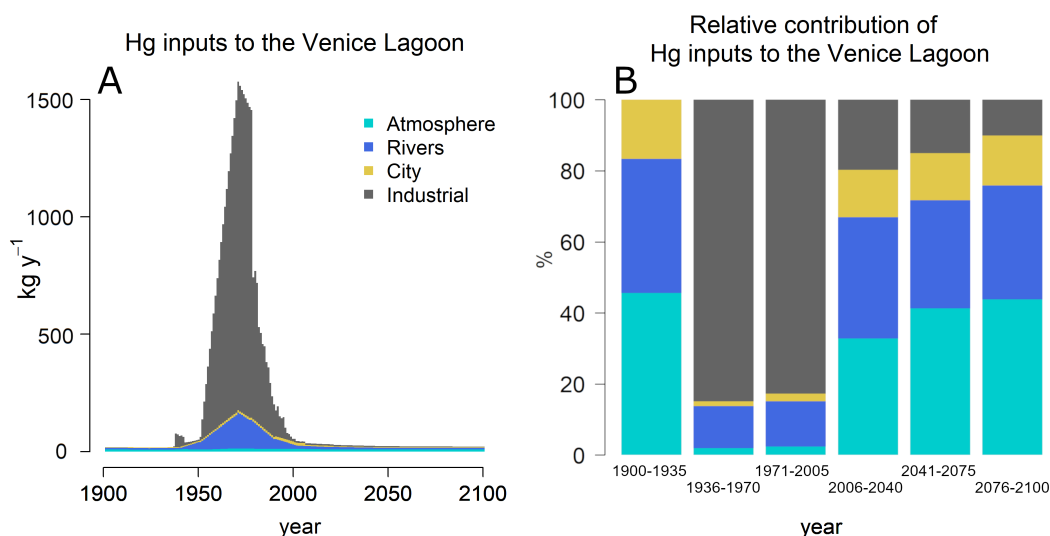
Nei due siti oggetto della sperimentazione sul rilascio di MeHg dai sedimenti, sono state prelevate carote di sedimento, utilizzando un carotiere in acciaio e liner in Plexiglas. Dopo un'indagine CT-scan, le carote sono state campionate e i campioni sottoposti all'analisi delle concentrazioni di metalli pesanti (Al, As, Cd, Cr, Cu,

Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), del C, dell'N e della distribuzione dimensionale. Elaborazione e interpretazione dei dati sono state effettuate nell'ambito della Linea 1.2.

### Modello integrato del mercurio

L'attività modellistica è stata dedicata a una fase di sviluppo, implementazione e test dei codici, ad una fase di raccolta delle informazioni, all'elaborazione dei test con il modello a box, all'esplorazione delle dinamiche di lungo termine, alla calibrazione del modello accoppiato SHYFEM-Hg, e del modulo offline di bioaccumulo, all'analisi dei risultati, inclusa l'analisi per scenari.

Sono stati raccolti i dati pregressi di bibliografia e letteratura grigia. I dati sono stati raccolti ed armonizzati in un dataset non sinottico di variabili di interesse per il ciclo del Hg che coprono il periodo 1977-2018 [D2.5.2]; Sono stati ricostruiti i carichi di Hg da fiumi, atmosfera, scarichi industriali e urbani dal 1900 al 2100, e la loro variazione temporale (Figura successiva) [D2.5.1];



Variazione temporale dei carichi di Hg alla laguna dal 1900 al 2100 utilizzata per forzare il modello a box. La serie è stata ricostruita in base alle variazioni della produttività industriale (t/y) e dell'efficienza ambientale dei processi considerati (fattori di emissione, g(Hg)/t). Il pannello (A) mostra i carichi in kg/y, il pannello (B) l'importanza relativa di ogni sorgente considerata. Da Rosati et al., 2020<sup>2</sup>.

