

Luigi Guzzi, Walter Martinotti
CESI - Diagnostica Ambientale
Milano

Nicola Cardellicchio
CNR - Istituto Ambiente Marino Costiero
Taranto
n.cardellicchio@iamc.cnr.it



IL MERCURIO IN ECOSISTEMI ACQUATICI

L'interesse per lo studio biogeochimico del mercurio deriva dalla tossicità e bioaccumulabilità dei suoi composti. Nell'ottica di un incremento delle emissioni da mercurio per processi

di combustione (rifiuti, carbone) assume particolare importanza l'incremento delle ricerche sullo studio del ciclo biogeochimico del metallo soprattutto in ecosistemi acquatici vulnerabili.

Il presente lavoro illustra in sintesi le attività di ricerca condotte in questo settore dal CESI di Milano, in collaborazione con il CNR, finalizzate allo studio del ciclo biogeochimico del mercurio in ecosistemi sensibili.

Il mercurio entrato nei corpi idrici può seguire tre diversi percorsi che ne determinano il destino nei diversi comparti ambientali (Fig. 1).

- riemissione verso l'atmosfera: dopo riduzione a mercurio metallico, data la sua volatilità;
- accumulo nei sedimenti: deposizione di particolato sospeso a cui è associato e successiva trasformazione chimica in composti insolubili, principalmente solfuri;
- metilazione nella colonna d'acqua o nei sedimenti e bioaccumulo/biomagnificazione negli organismi acquatici.

La reazione di metilazione (quella più

importante per le implicazioni ambientali e sanitarie) è mediata da alcuni microrganismi (prevalentemente batteri solfato-riduttori) in grado di produrre, attraverso l'azione di enzimi intracellulari, mono e dimetilmercurio dagli ioni bivalenti [1, 2]. Il dimetilmercurio non persiste a lungo negli ambienti acquatici, poiché è una specie molto volatile. Sono responsabili della metilazione, pur se in misura inferiore, anche altri gruppi di microrganismi o alcuni processi abiotici (reazione con acidi umici e fulvici) [3].

La massima intensità del processo di metilazione si verifica nei primi 10 cm di sedi-

mento, e nel primo centimetro tutto il mercurio è presente in forma metilata. Infatti, dato che l'attività batterica aumenta all'aumentare della temperatura e della presenza di carbonio organico biodegradabile, la velocità di metilazione tende ad essere maggiore nello strato superficiale dei sedimenti, in cui si trova materiale organico depositato in tempi recenti.

Numerose indagini sperimentali hanno consentito di evidenziare che il processo di metilazione è favorito sia da alcune caratteristiche della qualità delle acque dolci sia dalle caratteristiche strutturali dei bacini idrografici [4-10].

In particolare, per quanto riguarda le caratteristiche delle acque rivestono una particolare rilevanza:

- il pH;
- la concentrazione di Hg^{2+} ;
- il potenziale di ossidoriduzione nei sedimenti (i batteri solfato-riduttori richiedono condizioni anossiche);
- la temperatura delle acque (in generale valori $>30-35\text{ }^{\circ}C$ favoriscono l'attività batterica e quindi la metilazione);
- le concentrazioni di solfati e di nutrienti (in acque con bassi valori di solfati un aumento della loro concentrazione favorisce la metilazione);
- la concentrazione di carbonio organico disciolto (alti valori di carbonio organico disciolto favoriscono l'attività batterica e la formazione di sedimenti anossici);
- le condizioni di anossia negli strati superficiali del sedimento;
- la presenza di batteri solfato-riduttori nei sedimenti.

Per quanto riguarda invece le caratteristiche strutturali del bacino idrografico, soprattutto quelli di moderata dimensione, rivestono una particolare rilevanza:

- la presenza di aree umide permanenti o temporanee (AU);
- l'estensione territoriale delle aree agricole (AG);
- l'estensione territoriale delle aree forestate (AF);
- il livello di concentrazione di fondo del mercurio (LF);
- la presenza di attività industriali (AI);
- la presenza di insediamenti urbani (UR).

L'importanza delle varie componenti nel favorire il processo di metilazione è in genere il seguente:

$AU > AF > AI > AG > UR \approx LF$.

