



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE**

XXX CICLO DEL DOTTORATO DI RICERCA IN

AMBIENTE E VITA

**CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO IN UN
AMBIENTE LAGUNARE MODIFICATO
DALL'ATTIVITÀ DI VALLICOLTURA
(LAGUNA DI GRADO)**

Settore scientifico-disciplinare: GEO/08

**DOTTORANDA
ELISA PETRANICH**

Elisa Petranich

**COORDINATORE
PROF. ANTONIO TERLIZZI**

Antonio Terluzzi

**SUPERVISORE DI TESI
PROF. MARCO CONTIN**

Marco Contin

**CO-SUPERVISORE
PROF. STEFANO COVELLI**

Stefano Covelli

**CO-SUPERVISORE
PROF. JADRAN FAGANELI**

Jadran Faganeli

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

Premessa.....	1
1 INTRODUZIONE.....	3
1.1 Il mercurio.....	5
1.2 Il ciclo biogeochimico del mercurio in ambiente acquatico	7
1.3 Il mercurio nelle aree costiere del Friuli Venezia Giulia.....	13
2 AREA DI STUDIO	16
2.1 L'acquacoltura nella Laguna di Marano e Grado	16
2.2 La Val Noghera	19
3 PIANIFICAZIONE DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA IN CAMPO E ANALITICHE IN LABORATORIO	21
4 ATTIVITÀ DI RICERCA.....	24
4.1 Caratterizzazione geochimica e geocronologica dei sedimenti	24
4.2 Pre-monitoraggio delle acque in due canali circondariali.....	38
4.3 "Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sediment–water interface in anthropogenically modified lagoon environments"	45
4.4 "Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish farming system (northern Adriatic Sea, Italy)"	46
4.5 Il mercurio e i nutrienti in colonna d'acqua e input e output attraverso le chiaviche.....	47
4.6 Il mercurio elementare gassoso all'interfaccia acqua-aria	59
4.7 Il mercurio nella componente biologica	64
5 CONCLUSIONI	70
6 PROSPETTIVE FUTURE	73
7 BIBLIOGRAFIA	74
ALLEGATI	85
RINGRAZIAMENTI.....	95
Attività di ricerca svolte nel corso del dottorato	97
Comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali	100
Pubblicazioni scientifiche	103

Riassunto

Il progetto di ricerca è basato su uno studio multidisciplinare nella Valle Noghiera, una delle poche valli da pesca rimaste ancora attive nella Laguna di Grado, nella quale è stato riscontrato il bioaccumulo del mercurio (Hg) in alcune specie ittiche d'interesse commerciale. La pericolosità del Hg è legata alla sua forma organica, il metil-mercurio (MeHg), una potente neurotossina facilmente bioaccumulabile lungo la rete trofica acquatica. L'attività di ricerca sperimentale ha permesso di approfondire i processi e le dinamiche coinvolgenti questo metallo nell'ecosistema vallivo, dal sedimento all'acqua fino al biota, valutando gli input lagunari e gli output vallivi del Hg in forma disciolta ed associata alle particelle di sedimento.

In una prima fase è stata eseguita una caratterizzazione geochimica, determinando la concentrazione del Hg totale nei sedimenti superficiali e di fondo della valle per definirne la distribuzione spaziale. A seguire sono state individuate le tre principali forme chimiche con le quali il metallo è associato a questa matrice attraverso l'analisi speciativa mediante pirolisi, al fine di identificare la percentuale di Hg facilmente rimobilizzabile e potenzialmente assimilabile dalla rete trofica. È stata inoltre ricostruita la cronologia degli apporti del metallo nell'area di studio stimando i tassi di sedimentazione ed accumulo attraverso la misura dell'attività del ^{210}Pb .

Successivamente, sono stati scelti due siti studio in due canali principali della Valle dove eseguire esperimenti stagionali *in situ* volti a ricostruire i processi biogeochimici coinvolgenti il metallo insieme ai nutrienti, poiché indicatori dello stato trofico del sistema vallivo. I due siti sono stati scelti anche sulla base dei diversi parametri chimico-fisici della colonna d'acqua misurati in continuo e registrati da una sonda multiparametrica per un periodo di circa un mese ciascuno.

La mobilità del Hg totale, del MeHg e dei nutrienti all'interfaccia acqua-sedimento è stata indagata impiegando una camera bentica *in situ* e, parallelamente, previa raccolta nelle vicinanze della camera di carote di sedimento, sottoposte poi ad estrusione in atmosfera inerte ed estrazione delle acque interstiziali. I due approcci sperimentali hanno permesso di calcolare, rispettivamente, i flussi bentici (reali) e diffusivi (istantanei) all'interfaccia acqua-sedimento per valutare l'eventuale rilascio e disponibilità del Hg in forma disciolta più facilmente assimilabile dalla catena trofica e lo stato di trofia in relazione alla variabilità stagionale dei parametri chimico-fisici della colonna d'acqua.

Nei due siti sperimentali, sono stati poi raccolti campioni d'acqua a tre diverse profondità: in superficie, ad una quota intermedia e al fondo del canale. Lo scopo era determinare la concentrazione del Hg totale e del MeHg disciolti, nonché dei nutrienti lungo la colonna d'acqua, al fine di individuare possibili gradienti di concentrazione.

L'ultima fase della ricerca per quanto riguarda il comparto acqua-sedimento ha visto le misurazioni in continuo di Hg elementare gassoso (Gaseous Elemental Mercury, GEM) all'interfaccia acqua-aria negli stessi due siti per mezzo di una camera flottante costruita ad *hoc*. Lo scopo era quello di fornire una preliminare valutazione degli efflussi, ovvero del grado di volatilizzazione del GEM *in situ* espresso come flusso orario ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Infine, sono state investigate le interazioni del metallo con la componente ittica. È stato determinato il Hg totale sia nelle specie d'interesse commerciale, quindi allevate con la pratica semi-intensiva, sia nelle stesse specie ma che vivono libere nell'ambiente vallivo.