Con il modello a box, che suddivide la Laguna in 10 sottobacini idrografici, è stata prodotta una simulazione di lungo periodo forzata con i carichi stimati che, partendo da una condizione preindustriale di basse concentrazioni di Hg nel sedimento, riproduce l'accumulo di Hg dovuto ai forti carichi industriali degli anni '60-'70 e le dinamiche della successiva fase post-industriale [D2.5.1, M2.2.5.2]; Nella simulazione di lungo periodo sono stati quindi inclusi dei processi aggiuntivi, per rappresentare determinate condizioni ecologiche della laguna, quali i processi di eutrofizzazione e (1980-1990) e la pesca incontrollata delle vongole che ha determinato forte risospensione del sedimento (1990-2000) [D2.5.1]; La simulazione di lungo periodo è stata validata con dati di Hg e MeHg nelle acque e nei sedimenti della laguna [D2.5.1]; I risultati sono stati pubblicati in Rosati et al., 2020<sup>2</sup>.

È stato inoltre sviluppato un codice numerico Fortran in 0D per rappresentare il ciclo del Hg e la dinamica dei sedimenti [D2.5.1]. Il codice è stato accoppiato nel modello idrodinamico ad alta risoluzione SHYFEM ed è stato implementato sulla Laguna di Venezia applicando una griglia a risoluzione variabile con 4700 nodi.

È stato acquisito un setup idrodinamico per l'anno 2005 per il modello SHYFEM dalla Linea 1.3 e sono state inserite le informazioni specifiche relative al ciclo del mercurio, quali le condizioni al contorno, carichi e condizioni iniziali per Hg e sedimenti in base ai risultati dell'analisi della letteratura e, dei dati pregressi e di alcuni dati prodotti nella Linea.



Attraverso il confronto con i dati sperimentali e con quelle prodotte dal modello morfologico sviluppato nella Linea 1.3, sono state effettuate diverse simulazioni di calibrazione del modello accoppiato SHYFEM-Hg [D2.5.2], ed è stata sviluppata una subroutine per l'inizializzazione spazialmente variabile delle concentrazioni di Hg nei sedimenti [VI RTS]. Nello specifico, le concentrazioni di solidi organici e inorganici in sospensione predette dal modello SHYFEM-Hg sono state confrontate con e le osservazioni dei monitoraggi 2005 del progetto MELA [D2.5.2, D2.5.3], e con le concentrazioni di solidi totali in sospensione (condivise dalla Linea 1.3) durante un evento di Bora nel Novembre 2005 [D2.5.2, D2.5.3].

Attraverso il confronto tra le concentrazioni di Hg e MeHg predette dal modello e le osservazioni disponibili in letteratura [D2.5.3] è stato possibile effettuare una analisi critica degli andamenti stagionali e della variabilità spazio-temporale ad alta risoluzione delle variabili di stato del modello SHYFEM-Hg [D2.5.5]. Sono state inoltre prodotte delle simulazioni di test variando il valore della costante di metilazione nel sedimento in accordo a quello misurato sperimentalmente nella Linea 2.2, (circa 10 volte inferiore al valore iniziale).

Infine il modello SHYFEM-Hg è stato utilizzato per produrre delle simulazioni di scenario di cambiamento climatico e di laguna regolata, RCP8.5, per metà (2050) e fine secolo (2090) [D2.5.4, D2.5.4].

È stato inoltre accoppiato offline ai risultati del modello SHYFEM-Hg un modello di bioaccumulo di Hg e MeHg per *Tapes philippinarum* (Solidoro et al., 2000<sup>6</sup>, 2003<sup>7</sup>; Canu et al., 2010<sup>8</sup>, 2011<sup>9</sup>) che è stato applicato su diversi siti tra quelli individuati come aree produttive in concessione [D2.2.5.5].