Gli ecosistemi che possiedono le caratteristiche sopra elencate sono ritenuti più "sensibili al mercurio" di altri; in essi si può quindi determinare una significativa contaminazione delle specie ittiche di più elevato livello trofico a fronte di un pur piccolo input di mercurio depositato (<1 a 10 g Hg/ha) [11].

Risultati sperimentali ottenuti nell'ambito del progetto METAALICUS (*Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading in Canada and United States*) utilizzando tre diversi isotopi stabili del mercurio (^{202}Hg per le acque superficiali, ^{200}Hg per le acque sotterranee, ^{198}Hg per le aree umide) in due differenti bacini imbriferi "sperimentali", rispettivamente in Ontario (Canada) ed in Florida (USA), suggeriscono che il "nuovo" mercurio depositato nei bacini idrografici viene più facilmente trasformato in metilmercurio che viene accumulato dagli organismi [12]. In altre parole, il metilmercurio nelle componenti biotiche degli ecosistemi acquatici deriva più dai nuovi apporti delle deposizioni atmosferiche che non dalla messa in circolazione del mercurio precedentemente depositatosi. Il "nuovo" mercurio sarebbe quindi più "bioaccessibile" del "vecchio" mercurio. Tali osservazioni sono state fatte anche in indagini condotte in ambienti acquatici in Wisconsin (USA) [13].

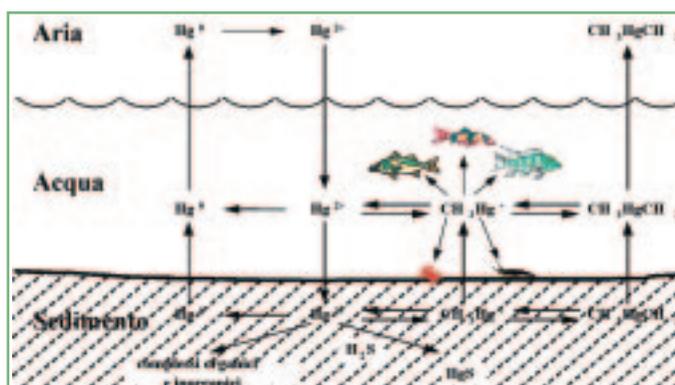


Fig. 1 - Schematizzazione del ciclo del mercurio negli ecosistemi acquatici

Attività di ricerca avviate dal CESI

Nell'ambito del progetto EVAMB (*Evoluzione dell'impatto del sistema elettrico sull'ambiente*), promosso dal CESI nel contesto della "Ricerca di sistema per il settore elettrico", è stato avviato un programma di ricerca finalizzato alla messa a punto e verifica sperimentale di un approccio metodologico per la:

- valutazione del ruolo dei fattori funzionali e strutturali dell'ambiente nel fare sì che il mercurio depositatosi su un bacino imbrifero venga "trasformato" in metilmercurio, e che quindi sia bioaccessibile e biodisponibile per l'accumulo da parte degli organismi acquatici di diverso livello trofico;
- valutazione dell'influenza dello stato trofico delle acque di un ecosistema marino costiero sulla biodisponibilità del mercurio metilato per gli organismi acquatici.

A tal fine sono stati individuati i "bacini imbriferi campione" del torrente Agogna (Piemonte) e del fiume Vara (Liguria/Toscana) (Fig. 2) ed il Mar Piccolo di Taranto (Fig. 3).

I bacini imbriferi sono stati individuati sulla base delle seguenti caratteristiche:

- dimensioni territoriali paragonabili;
- localizzazione in parti del territorio nazionale soggette a ricadute atmosferiche potenzialmente rilevanti, sia per quanto

riguarda gli inquinanti più diffusi (NO_x , SO_x) sia per quanto riguarda il mercurio;

- potenziale "sensibilità" alle ricadute del mercurio per la presenza sia di una componente forestale rilevante sia di aree umide, entrambe rilevanti nell'influire sulla metilazione;
- disponibilità di sufficienti informazioni (cartografiche, idrochimiche, biologiche) che



Fig. 2 - Bacino idrografico del fiume Vara

rendessero fattibile l'esecuzione delle attività sperimentali programmate entro tempi limitati e quindi la verifica delle assunzioni progettuali.