In relazione anche alle conoscenze pregresse sul ciclo biogeochimico del Hg nella Laguna di Marano e Grado, la ricerca portata a termine in questo ambiente lagunare fortemente modificato dall'uomo ha permesso di individuare alcune peculiarità nei processi che influenzano il "riciclo" del metallo e di suggerire buone pratiche gestionali atte a mitigare, in particolare, la sua metilazione e l'impatto sulla catena trofica, al fine di poter migliorare anche la qualità dell'ecosistema della valle da pesca.

Abstract

The research project is based on a multidisciplinary study in the Val Noghera, one of the few fish farms still active in the Grado Lagoon where mercury (Hg) bioaccumulation was found in some species of commercial interest. The level of risk with regards to Hg is due to its more toxic organic form, methylmercury (MeHg), because it is easily bioaccumulable along the aquatic trophic chain. The experimental research activity was focused on investigating the processes and dynamics involving Hg in the fish farm ecosystem (sediment, water column and biota), evaluating lagoon input and fish farm output of Hg in dissolved and particulate form.

Initially, a geochemical characterisation of the sediment was performed to determine the total Hg concentration in the surface and bottom sediments in order to define its spatial distribution. Secondly, the three main Hg chemical forms were identified by pyrolysis in order to establish which is the easily remobilisable Hg percentage potentially dangerous to the food chain. The chronology of Hg contributions in the study area was also reconstructed by estimating the sedimentation and accumulation rates through the measurement of the ^{210}Pb activity.

Subsequently, two study sites were selected in two main channels in order to perform *in situ* seasonal experiments to evaluate the mobility of Hg and nutrients which are indicators of the fish farm trophic state. The two sites were previously chosen on the basis on the different chemical-physical parameters of waters measured in continuum by a multiparameter probe for a period of approximately one month.

The mobility of the total Hg, MeHg and nutrients at the sediment-water interface (SWI) was investigated at each site using an *in situ* benthic chamber and collecting short sediment cores, which were extruded in inert atmosphere to extract porewaters. The aim was to estimate benthic (real) and diffusive (instantaneous) fluxes, respectively, at the SWI to evaluate the Hg bioavailability to the biota and the trophic state of the system in relation to the seasonal variability of the chemico-physical water column parameters.

Next, water samples were collected at three different channel depths at the same sites: surface, middle and bottom. The aim was to determine the dissolved Hg and Methyl-Hg as well as nutrients along the water column in order to identify possible concentration gradients.

Once Hg concentrations at the SWI and along water column were determined continuous measurements of gaseous elemental Hg (GEM) at the water-air interface were carried out in order to estimate the GEM hourly fluxes.

Finally, the interaction between Hg and biota (fish) was investigated. Total Hg concentration was determined both in fish of commercial interest and in the same species that live freely in fish farm environment. The understanding of Hg biogeochemical cycling in this environment strongly modified by human activities has opened the path to suggest new plans, mostly engineering, and good management practices to mitigate the influence of this metal on the biota, thus improving the quality of this system.

Premessa

Una delle principali problematiche ambientali che riguardano gli ambienti marini costieri è l'accumulo di contaminanti nei sedimenti e la loro eventuale successiva mobilità. Il sedimento, infatti, funge da luogo di accumulo per molte specie chimiche potenzialmente tossiche per l'ecosistema marino (metalli pesanti, idrocarburi, ecc.) ma è anche la sede dei processi biogeochimici di diagenesi precoce che possono rimobilizzare i contaminanti, convertendoli spesso in forme più tossiche e successivamente accumulabili lungo la rete trofica. Il trasferimento dei metalli dal sedimento agli organismi acquatici può rappresentare un rischio significativo soprattutto negli ambienti lagunari, dove sono ampiamente diffuse la raccolta dei bivalvi eduli e l'attività di pesca e vallicoltura relativamente alle specie ittiche commerciali (orate, spigole, ecc.).

La presente tesi di dottorato ha lo scopo di illustrare l'attività di ricerca triennale (2014-2017) portata a termine in una delle poche valli da pesca rimaste ancora attive nella Laguna di Grado, la Val Noghera, particolarmente interessante dal punto di vista scientifico poiché da diversi anni ha evidenziato il bioaccumulo del mercurio (Hg) in alcune specie ittiche d'interesse commerciale. Questa situazione è stata finora mitigata dal gestore della valle attraverso la somministrazione di mangimi utilizzati fino al raggiungimento della taglia commerciale, divenuta sempre più importante e fondamentale per garantirne la produttività. Questo tipo d'intervento ha però determinato un cambiamento significativo nella tipologia della pratica di allevamento: si è passati da un approccio prevalentemente estensivo (dove l'intero ciclo di vita delle specie si svolge nell'ambiente vallivo) ad uno semi-intensivo (alternanza tra pascolo e alimentazione artificiale) tendente sempre più verso l'intensivo (basato quasi esclusivamente sull'alimentazione a mangimi). Così facendo l'attività valliva è riuscita ad essere produttiva sul mercato a discapito però dei costi sostenuti per questo tipo di gestione, diventata troppo dispendiosa dal punto di vista economico.

Il primo passo è stato investigare il ciclo biogeochimico del Hg nei sedimenti (superficiali e di fondo), all'interfaccia acqua-sedimento (utilizzando una camera bentica) e nella colonna d'acqua (fase disciolta e particellata) allo scopo di determinare la sua biodisponibilità per l'intera rete trofica acquatica. Contestualmente, sono stati indagati anche i nutrienti, ritenuti di fondamentale importanza per la comprensione di tutti quei processi che influenzano il ciclo del metallo. Infatti, essendo direttamente coinvolti nei processi di rimineralizzazione della sostanza organica, che sono particolarmente attivi all'interfaccia acqua-sedimento e ne rappresentano una fonte importante nella sovrastante colonna d'acqua, possono fornire indicazioni sulle caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente che si sta studiando, ad esempio sullo stato di ossido-riduzione del sistema. Se l'ambiente risulta essere arricchito in ione ammonio, fosfati e silicati, e impoverito di specie ossidate come nitriti e nitrati, significa che ci troviamo dinanzi a condizioni di ipossia/anossia dove i processi riduttivi prevalgono su quelli ossidativi indicando una situazione in grado di favorire il processo di metilazione del Hg.