## 5. Risultati per attività

### Domanda di ossigeno del sedimento (SOD)

È stata progettata, costruita, testata e prodotta in serie di quattro una camera bentica per la misura della SOD nei sedimenti della laguna. I 16 siti lagunari oggetto della misura sono suddivisi in 4 aree (4 siti per area: CA Campalto, SG San Giuliano, PI Pili, SS Sacca Sessola). Le aree CA, SG e PL sono più prossime all'interfaccia laguna-terraferma, con tempi di ricambio delle acque più elevati (Cucco e Umgiesser, 2006<sup>10</sup>; Ferrarin et al., 2013<sup>11</sup>), minore salinità (Guerzoni e Tagliapietra, 2006<sup>12</sup>) e sedimenti più fini (Zonta et al., 2018<sup>13</sup>) rispetto

---

<sup>6</sup> Solidoro, C., Pastres, R., Melaku Canu, D., Pellizzato, M., Rossi, R., 2000. Modelling the growth of *Tapes philippinarum* in Northern Adriatic lagoons. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 199, 137–148. <https://doi.org/10.3354/meps199137>

<sup>7</sup> Solidoro, C., Canu, D.M., Rossi, R., 2003. Ecological and economic considerations on fishing and rearing of *Tapes philippinarum* in the lagoon of Venice 170, 303–318. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(03\)00235-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(03)00235-7)

<sup>8</sup> Canu, D.M., Solidoro, C., Cossarini, G., Giorgi, F., 2010. Effect of global change on bivalve rearing activity and the need for adaptive management. *Clim. Res.* 42, 13–26. <https://doi.org/10.3354/cr00859>

<sup>9</sup> Canu, D.M., Campostrini, P., Riva, S.D., Pastres, R., Pizzo, L., Rossetto, L., Solidoro, C., 2011. Addressing Sustainability of Clam Farming in the Venice Lagoon 16.

<sup>10</sup> Cucco, A., and Umgiesser, G., 2006. Modeling the Venice lagoon residence time. *Ecol. Modell.* 193, 34–51. [doi:10.1016/j.ecolmodel.2005.07.043](https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.07.043)

<sup>11</sup> Ferrarin, C., Ghezzi, M., Umgiesser, G., Tagliapietra, D., Camatti, E., Zaggia, L., et al., 2013. Assessing hydrological effects of human interventions on coastal systems: Numerical applications to the Venice lagoon. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17, 1733–1748. [doi:10.5194/hess-17-1733-2013](https://doi.org/10.5194/hess-17-1733-2013)

<sup>12</sup> Guerzoni, S., and Tagliapietra, D., 2006. *Atlante della laguna - Venezia tra terra e mare*. Venezia (Italy): Ed. Marsilio, 42–43. ISBN88-317-8764-0.

<sup>13</sup> Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Bellucci, L.G., Pini, R., Dominik, J., 2018. Sediment texture and metal contamination in the Venice Lagoon (Italy): A snapshot before the installation of the MOSE system. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 205, 131–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.007>

all'area SS, che appartiene alla laguna centrale. Il sedimento superficiale dei 16 siti è stato caratterizzato attraverso le analisi della distribuzione dimensionale, della porosità e delle concentrazioni di carbonio organico (OC), inorganico (IC) e dell'azoto totale (TN).