La scelta del Mar Piccolo di Taranto è stata

motivata dalle seguenti specificità:

- è un bacino a scarso ricambio delle acque dovuto prevalentemente ai moti di marea ed agli scambi con il Mar Grande (Golfo di Taranto);

- vi sono presunti apporti nelle acque di mercurio proveniente da insediamenti produttivi locali, oltre che dalle deposizioni atmosferiche;

- lo stato trofico del bacino è elevato;

- durante la stagione estiva si verificano condizioni anossiche nei sedi-

menti in grado di favorire il processo di metilazione del mercurio;

- vi sono concentrate importanti attività di sfruttamento delle risorse biologiche (molluschicoltura);

- sono state effettuate numerose indagini che consentono una conoscenza generale ed approfondita dell'ecosistema, nei suoi aspetti fisici, chimici, biologico.

Per lo sviluppo e la validazione sperimentale delle metodologie sono state pianificate le seguenti attività:

- valutazione delle concentrazioni di mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche (umide e secche) nelle stazioni di Milano/Brera, La Spezia/Lerici, Taranto/Mar Piccolo;

- confronto dell'entità delle deposizioni totali di Hg nelle aree "campione" selezionate con i risultati delle previsioni modellistiche sul grigliato 50x50 km ottenute nell'ambito della "Convention on Long-range transboundary Air Pollution" promossa dall'United Nations Economic

Bibliografia

- [1] R.P. Mason *et al.*, *Water Air and Soil Pollution*, 1995b, **80**, 775.
- [2] F. Baldi, in *Metals ions in biological systems 34. Mercury and its effects on environment and biology*, A. Sigel, H. Sigel (Ed.s), Marcel Dekker Inc., New York (USA), 1997, 213.
- [3] H. Nagase *et al.*, *Science of Total Environment*, 1982, **32**, 147.
- [4] J.P. Hurley *et al.*, *Environmental Science Technology*, 1995, **29**, 1867.
- [5] M. Meili, in A. Sigel, H. Sigel (Ed.s), *Metals ions in biological systems 34. Mercury and its effects on environment and biology*, Marcel Dekker Inc., New York (USA), 1997, p. 21.
- [6] N. Kamman, *Inputs, methylation, transformation and historical accretion of mercury in Northern freshwater lakes. A critical review of select scientific literature, and comment on current direction of New England freshwater mercury research*, Vermont Department of Environmental Conservation, Waterbury (USA), 1998, p. 35.
- [7] D.P. Krabbenhoft *et al.*, *A national pilot study of mercury contamination of aquatic ecosystems along multiple gradients*, U.S. Geological Survey, Reston (USA), *Water Resources Investigations Report 99-4018B*, 1999, Vol. 2, 147-160.
- [8] W. G. Brumbaugh *et al.*, *A national pilot study of mercury contamination of aquatic ecosystems along multiple gradients: bioaccumulation in fish*, U.S. Geological Survey, Reston (USA), *Biological Science Report USGS/BRD/BRS-2001-0009*, p. 25.
- [9] D.F. Grigal, *Environmental Review*, 2002, **10**, 1.
- [10] R.P. Mason, *An investigation of the influence of water quality on the mercury, methylmercury, arsenic, selenium and cadmium concentrations in fish of representative Maryland streams*, Maryland Department Natural Resource, Chesapeake Bay and Watershed Programs, Annapolis (USA), *Report CBWP-MANTA-AD-02-1*, 2002, p. 48.
- [11] J.G. Wiener *et al.*, in *Hubbard Brook Research Foundation, Mercury comment to EPA*, Hubbard Brook Research Foundation, Hanover (USA), 2004, p. 409 (www.hubbardbrook.org).
- [12] C.C. Gilmour *et al.*, *Response of methylmercury production to changes in Hg loading: a comparison of Hg isotope addition studies*, U.S. Environmental Protection Agency, STAR Mercury Fate and Transport Progress Review Workshop, November 21, 2003, Washington, DC.
- [13] Hubbard Brook Research Foundation, *Mercury comment to EPA*. Hubbard Brook Research Foundation, Hanover (USA), 2004 (www.hubbardbrook.org).