Ai fini dello studio, sono state esplorate diverse zone della valle: da quelle adibite al pascolo, costituite da canali principali, secondari e da aree a ridotto battente d'acqua, a quelle zone a scarso ricambio idrico, nonché in prossimità delle uniche vie di comunicazione diretta con la laguna aperta. Lo scopo è stato quello di individuare le aree potenzialmente più pericolose e maggiormente predisposte a favorire la trasformazione del Hg inorganico nella sua forma organica più tossica, il mono-metilmercurio (CH_3Hg^+ o MeHg), facilmente bioaccumulabile e biomagnificabile lungo catena trofica, considerando anche l'influenza della stagionalità e i principali parametri chimico-fisici delle acque (ossigeno disciolto, Eh, pH, temperatura, salinità). Dopo aver valutato il comparto acqua-sedimento, seppure in maniera molto preliminare, è stata realizzata un'indagine anche in relazione all'evasione del mercurio elementare gassoso (*Gaseous Elemental Mercury*, GEM) all'interfaccia acqua-aria, impiegando uno spettrofotometro ad assorbimento atomico portatile (Lumex RA-915M) e una camera flottante (floating chamber) appositamente costruita. La stima dei flussi orari di GEM ha permesso di valutare l'entità di della volatilizzazione del metallo in forma gassosa dalla colonna d'acqua verso l'atmosfera. Infine, è stata indagata la concentrazione di Hg nella componente ittica per evidenziare le differenze tra le specie che attualmente vengono allevate con la pratica semi-intensiva, destinate alla vendita sul mercato, e quelle che pascolano liberamente nella valle alimentandosi con le risorse trofiche disponibili.

L'obiettivo finale di questa ricerca multidisciplinare è stato quello di fornire al gestore della valle lo stato dell'arte e di suggerire possibili soluzioni gestionali e buone pratiche d'intervento atte a migliorare l'attività di allevamento e il "management" della valle stessa.

Questo dottorato di ricerca ha prodotto al momento due elaborati scientifici su riviste internazionali alle quali, nel corso del triennio, se ne sono aggiunte delle altre con tematiche più o meno affini a quella principale.

1 INTRODUZIONE

La salute ambientale dei sistemi marini costieri è attualmente di notevole interesse sia per l'aumentato utilizzo e sfruttamento di questi ambienti che per una maggiore consapevolezza ambientale regolata da una precisa legislazione. Nel corso di questi ultimi decenni è emersa la consapevolezza che le pressioni sulle risorse marine naturali e la domanda di servizi ecosistemici marini sono spesso troppo elevate e che quindi si manifesta l'esigenza di ridurre il loro impatto sulle acque marine, indipendentemente da dove si manifestino i loro effetti. D'altra parte, l'ambiente marino costituisce un patrimonio prezioso che deve essere protetto, salvaguardato e, ove possibile, ripristinato al fine ultimo di preservare la biodiversità. Per far fronte a tali esigenze, il Parlamento Europeo ed il Consiglio dell'Unione Europea hanno emanato la Direttiva quadro 2008/56/CE sulla strategia per l'ambiente marino (MSFD, *Marine Strategy Framework Directive*), successivamente recepita in Italia con il D.Lgs. del 13 ottobre 2010 n. 190. La Direttiva si basa su un approccio integrato e si propone di diventare il pilastro ambientale della futura politica marittima dell'Unione Europea. La Direttiva pone come obiettivo agli Stati membri di raggiungere entro il 2020 il buono stato ambientale (GES, *Good Environmental Status*) per le proprie acque marine, intendendo la capacità di preservare la diversità ecologica, la vitalità dei mari e degli oceani affinché siano puliti, sani e produttivi mantenendo l'utilizzo dell'ambiente marino ad un livello sostenibile e salvaguardando il potenziale per gli usi e le attività delle generazioni presenti e future (Borja et al., 2008; Crise et al., 2015).

Ciononostante, a causa della vicinanza ai centri urbani, le zone marine costiere sono diventate i principali recettori di contaminanti derivanti sia dalle attività industriali, agricole e minerarie, che dai reflui urbani. Con l'incremento sempre più diffuso delle attività antropiche, i vari tipi di contaminanti (organici e inorganici) sono sempre più presenti e persistenti in questi ambienti (Ruiz-Fernández et al., 2012), a tal punto da determinare cambiamenti chimico-fisici a livello delle acque e dei sedimenti in grado di perturbarne la biodiversità (Borja et al., 2008; Halpern et al., 2007).

I sedimenti, infatti, possono agire sia come luogo di accumulo delle specie chimiche che transitano nella colonna d'acqua sovrastante, sia come sede dei processi biogeochimici di diagenesi precoce (Froelich et al., 1979) che portano alla rimobilizzazione delle specie tal quali (Emili et al., 2014) ma, anche, alla loro trasformazione in composti che spesso risultano essere più tossici rispetto a quelli di partenza, agendo quindi da sorgenti secondarie di contaminazione, e talvolta facilmente bioaccumulabili lungo la rete trofica (Fent, 1996; Tas et al., 1996; Fitzgerald et al., 2007a; Chen et al., 2013; Kalantzi et al., 2016). Il trasferimento dei contaminanti dal sedimento agli organismi marini può rappresentare un rischio significativo soprattutto negli ambienti costieri, dove le attività di acquacoltura, come la pesca, la mitilicoltura e l'allevamento ittico di specie molto importanti dal punto di vista commerciale (es. orate e branzini) sono ampiamente diffuse.

Da questo punto di vista, ben si collocano le aree costiere del Friuli Venezia Giulia, dove diverse attività di acquacoltura come l'allevamento ittico (D'Aietti et al., 2007) e la venericoltura (Sladonja et al., 2011; Giani et al., 2012) hanno preso piede specialmente negli ambienti lagunari. Con la conseguente modifica della gestione di questi spazi, infatti, la libera circolazione delle acque è venuta meno a favore dello sviluppo e della creazione di zone dove seminare da una parte e la cattura, al momento opportuno, di diverse specie ittiche dall'altra, sono diventate le principali attività commerciali.