Il dataset di riferimento della misura della SOD è stato prodotto nel periodo marzo - novembre 2021 ed è costituito da 141 misurazioni di SOD nei 16 siti, nell'intervallo di temperatura dell'acqua da 11.7 a 33.3°C. L'intervallo di variazione della SOD misurata ( $SOD_T$ ) è risultato da 0,63 a 24,00  $g\ m^{-2}\ d^{-1}$  mentre quello riferito alla temperatura di 20°C ( $SOD_{20}$ ) è risultato da 0,87 a 14,48  $g\ m^{-2}\ d^{-1}$ . Valori più elevati della SOD sono stati registrati nei mesi caldi in tutti i siti, a causa dell'aumento del tasso di processi di consumo dell'ossigeno. La relazione fra la distribuzione dei valori di  $SOD_{20}$  e le caratteristiche del sedimento è stata messa in luce attraverso analisi in cluster e di correlazione ed ha permesso di discriminare tre tipologie di siti (A = laguna aperta, I = intermedi, C = confinati) fornendo una relazione fra le condizioni idrodinamiche e di ricambio idrico del sito e la "sete" di ossigeno del sedimento. Per valutare l'effetto delle chiusure del MOSE sulla concentrazione di ossigeno disciolto nella colonna d'acqua dovuto al consumo operato dal sedimento, i dati di  $SOD_T$  sono stati elaborati in un quadro semplificato dei processi in atto, riassunto nei seguenti punti: 1) la colonna d'acqua è stazionaria (nessuna corrente indotta dalla marea o dal vento) e non si verifica la risospensione dei sedimenti; 2) il livello dell'acqua in tutti i siti è quello corrispondente a un livello di 90 cm alla stazione di riferimento di Punta Salute; 3) la concentrazione iniziale di ossigeno nella colonna d'acqua è pari a 9,17  $mg\ L^{-1}$ , ovvero il valore della concentrazione di saturazione a 20°C; 4) non vi è né produzione né consumo di ossigeno per aerazione e processi nella colonna d'acqua; 5) la colonna d'acqua è completamente mescolata e non vi è in particolare la formazione di un *diffusive boundary layer* (DBL) all'interfaccia sedimento. È stato quindi calcolato, per ciascuna delle tre tipologie di siti, il tempo ( $t_{HYP}$ ) impiegato per raggiungere il valore di soglia dell'ipossia (2.80  $mg\ L^{-1}$ ) nell'intera colonna d'acqua a partire dalle condizioni di saturazione (9.17  $mg\ L^{-1}$ ), dovuto al solo consumo del sedimento (Figura 1). Mentre nei siti di tipo A il raggiungimento dell'ipossia necessita di qualche giorno anche alle temperature dell'acqua più elevate (circa 5 giorni con  $T=30^\circ C$ ), nei siti di tipo C il tempo scende al di sotto dei 2 giorni già a temperature attorno ai 20°C. Nel caso limite di temperature attorno ai 30°C, il tempo per il raggiungimento dell'ipossia in questi siti è di circa 12 ore.

#### Produzione e rilascio di metilmercurio (MeHg) dal sedimento

Per misurare la produzione di MeHg nel sedimento e il suo rilascio alla colonna d'acqua sono state effettuate due sperimentazioni in campo e in laboratorio, in condizioni stagionali differenti. La prima sperimentazione è stata effettuata nel mese di novembre 2019 (temperatura dell'acqua = 12°C) e la seconda nel mese di settembre 2021 ( $T=20^\circ C$ ). Sono stati presi in considerazione due siti, con differenti caratteristiche idrologiche. Il primo sito, denominato "Osellino - OS" è prossimo all'interfaccia laguna-terraferma, mentre il secondo (denominato "San Giuliano - SG") è ad una distanza di circa 1.5 km dal primo e appartiene alla laguna più aperta. Nei due siti, la concentrazione di Hg totale (THg) nel sedimento è quella che si riscontra comunemente nella laguna nord (fra 0.8 e 1  $mg/kg$ ). Le sperimentazioni sono state basate sul prelievo e l'analisi di microcosmi (campioni di sedimento e acqua sovrastante), raccolti da operatori subacquei. Una parte dei campioni è stata analizzata nello stato di prelievo ("freschi"), una parte dopo un'incubazione di 48 ore alla temperatura dell'acqua al momento del prelievo e al buio, in atmosfera di azoto ("incubati"). In questo modo è stato simulato l'effetto della chiusura del MOSE sull'interazione acqua-sedimento. Le analisi hanno riguardato l'acqua sovrastante, l'acqua interstiziale e il sedimento, nello strato superficiale (0-2 cm) e in quello sub-superficiale (2-4 cm).