Commission for Europe (UNECE);

- analisi dell'uso del territorio in base alla elaborazione della cartografia tematica a piccola scala (1:250.000 oppure 1:100.000) prodotta nell'ambito del progetto europeo CORINE Land Cover;

- caratterizzazione dello stato trofico degli ecosistemi fluviali e dell'ambiente marino costiero;

- campionamento ed analisi di matrici ambientali abiotiche (acqua, particolato sospeso, sedimento) in stazioni fluviali localizzate in zone rappresentative della potenziale influenza dell'uso del territorio a monte (forestate, zone umide, ecc.);

- campionamento della fauna ittica fluviale con elettrostonditore al fine di selezionare campioni omogenei per specie o, in mancanza di specie comuni ai due corsi d'acqua, per categoria trofica, e pari età o classe dimensionale;

- campionamento ed analisi di matrici ambientali abiotiche e biotiche (acqua, acqua interstiziale, sedimento, organismi) in stazioni del Mar Piccolo variamente soggette a contaminazione;

- determinazione nel Mar Piccolo sia della produzione primaria, con l'isotopo stabile ^{13}C , che del rateo di sedimentazione con il radionuclide ^{210}Pb ;

- ricostruzione delle catene trofiche presenti nel Mar Piccolo attraverso l'utilizzo degli isotopi stabili ^{13}C e ^{15}N .

Le indagini sono a tutt'oggi in corso e solo l'elaborazione di tutti i risultati ottenuti potrà consentire di delineare il ciclo biogeochimico del mercurio nelle aree di studio.

Numerosi sono i fattori che contribuiscono a determinare la disponibilità per gli organi-

smi acquatici del MeHg; la più elevata sorgente di incertezza è tuttavia data dalla produzione di MeHg, cioè dall'insieme dei fattori ambientali che influenzano il processo di metilazione operato principalmente dai batteri solfato-riduttori.

Considerata l'evidenza sperimentale che il "nuovo" mercurio, cioè il mercurio derivante dalle deposizioni locali umide e secche del mercurio emesso dagli impianti di generazione termoelettrica a carbone, è più velocemente trasformato in metilmercurio da parte dei batteri solfato-riduttori del "vecchio" mercurio, una riduzione delle emissioni di mercurio da parte delle centrali si tradurrebbe in una immediata riduzione della biodisponibilità del metilmercurio con evidenti benefici diretti per gli ecosistemi acquatici continentali (laghi, fiumi) ed indiretti per la salute umana.

Conclusioni

Le considerazioni sopra esposte evidenziano che solo attraverso adeguate indagini sperimentali è possibile individuare quali sono i fattori responsabili a livello locale dell'effettiva entità della trasformazione del mercurio in metilmercurio: qualora infatti non sussistano negli ecosistemi acquatici le condizioni strutturali e/o funzionali favorevoli al processo di metilazione o le caratteristiche abiotiche e biotiche dell'ecosiste-



Fig. 3 - Il Mar Piccolo di Taranto

ma potenzialmente impattato siano tali da "compensare" tale produzione, in termini economici sarebbe sproporzionata ai reali benefici ambientali, una politica tesa a limitare il più possibile, se non ad annullare, le emissioni di mercurio per esempio da impianti di generazione a carbone.

In altre parole, l'adozione di ulteriori e più sofisticate tecnologie di contenimento delle emissioni di mercurio, peraltro in fase di studio e valutazione, potrebbe essere limitata agli impianti termoelettrici localizzati in prossimità di ecosistemi acquatici "sensibili", essendo sufficiente nelle altre situazioni ambientali il beneficio risultante dall'adozione dei sistemi DeNOx, PE e DeSOx nella totalità degli impianti a carbone, così come in prospettiva è prevedibile sulla base della Direttiva IPPC che richiede che le "migliori tecniche disponibili" siano presenti al fine dell'ottenimento dell'auto-rizzazione integrata ambientale.

Ringraziamenti: Le attività di ricerca sono state finanziate dal Fondo "Ricerca di Sistema per il settore elettrico nazionale" istituito con Decreto Ministero dell'Industria DM 26/1/2000.

Mercury in Aquatic Ecosystems

The interest due to the biogeochemical study of mercury derives by toxicity and bioaccumulation of its compounds. Looking at an increase of mercury emission in combustion processes, it is particular important the increase in researches upon the biogeochemical cycle of mercury, especially in vulnerable aquatic ecosystems. This paper shows in brief research activities lead in this field by CESI in cooperation with CNR, finalized to studying mercury biogeochemical cycle in sensible or vulnerable ecosystems.

ABSTRACT 