D'altro canto però, un aspetto importante che non deve essere sottovalutato è l'elevato grado di anomalia in relazione alla concentrazione di mercurio (Hg) presente nell'ambiente acquatico costiero (Covelli et al., 1999; 2001; 2007) e, in particolare, nei sedimenti dell'adiacente Laguna di Marano e Grado (Acquavita et al., 2012a,b). Molteplici studi e progetti di ricerca a carattere scientifico e interdisciplinare inerenti a tale problematica hanno visto come protagoniste le indagini sul livello di contaminazione delle acque e dei sedimenti, nonché legate alla pericolosità associata alla sua forma organica più tossica, il metil-mercurio, nei confronti dell'intero ecosistema. Una trattazione più approfondita sarà di fatto argomento di discussione nei successivi sotto paragrafi (Paragrafo 1.3).

Le conoscenze sulle interazioni tra la presenza e la pericolosità di questo metallo con quelle che sono le attività di acquacoltura ivi insite sono attualmente piuttosto scarse. Le poche informazioni a riguardo risalgono a circa vent'anni fa e sono frutto di uno studio che investigò in maniera molto dettagliata l'impatto del Hg sulle attività di itticoltura lagunari e viceversa, con particolare interesse verso la sua biomagnificazione lungo la rete trofica in alcune delle valli da pesca presenti nella Laguna di Marano e Grado (Brambati, 1997). I risultati hanno messo a disposizione i primi dati in merito a questo fondamentale aspetto, ponendo le basi per ulteriori ricerche e approfondimenti volte a migliorare e/o mitigare la presenza di questo metallo potenzialmente pericoloso nelle aree lagunari adibite alle attività di vallicoltura.

1.1 Il mercurio

Tra gli elementi in tracce potenzialmente tossici, il mercurio (Hg), metallo pesante ubiquitario, è riconosciuto come contaminante persistente a scala globale. È presente nel comparto pedologico (suolo), atmosferico, attraverso il quale può venir trasportato per lunghe distanze, ed acquatico, dove può accumularsi sia nei sedimenti che lungo la rete trofica determinando importanti effetti dal punto di vista ecotossicologico all'intero ecosistema, inclusi gli esseri umani (Nriagu, 1979; Fitzgerald et al., 2007b).

Nel comparto ambientale, il Hg si presenta con tre stati di ossidazione: Hg(0) (metallico), Hg(II) (ione mercurico) e Hg(I) (ione mercuroso), anche se quest'ultima è una forma chimica piuttosto instabile e quindi raramente la si trova in natura (Ullrich et al., 2001; Fitzgerald et al., 2007a,b). In linea generale, la forma inorganica Hg(II) è dominante nel comparto acquatico, nei sedimenti e nel suolo, Hg(0) prevale in atmosfera, mentre la sua forma organica, il mono-metilmercurio (CH₃Hg o MeHg), è principalmente presente nell'ambiente acquatico e direttamente accumulabile nel comparto biologico (WHO, 1990).

Anche se tutte le specie mercurifere sono potenzialmente tossiche, la più pericolosa è il MeHg, (WHO, 1990), in quanto potente neurotossina capace di provocare danni permanenti al sistema nervoso con una varietà di sintomi, come parestesia, atassia, disturbi sensoriali (vista e udito), cecità, sordità, tremori (Clarkson and Magos, 2006) e, se associata ad altre forme inorganiche e/o organiche di Hg, può causare malattie renali, infarto, malfunzionamenti del sistema immunitario, irregolare pressione sanguigna e nei casi più gravi anche la morte (USEPA, 1997). Resta comunque evidente che l'esposizione umana al Hg può comportare sì un'ampia varietà rischi per la salute, ma la gravità è strettamente dipendente dall'intensità della dose (Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury, 2000).

Per quanto riguarda la presenza del Hg nell'ambiente, sia i processi naturali (es. erosione, emissioni vulcaniche e geotermali, emissioni dai suoli con elevate concentrazioni) che antropici (es. industrie, centrali a carbone, inceneritori, attività minerarie) sono rilevanti nel suo rilascio nell'aria, nell'acqua e nel suolo, anche se, le emissioni dirette in atmosfera rappresentano la via dispersione principale (es. Streets et al., 2009; Cheng e Hu, 2010). Nonostante la distinzione del Hg emesso dalle due sorgenti non sia stata ancora accuratamente determinata, è stato evidenziato come il rapporto tra emissione naturale ed antropica ricada in un ampio intervallo (0,8-1,8) (Liu et al., 2012).

Una volta disperso nell'ambiente, il Hg subisce una lunga serie di processi chimico-fisici e trasformazioni che vanno a definire il suo complesso ciclo biogeochimico (Ullrich et al., 2001; Manson et al., 1993). In atmosfera, la specie chimica maggiormente presente è quella elementare Hg(0), che rappresenta più del 90% del Hg totale e si trova prevalentemente in fase gassosa, risultando così facilmente trasportabile a grandi distanze (Pirrone e Mahaffey, 2005). In minima percentuale, invece, le specie mercurifere di Hg(II) ivi presenti si rinvencono in atmosfera, sia in

fase disciolta che adsorbita sul pulviscolo atmosferico, e sono quelle che attraverso le precipitazioni umide e secche si depositano sulla superficie terrestre (ecosistemi acquatici e terrestri) dando origine al ciclo del Hg a scala locale e regionale (Nriagu, 1979; Schroeder e Munthe, 1998).

Viceversa, nell'ambiente acquatico, nei sedimenti e nel suolo, il metallo è principalmente presente come Hg(II) sotto forma di vari composti, sia inorganici che organici, e a seconda del tipo di ligando può diventare più o meno mobile e biodisponibile. Ad esempio, se si trova legato ad ossidi-idrossidi e/o a solfuri (HgO, HgS) risulta meno mobile, e quindi meno biodisponibile, rispetto a quando è complessato dalla sostanza organica (es. MeHg). Anche se solo secondariamente, e in minima percentuale, il mercurio gassoso disciolto (DMG) presente in questi comparti gioca comunque un ruolo essenziale negli scambi tra atmosfera, idrosfera e superficie terrestre (Fitzgerald et al., 2007a,b; Liu et al., 2012).