Nella sperimentazione di novembre 2019 non sono stati osservati rilevanti cambiamenti del Hg dopo il periodo di incubazione, come era da attendersi per le concentrazioni di ossigeno disciolto (DO) nella colonna d'acqua e soprattutto per la limitata attività batterica che si verifica alle temperature più basse. Con la sperimentazione di settembre 2021, la maggior temperatura ha invece permesso di osservare importanti variazioni fra campioni freschi e incubati. Innanzitutto è stato misurato un notevole aumento delle

concentrazioni di Fe, Mn e As, e - in misura minore - Co nell'acqua sovrastante. Inoltre un rilascio di materia organica disciolta (DOM) dai sedimenti alle acque interstiziali, con un arricchimento della DOM più labile/disponibile (sostanze umiche fresche ma anche sostanze proteiche). Per effetto dell'incubazione, l'acqua sovrastante diviene rapidamente ipossica ( $DO < 2.8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e quindi anossica ( $DO < 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e processi di metilazione nel sedimento si intensificano notevolmente. Il rate di metilazione è aumentato in entrambi i siti, da 1.6 a 2.8 % of THg giorno<sup>-1</sup> in OS e da 0.9 a 1.7% THg giorno<sup>-1</sup> in SG (Figura 2).

Sono state quindi confermate le preoccupazioni circa un potenziale effetto della chiusura della laguna sulla dinamica del MeHg, all'origine di questo studio, soprattutto all'aumentare della temperatura dell'acqua in corrispondenza della chiusura del MOSE. Scenari futuri che prevedono temperature più elevate e una diminuzione della concentrazione di ossigeno nelle aree costiere potrebbero portare ad un peggioramento del quadro acquisito.

#### Modello integrato del mercurio

L'analisi dell'evoluzione di lungo termine delle concentrazioni, dei flussi e degli stock di Hg e MeHg ha evidenziato il forte impatto dei cambiamenti ambientali indotti dalle attività antropiche. Da un lato l'eutrofizzazione ha causato un incremento del flusso di deposizione del Hg al fondo, dall'altro, il successivo aumento della risospensione ha invertito le dinamiche favorendo un flusso netto di Hg dal sedimento alle acque della laguna. La rimobilizzazione del Hg dal sedimento alle acque durante gli anni '90 ha causato anche una re-distribuzione del Hg dalle aree centrali, più contaminate, alle aree sud e nord, meno contaminate, fenomeno che risulta essere coerente con le più recenti osservazioni in campo (Bernardello et al., 2006<sup>14</sup>; Masiol et al., 2014<sup>15</sup>; Molinaroli et al., 2013<sup>16</sup>; Zonta et al., 2018<sup>17</sup>). Secondo il budget stimato per lo stato presente (Figura 3a) i sedimenti sono una fonte netta di Hg e MeHg per le acque della laguna, poiché nelle zone dove si sono accumulate alte concentrazioni di Hg la risospensione - seppur moderata - determina un flusso di Hg verso le acque, mentre il nuovo particolato che entra in laguna veicolato dai fiumi e dalle maree è meno arricchito in Hg rispetto al sedimento, causando una "diluzione" delle concentrazioni nello strato superficiale quando si deposita. Queste dinamiche determinano anche un export netto dalla laguna verso il mar Adriatico (Figura 3a), che presenta concentrazioni più basse di Hg nelle acque (Kotnik et al., 2015<sup>18</sup>). Il budget suggerisce anche un lento decremento delle concentrazioni e degli stock ambientali guidato da una leggera prevalenza degli output (export verso il mare ed evasione atmosferica) rispetto agli input (fiumi, deposizione atmosferica, carichi industriali e urbani).

Le concentrazioni medie di Hg e MeHg nelle acque della laguna predette dal modello SHYFEM-Hg per il 2005 sono coerenti con i risultati ottenuti con il modello a box e con le osservazioni di campo. Nel modello SHYFEM-Hg, che permette di esplorare più dettagliatamente la variabilità spaziale, le concentrazioni sono di circa 60

---

<sup>14</sup> Bernardello, M., Secco, T., Pellizzato, F., Chinellato, M., Sfriso, A., Pavoni, B., 2006. The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals. *Chemosphere* 64, 1334–1345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.033>