Per quanto concerne la sua forma organica, invece, seppur negli ambienti acquatici e nel suolo il MeHg può rappresentare solo una piccola frazione del Hg totale, solitamente <10% e <3% rispettivamente, la sua formazione è lo step più importante all'interno del ciclo biogeochimico, poiché in tale forma è direttamente accumulabile nella rete trofica acquatica e può raggiungere elevate concentrazioni negli organismi al vertice quali le specie predatrici. In alcune specie ittiche e nei loro predatori, incluso l'uomo, ad esempio, il MeHg può rappresentare la forma prevalente, legata essenzialmente al suo bioaccumulo e biomagnificazione (Stein et al., 1996; Fitzgerald et al., 2007b).

Infine, associati alle trasformazioni del Hg da una forma chimica all'altra e alle sue interazione con i diversi comparti ambientali, ci sono un gran numero di processi chimico-fisici importanti che avvengono all'interno del ciclo biogeochimico. Questi processi includono l'ossidazione di Hg(0) e la riduzione di Hg(II) (sia fotochimica che microbica), la metilazione del Hg inorganico (prettamente microbica), la distribuzione del Hg tra fase disciolta (acqua) e solida (particellato in sospensione e sedimento), le deposizioni atmosferiche, gli interscambi tra ecosistema marino, terrestre e atmosfera e soprattutto il bioaccumulo lungo la rete trofica (Nriagu, 1979; Ebinghaus et al., 1999; Pirrone e Mahaffey, 2005; Fitzgerald et al., 2007b).

1.2 Il ciclo biogeochimico del mercurio in ambiente acquatico

Diverse sono le vie di percorrenza attraverso le quali il Hg può raggiungere l'ecosistema acquatico, tra le principali vi sono le deposizioni atmosferiche, i fenomeni di *runoff* e la lisciviazione. Una volta giunto nell'ecosistema acquatico, che include l'acqua, il sedimento ed il biota, il Hg subisce una serie di trasformazioni e processi biogeochimici che determinano non solo la sua speciazione ma anche le trasformazioni dalla fase solida a quella disciolta e viceversa (Morel et al., 1998; Fitzgerald et al., 2007b), sempre influenzate dai principali parametri chimico-fisici ambientali quali temperatura, salinità, pH e potenziale di ossido-riduzione (Eh).

I composti inorganici del Hg(II) negli ambienti acquatici sono principalmente influenzati dalla presenza di diversi ligandi inorganici. Per esempio, alte concentrazioni di solfuri in fase disciolta (come le acque solfuree e le acque interstiziali dei sedimenti profondi) possono controllare la chimica del Hg attraverso la formazione di complessi solubili tra Hg e zolfo (S), come bisolfuri e/o polisolfuri (HgSH^+ , $\text{Hg}(\text{SH})_2$, $\text{Hg}(\text{SH})\text{S}^-$, HgS_2^{2-} , $\text{Hg}(\text{S}_x)_2^{2-}$, $\text{Hg}(\text{S}_x)\text{OH}^-$) a seconda del pH e del Eh (es. Belzile et al., 2008; Zhong e Wang, 2009). In assenza dei solfuri, la speciazione del Hg inorganico è controllata da altri ligandi, come i cloruri e gli idrossidi, i cui complessi $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgOHCl e HgCl_2 prevalgono essenzialmente nelle acque dolci, mentre i complessi di policloruri, come HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} , dominano in presenza di concentrazioni crescenti cloruri e nelle acque marine (Nriagu, 1979; Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Fitzgerald et al., 2007a). Per quanto riguarda le specie organiche di Hg(II), queste includono principalmente il mono-metilmercurio (MeHg) e, in alcuni casi, il di-metilmercurio in ambiente marino e l'etil-MeHg (etMeHg) nelle zone umide (*wetland system*) (Mason e Fitzgerald, 1993; Mason et al., 1998; Mason e Benoit, 2003; Fitzgerald et al., 2007a). Come per il Hg(II) inorganico, anche il MeHg può formare dei complessi altamente stabili con i solfuri e con altri ligandi a seconda della loro concentrazione (es. CH_3HgS^- e CH_3HgCl) (Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Fitzgerald et al., 2007a).

In aggiunta alla complessazione con i ligandi inorganici, i composti organici e inorganici del Hg(II) possono venir legati anche da ligandi organici. La sostanza organica, a seconda della forma fisica con la quale si presenta, viene distinta in materia organica disciolta (DOM), materia organica colloidale (COM) e materia organica particellata (POM). Tendenzialmente la sostanza organica governa la chimica del Hg nella maggior parte degli ambienti di acqua dolce (Ullrich et al., 2001), come dimostrano alcuni studi condotti nei laghi dove più del 90% di Hg(II) e tra il 70 e il 97% del MeHg sono spesso risultati essere associati alla DOM (principalmente sostanze umiche). Viceversa, nelle acque marine questo non è stato evidenziato, probabilmente perché la complessazione delle specie mercurifere con la sostanza organica potrebbe essere stata ridotta dalla competizione da parte degli ioni cloro che hanno una elevata affinità per il metallo (USEPA, 1997; Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Fitzgerald et al., 2007a,b).

In questo ecosistema, la mobilità del Hg è inoltre fortemente dipendente dall'adsorbimento delle sue forme chimiche (sia inorganiche che non) da parte del particellato in sospensione e dalla successiva sedimentazione di quest'ultimo. Il particellato è costituito da due principali

componenti, quella inorganica minerale (es. ossidi di metalli) e quella organica (es. sostanze umiche), entrambe implicate nell'adsorbimento del metallo. Il primo avviene attraverso reazioni di condensazione tra il gruppo ossidrilico dell'idrossido di Hg e l'ossidrilico della matrice minerale, mentre il secondo coinvolge il legame del Hg con i gruppi funzionali S-, O- e N-, in particolare con i gruppi ridotti dello zolfo della sostanza organica (es. tioli, solfuri e disolfuri), portando alla formazione finale di complessi stabili.