<sup>15</sup> Masiol, M., Facca, C., Visin, F., Sfriso, A., Pavoni, B., 2014. Interannual heavy element and nutrient concentration trends in the top sediments of Venice Lagoon (Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 89, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.036>

<sup>16</sup> Molinaroli, E., Sarretta, A., de Souza Guimarães, Jorge A. Botter, M., Cassin, D., Guerzoni, S., 2013. Relationship of Morpho-Sedimentological Variations to the Fate of Hg-and Zn-Polluted Sediments in the Contaminated Site of Porto Marghera, Lagoon of. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 4, 37–49. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.44A006>

<sup>17</sup> Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Bellucci, L.G., Pini, R., Dominik, J., 2018. Sediment texture and metal contamination in the Venice Lagoon (Italy): A snapshot before the installation of the MOSE system. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 205, 131–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.007>

<sup>18</sup> Kotnik, J., Horvat, M., Ogrinc, N., Fajon, V., Žagar, D., Cossa, D., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2015. Mercury speciation in the Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.037>

pM (12 ng/l) nelle zone più interne della laguna e circa 15 pM (3 ng/l) nelle zone in prossimità delle bocche di porto con maggior ricambio idrico. Le concentrazioni medie di MeHg invece vanno da circa 0.5 pM (0.1 ng/l) nelle zone interne a <0.07 pM (<0.015 ng/l) alle bocche di porto. La distribuzione del Hg nelle acque della laguna è fortemente influenzata da quella del silt e della sostanza organica refrattaria, che a loro volta sono controllati dallo sforzo di taglio al fondo indotto dalle correnti e dalle onde. Le dinamiche del MeHg sono invece meno influenzate dai sedimenti e maggiormente dagli apporti fluviali. Di conseguenza, nelle zone più confinate della laguna le concentrazioni di MeHg tendono a rimanere relativamente elevate anche in assenza di risospensione. Un confronto degli andamenti stagionali di Hg con i dati di campo raccolti nel periodo 2001-2003 (Bloom et al., 2004<sup>19</sup>) mostra che nei dati sperimentali è presente un aumento estivo delle concentrazioni di Hg che non viene riprodotto dal modello.

Questa discrepanza è probabilmente dovuta al fatto che l'aumento delle concentrazioni è causato da un aumento della risospensione dovuto alle attività antropiche (maggiore attività di navigazione), come anche ipotizzato da Bloom et al., (2004), che non è simulata dal modello. Per il MeHg vi è un migliore accordo tra l'andamento stagionale del modello e dei dati: in entrambi i casi si osserva un aumento delle concentrazioni estive, che diversamente del Hg inorganico, dipende per lo più da processi batterici. Infatti, come evidenziato anche da Bloom et al. (2004<sup>19</sup>), l'aumento relativo delle concentrazioni è molto più marcato per il MeHg che per il Hg inorganico. Le concentrazioni modellizzate di MeHg risultano leggermente sottostimate rispetto alle osservazioni estive e tendono a sovrastimare le concentrazioni durante i mesi autunnali. Nella simulazione test con la costante di metilazione ridotta di un ordine di grandezza le concentrazioni di MeHg nelle acque diminuiscono in media dell'8%, con riduzioni più marcate (fino al 20%) nei mesi autunnali e invernali.

Per gli scenari futuri, il modello prevede un significativo decremento delle concentrazioni di Hg inorganico (-69% nel 2050 e -79% a fine secolo), dovuta all'attenuarsi dello stress al fondo che regola la risospensione dei sedimenti. Mentre la variazione relativa delle concentrazioni di MeHg è minore (-21% per il 2050 e al -9% per il 2100), poiché l'incremento della temperatura delle acque determina un aumento della produzione di MeHg nelle acque e nei sedimenti. Le chiusure del MOSE determinano una variazione spaziale delle distribuzioni di Hg e MeHg rispetto allo scenario senza chiusure, legata al ridotto scambio con il mare e alle variazioni dell'idrodinamica nella laguna. Considerando i valori medi annui, si riscontrano minime differenze tra lo scenario di laguna regolata (a fine secolo -0.4% per Hg e -3.3% per il MeHg) rispetto alle simulazioni senza chiusure MOSE.