Per queste ragioni, da un lato il processo di adsorbimento e dall'altro la sedimentazione, sono stati riconosciuti come i processi che più influenzano e regolano il comportamento del Hg nell'ambiente acquatico, determinando soprattutto le concentrazioni del Hg disciolto (DHg). La ripartizione del metallo tra la fase solida e disciolta è un altro aspetto da non sottovalutare, poiché influenza la mobilità, la reattività e la biodisponibilità delle singole specie e, di conseguenza, l'*uptake* da parte della componente biologica. Ad esempio, l'adsorbimento sul particolato in sospensione e la sua successiva sedimentazione determinano la precipitazione della maggior parte del Hg presente nel sedimento di fondo comportando una riduzione della sua mobilità nell'ambiente acquatico (USEPA, 1997). Così il mercurio inorganico Hg(II), pur essendo il precursore del MeHg, rimanendo intrappolato nel sedimento, non è più biodisponibile per la metilazione batterica e pertanto limita il bioaccumulo nel biota.

Questo dimostra come il particolato in sospensione, il sedimento e la sostanza organica giochino un ruolo chiave nel ciclo del mercurio in ambiente acquatico, specialmente in termini di mobilità e biodisponibilità.

Un altro importante processo che avviene all'interno del ciclo del Hg e che comporta una riduzione della disponibilità del metallo dal comparto acquatico, è la volatilizzazione del DGM. Il DGM è rappresentato principalmente dalla forma chimica Hg(0) formatosi a seguito della riduzione di Hg(II) (O'Driscoll et al., 2003), ed è quella specie chimica che volatilizzando dall'acqua all'aria determina la rimozione del metallo dall'ecosistema. Diversi studi hanno dimostrato che questo processo è particolarmente importante fattore nel ciclo globale del Hg; Manson et al. (1994), ad esempio, hanno stimato che la volatilizzazione del DGM dalla superficie dell'oceano rappresenta circa il 30% delle emissioni globali di Hg in atmosfera.

Un processo naturale coinvolto nella produzione del DGM nei sistemi acquatici è la foto-riduzione di Hg(II). Questa avviene essenzialmente in presenza della luce solare e può essere mediata sia bioticamente (Siciliano et al., 2002) che abioticamente (Nriagu et al., 1994). Anche se i meccanismi non sono ancora stati completamente chiariti, diversi sono i fattori coinvolti: la fotolisi, le reazioni di riduzione che utilizzano come substrato il particolato organico e inorganico, gli agenti riducenti disponibili (Nriagu et al., 1994), il ferro trivalente Fe(III) (Zhang e Lindberg, 2001), le sostanze umiche (Allard e Arsenie, 1991) e la concentrazione del carbonio organico disciolto (DOC) e del Hg foto-riducibile (O'Driscoll et al., 2004). Il processo opposto alla foto-riduzione è la foto-ossidazione, che implica la trasformazione del DGM in Hg inorganico, e anche questo può avvenire sia per via biotica (Siciliano et al., 2002) che per via abiotica (Zhang e Lindberg, 2001; Lalonde et al., 2001). Lalonde et al. (2001) scoprirono che il Hg poteva essere foto-ossidato e provarono

anche che tale processo risultava più favorito cineticamente nelle acque salate rispetto a quelle dolci grazie alla presenza degli ioni cloro.

Anche se, molto probabilmente, il bilancio tra i due processi (foto-riduzione e foto-ossidazione) controlla le dinamiche del DGM nelle acque (O'Driscoll et al., 2003), i meccanismi e le modalità con le quali si verificano sono tuttora da chiarire.

Riassumendo, è possibile affermare che quando il Hg, perlopiù in forma inorganica, entra nell'ecosistema acquatico subisce una serie di processi biogeochimici, che includono da un lato le trasformazioni chimico-fisiche (associazione/dissociazione con vari ligandi, precipitazione/dissoluzione come minerale (HgS), reazioni di ossido-riduzione, metilazione/demetilazione) e dall'altro i fenomeni di trasporto (volatilizzazione verso l'atmosfera, adsorbimento/desorbimento dal particolato in sospensione e dal sedimento, sedimentazione/risospensione, lisciviazione e trasporto verso le acque sotterranee), che sono in grado di influenzare la sua biodisponibilità verso il biota (Stein et al., 1996; Haitzer et al., 2003; Fitzgerald et al., 2007b).

La figura sottostante (Figura 1) riporta uno schema che cerca semplificato del complesso ciclo biogeochimico del Hg in ambiente acquatico, perlopiù marino, nel quale vengono coinvolti quattro compartimenti: sedimento, colonna d'acqua, componente biologica e atmosfera.

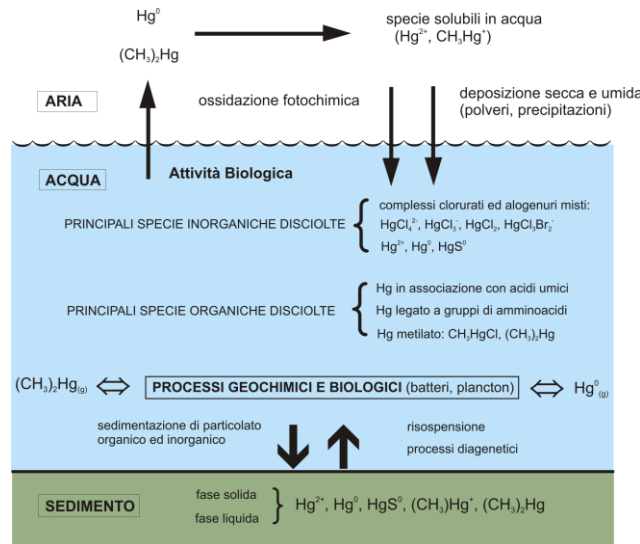


Figura 1. Ciclo biogeochimico del mercurio in ambiente marino.

1.2.1 Il metil-mercurio

Come descritto nel paragrafo precedente, il Hg è caratterizzato da un complesso ciclo biogeochimico (Ullrich et al., 2001; Manson et al., 1993) che prevede anche la trasformazione dalla forma inorganica a quella organica più tossica, il metil-mercurio (MeHg). Vista la pericolosità di questo composto, è stato ritenuto fondamentale descrivere in dettaglio i parametri coinvolti nel processo di metilazione.

Il MeHg è un complesso organico solubile, mobile e facilmente accumulabile lungo la rete trofica, la cui formazione può avvenire sia per via biotica ad opera di batteri anaerobi solfato-riduttori (Compeau e Bartha, 1985; King et al., 2000) e ferro-riduttori (Fleming et al., 2006), che per via abiotica coinvolgendo reazioni di tipo fotochimico e reazioni associate a sostanze umiche (Weber et al., 1993; Siciliano et al., 2005).

Diversi sono i fattori coinvolti e influenzanti il processo di metilazione del Hg negli ecosistemi acquatici, a partire da elementi chimici come lo zolfo ed il ferro a caratteristiche chimico-fisiche ambientali come il pH ed il potenziale redox (Eh), incluso anche il comparto biologico, costituito dalla quantità e dal tipo di sostanza organica e dall'attività batterica (Munthe et al., 2007). Di seguito sono stati raggruppati e schematizzati i diversi fattori:

- Zolfo e ferro. Il ciclo del Hg e quello dello zolfo sono strettamente legati, dove il bilancio tra solfuri e solfati è il fattore chiave nel tasso di metilazione del Hg in molti ecosistemi. La presenza dei solfati, infatti, stimola la metilazione del Hg da parte dei batteri solfato-riduttori, mentre un eccesso crea dei complessi con il Hg, a volte insolubili, tali da non renderlo più biodisponibile (King et al., 2001; Benoit et al., 1999a,b). Diversi studi sulla metilazione del Hg sono stati condotti sotto l'influenza e la stimolazione da parte dei solfati, sia che essi si trovino nei suoli e sedimenti (Compeau e Bartha, 1985; Harmon et al., 2004 AMBIO) che nei laghi e nelle zone umide (Frost et al., 1999; Jeremiason et al., 2006 AMBIO), e tutti hanno dimostrato che l'intervallo ottimale di concentrazione di solfati nel quale la metilazione ha luogo è compreso tra 200 e 500 μM , mentre quello dei solfuri è molto più basso, < 10 μM (Gilmour et al., 1992, 1998; Beniot et al., 1998). Fattori però come la concentrazione della sostanza organica e la presenza di alcuni elementi, come ad esempio il ferro, in grado di influenzare il ciclo del Hg e dello zolfo, possono spostare questi *optima*.

Come lo zolfo, anche il ferro sembra influenzare sulla metilazione a seconda della concentrazione e del tipo di ambiente (Warner et al., 2003; Mehrotra e Sedlak, 2005). Da un punto di vista abiotico, il ferro può adsorbire e rilasciare il Hg a seconda che le condizioni dell'ambiente acquatico siano aerobiche o anaerobiche. In presenza di ossigeno, il Fe(III) tende tendenzialmente a co-precipitare con il Hg nel sedimento sotto forma di ossido-idrossido, mentre tende a rilasciarlo non appena le condizioni diventano ipossico-anossiche. Dal punto di vista biotico, invece, sono relativamente pochi i ceppi di batteri

ferro-riduttori conosciuti per essere coinvolti nel processo della metilazione (Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006). Gilmour et al. (2007) sostengono che alte dosi di ossidi-idrossidi di ferro inibiscono la metilazione mentre basse dosi la stimolino. Ad ogni modo, questo aspetto del ciclo dell'elemento necessita ulteriori indagini e approfondimenti.

- pH. La metilazione risulta favorita dall'instaurarsi di condizioni anossiche (riducenti) e bassi valori di pH (ambiente acido). Kelly et al. (2003) hanno infatti dimostrato come l'abbassamento del pH stimoli l'*uptake* del Hg da parte dei microorganismi favorendone così la sua organizzazione.
- Sostanza organica. Sia la composizione che la concentrazione della sostanza organica disciolta (DOM) influenza la complessazione e la potenziale biodisponibilità del Hg e del MeHg nei processi di metilazione e di demetilazione (Winfrey et al., 1990; Aiken et al., 2003). La DOM ad elevato peso molecolare, infatti, può limitare la disponibilità del Hg per i batteri (Barkay et al., 1997), in quanto i complessi formati sono troppo grandi per poter essere assimilati, mentre ligandi organici a peso molecolare inferiore possono essere facilmente complessati ed inglobati nella cellula batterica, migliorando il trasporto e l'*uptake* del Hg (Golding et al., 2002). Inoltre, recenti lavori hanno evidenziato che la DOM rappresenta un importante ligando in presenza di solfuri attraverso l'interazione con i complessi Hg-S (Ravichandran et al., 1998; Miller, 2006). In generale, però, la sostanza organica nei sedimenti, fungendo da substrato, fornisce la materia prima per la degradazione microbica stimolando così la produzione di MeHg (Lambertsson e Nilsson, 2006).
- Attività batterica. Anche se la metilazione del Hg nei suoli e nei sedimenti viene quasi sempre misurata in condizioni riducenti e legata all'attività batterica, in realtà soltanto poche specie di batteri solfato-riduttori (Benoit et al., 2003) e ancor meno di ferro-riduttori (Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006) sono in grado di metilare. In aggiunta, la loro attività è influenzata da diversi fattori che possono favorire o meno l'organizzazione del metallo, tra i quali i solfuri (King et al., 2001; Marvin-DiPasquale and Agge, 2003; Marvin-DiPasquale et al., 2000), la sostanza organica (Lambertsson e Nilsson, 2006) e le condizioni redox (Martin-Doimeadios et al., 2006). È però necessario considerare anche la grande varietà dei processi demetilanti microbici, ampiamente diffusi negli ambienti contaminati, che spesso possono rivelarsi utili per limitare l'accumulo del MeHg in presenza di elevate concentrazioni di Hg(II).