Le simulazioni preliminari con il modello per il bioaccumulo del Hg in *T. philippinarum* hanno dato risultati comparabili con le concentrazioni riportate in letteratura per le lagune di Venezia e Grado (Dominik et al., 2014<sup>20</sup>; Giani et al., 2012<sup>21</sup>).

---

<sup>19</sup> Bloom, N. S., L. M. Moretto, and P. Ugo. 2004. A comparison of the speciation and fate of mercury in two contaminated coastal marine ecosystems: The Venice Lagoon (Italy) and Lavaca Bay (Texas). *Limnol. Oceanogr.* **49**: 367–375. doi:10.4319/lo.2004.49.2.0367

<sup>20</sup> Dominik, J., Tagliapietra, D., Bravo, A.G., Sigovini, M., Spangenberg, J.E., Amoroux, D., Zonta, R., 2014. Mercury in the food chain of the Lagoon of Venice, Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, **88**, 1-2, 194-206. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.005>

<sup>21</sup> Giani, M., Rampazzo, F., Berto, D., Maggi, C., Mao, A., Horvat, M., Emili, A., & Covelli, S. (2012). Bioaccumulation of mercury in reared and wild *Ruditapes philippinarum* of a Mediterranean lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **113**, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.05.031>

## 6. Obiettivi prefissati e raggiunti

Gli obiettivi della Linea 2.2 sono stati pienamente raggiunti, attraverso attività di campo, analisi di laboratorio e integrando strumenti modellistici che rappresentano i processi relativi alla dinamica del mercurio su diverse scale spazio-temporali. L'insieme dei dati, risultati e strumenti modellistici sono a supporto del raggiungimento degli Obiettivi Prioritari (OP) del Programma di ricerca Venezia2021.

Un primo obiettivo della Linea è stata la misura della domanda di ossigeno del sedimento (SOD, *sediment oxygen demand*), per produrre una mappa tempo-referenziata di valori stagionali in aree lagunari con caratteristiche deposizionali positive o nulle. Un'importante attività propedeutica alla misura è stata la costruzione e la sperimentazione in campo e in laboratorio di una tipologia di camera benthica adatta alle caratteristiche del sedimento lagunare. La sperimentazione ha evidenziato la necessità di misurazione della SOD su base mensile. L'indagine ha prodotto un dataset costituito da 141 misurazioni della SOD nel periodo marzo - novembre 2021, corredato da determinazioni analitiche delle principali caratteristiche di interesse della matrice sedimento (TN, IC, OC, distribuzione dimensionale, porosità) in 16 siti lagunari distribuiti su 4 aree. La distribuzione spazio-temporale dei valori di SOD è stata messa in relazione con le caratteristiche del sedimento, evidenziando in questo modo la connessione fra condizioni idrodinamiche e di ricambio idrico e la "sete" di ossigeno del sedimento. Inoltre, in un quadro semplificato dei processi in atto, è stata stimata l'incidenza del solo sedimento sulla concentrazione di ossigeno disciolto nella colonna d'acqua in corrispondenza dei periodi di chiusura del MOSE, per differenti intervalli di temperatura. I risultati dell'indagine sono stati pubblicati su una rivista internazionale (Leoni et al., 2022<sup>1</sup>). La misurazione della SOD effettuata per la prima volta nella laguna di Venezia ricade nell'indirizzo di progetto di fornire conoscenze integrate ed aggiornate utili per la gestione sostenibile dell'ecosistema (OP 1 - Quadro conoscitivo). Inoltre, fornisce una base conoscitiva sui processi che portano al verificarsi di crisi anossiche nello specchio lagunare (OP3 - Strumenti di Gestione).

Nello stesso quadro di indirizzo progettuale, è stato studiato il rilascio di metilmercurio (MeHg) dal sedimento alle acque lagunari. La stessa tipologia di siti nei quali il sedimento esercita un ruolo più effettivo sull'impovertimento della concentrazione di ossigeno nella colonna d'acqua, è quella in cui era attesa una maggiore incidenza dei processi di metilazione. L'obiettivo della ricerca era quello di studiare il rilascio di MeHg (e di altri contaminanti) attraverso sperimentazioni in siti test, anche in conseguenza di periodi di soppressione dello scambio idrico, in zone a deposizione nulla o positiva, con il supporto di simulazioni di laboratorio. I risultati dello studio evidenziano un aumento della produzione di MeHg e del suo rilascio dal sedimento a causa della stagnazione delle acque e della conseguente diminuzione della disponibilità di ossigeno. Lo studio sulla produzione di MeHg nel sedimento ricade nell'OP 1, specificamente per quanto attiene le tematiche finora poco o nulla investigate della contaminazione del sedimento lagunare.

Entrambe le indagini sopra descritte forniscono input alla modellistica ecologica e allo studio delle dinamiche dei contaminanti (OP 2 - Modelli matematici). Inoltre, hanno prodotto dati di riferimento riguardo processi dell'interazione acqua-sedimento che possono essere amplificati dagli eventi di chiusura del sistema MOSE e dell'aumento della temperatura dell'acqua causata dai cambiamenti climatici.

Il terzo, più articolato, obiettivo della Linea riguardava lo sviluppo di un modello integrato del mercurio come strumento conoscitivo di sintesi, e per l'elaborazione di analisi per scenari.

In particolare, l'attività modellistica ha consentito di raggiungere tre obiettivi conoscitivi rilevanti, quali:

- 1) analisi di lungo periodo, grazie alla rappresentazione della dinamica del mercurio nella laguna di Venezia in un orizzonte temporale ampio (circa 200 anni), e alla quantificazione dei flussi benthici, dell'export verso mare, della biodisponibilità;
- 2) analisi di scenario, prendendo in considerazione le variazioni all'idrodinamismo lagunare relative ai cambiamenti climatici e alla regolazione degli scambi alle bocche, alle dinamiche sedimentarie e alle variazioni nel tempo dei carichi di Hg alla laguna;

3) indagini sui processi trofici e il rilascio degli inquinanti dal sedimento alla colonna d'acqua e al biota nelle diverse condizioni.

L'orizzonte temporale ampio è stato esplorato con un modello a box a bassa risoluzione spaziale, con il quale sono state analizzate le variazioni di flussi di specie del mercurio al variare dei carichi e delle condizioni ambientali, incluso lo stato trofico delle acque. Parallelamente, è stato sviluppato un modello accoppiato agli elementi finiti che è stato usato per condurre simulazioni annuali dello stato presente e degli scenari futuri a più elevata risoluzione spaziale. Questo strumento ha permesso di simulare con maggiore accuratezza le variazioni dell'idrodinamismo lagunare e delle dinamiche sedimentarie, restituendo informazioni più dettagliate sulle distribuzioni e sulle possibili variazioni delle specie del Hg in laguna. Infine, l'applicazione del modello di bioaccumulo, sebbene richieda ulteriori calibrazioni di parametri, anche su base sperimentale, ha consentito di evidenziare le potenzialità ai fini gestionali di questi strumenti.

In sintesi, la Linea 2.2 contribuisce al raggiungimento degli obiettivi prioritari del programma di ricerca Venezia 2021, arricchendo le conoscenze in merito ai processi che caratterizzano la funzionalità e la variabilità spazio-temporale dei sedimenti in relazione alla domanda di ossigeno e al rilascio di metilmercurio. Il modello matematico sviluppato ha permesso di ricostruire le dinamiche passate dei processi di trasformazione del mercurio e di elaborare scenari. L'insieme delle informazioni e degli strumenti sviluppati arricchiscono il quadro conoscitivo in relazione ai potenziali impatti sulla colonna d'acqua e sugli organismi, anche in considerazione degli scenari di cambiamento climatico contribuendo alla Visione strategica generale (OP 5) ed integrata del sistema lagunare.