Tra tutti questi fattori, il comparto batterico sembra essere il requisito fondamentale affinché la metilazione del Hg possa avvenire. Sempre ai batteri, inoltre, è imputato il processo inverso, la demetilazione del MeHg, che può ridurre la quantità di MeHg disponibile per il bioaccumulo lungo la rete trofica (Marvin-DiPasquale et al., 2000; Barkay and Wagner-Dobler, 2005). La demetilazione mediata dai batteri può avvenire per via riduttiva, producendo Hg⁰ and CH₄, o a seguito di processi ossidativi che portano alla formazione di Hg²⁺ e CO₂ (Oremland, 1991). È stato ipotizzato che Hg²⁺ prodotto dalla demetilazione può venir rimetilato in condizioni opportune (Barkay et al., 2003),

risultando così un suo riciclo. Processi di demetilazione abiotica sono tipici di ambienti caratterizzati da una forte esposizione alla luce, come lagune e laghi, ed avvengono prevalentemente a concentrazioni di Hg totale piuttosto modeste (Sellers et al., 1996). Al contrario, in sedimenti ed acque profonde, la fotodegradazione ha sicuramente un impatto modesto e dominano perciò i processi biologici.

Negli ecosistemi acquatici, specialmente in quelli lagunari, dove le acque poco profonde, elevate temperatura, specialmente nei mesi più caldi e sedimenti arricchiti in sostanze organiche, rappresentano molto spesso le zone dove si hanno i maggiori tassi di metilazione netta. Infatti, le maggiori concentrazioni di MeHg e i più alti tassi di metilazione sono generalmente riscontrati nei sedimenti superficiali o in loro prossimità. Inoltre, la presenza di acque di fondo anossiche si sono dimostrate favorevoli a migliorare il bioaccumulo netto di MeHg, spesso con la produzione *ex-novo* di MeHg nelle acque di fondo, stimolandone anche il flusso dal sedimento alla colonna d'acqua (Munthe et al., 2007).

1.3 Il mercurio nelle aree costiere del Friuli Venezia Giulia

Gli ambienti marino-costieri o di transizione sono caratterizzati da un elevato valore naturalistico anche se, purtroppo, sono frequentemente soggetti a molteplici impatti antropici che costituiscono la causa principale di alterazioni ambientali spesso irrimediabili.

Il bacino dell'Alto Adriatico, caratterizzato dalla bassa profondità dei fondali e da un limitato ricambio delle acque, è stato infatti riconosciuto dal D.Lgs. 152/2006 "area sensibile", ossia particolarmente vulnerabile all'inquinamento per le caratteristiche dei suoi fondali e delle sue correnti. All'interno di quest'area, le acque di transizione del Friuli Venezia Giulia si caratterizzano per la presenza di attività di pesca, acquacoltura e molluschicoltura molto sviluppate. Allo stesso tempo, tali ambienti costieri ospitano habitat naturali particolarmente preziosi e meritevoli di tutela, quali la Laguna di Marano e Grado, inserita tra i Siti di Interesse Comunitario (SIC) nella rete "Natura 2000" (Direttive "Habitat" 92/43/EEC e "Uccelli" 2009/147/EC).

Tuttavia le aree costiere del Friuli Venezia Giulia presentano un elevato grado di anomalia in relazione alla concentrazione di mercurio presente nell'ambiente acquatico costiero e, in particolare, nei sedimenti (Acquavita et al., 2012a). Questa specificità, unica nel panorama nazionale, è dovuta ad una doppia fonte di contaminazione: la prima localizzata nel bacino del fiume Isonzo che sfocia nel Golfo di Trieste, la seconda nel sistema fluviale Aussa-Corno all'interno delle Lagune di Marano e Grado (Covelli et al., 2009). Gli apporti fluviali isontini, interessati dalla contaminazione dovuta alla miniera di Idrija (Slovenia Occidentale), rimasta attiva per circa 500 anni, sono disperse nelle acque del Golfo verso occidente, a causa del prevalente sistema di circolazione antioraria delle correnti (Brambati, 1970).

La Laguna di Marano e Grado è un sistema ecologico di estrema rilevanza sia per specie e habitat presenti, sia per posizione nell'ambito dell'Alto Adriatico. Costituisce il più orientale fra i grandi sistemi lagunari e deltizi della costa. È Zona di Protezione Speciale (Direttiva Uccelli 2009/147/CE) e Sito di Importanza Comunitaria (Direttiva Habitat 92/43/CEE), inoltre rappresentano aree di sosta, di alimentazione e di riproduzione per una ricca fauna (ad esempio sono oltre 300 le specie di uccelli osservate) e nonché habitat floristico. Non va dimenticato il sistema delle valli da pesca ivi insediato, fondamentale area di nidificazione per molte specie di uccelli acquatici prioritarie di conservazione.

Nonostante sia un'area di considerevole importanza naturalistica, i suoi sedimenti sono caratterizzati dalla contaminazione da metalli pesanti (Piani e Covelli, 2001) e soprattutto, come affermato pocanzi, da quella storica del Hg. Per la zona orientale della Laguna sono state riportate da Covelli et al. (2008) concentrazioni di Hg totale nei sedimenti (9.5-14.4 mg kg⁻¹) di molto superiori al valore di background naturale stimato per l'area (0.13±0.04 mg kg⁻¹, Covelli et al., 2006b). Il Hg tende a diminuire progressivamente spostandosi dalla foce dell'Isonzo verso la Laguna di Marano che evidenzia valori inferiori (0.1-6.6 mg kg⁻¹). Anche se le sorgenti di contaminazione sono ormai cessate, le elevate concentrazioni di Hg presenti nei sedimenti

lagunari contribuiscono e contribuiranno anche nel prossimo futuro ad avere un significativo impatto negativo in quest'area (Covelli et al., 2007).

Molteplici studi sono stati eseguiti sulla contaminazione da Hg ed suoi effetti sul biota, in particolare, in quest'area lagunare, i risultati ottenuti dal "Piano di studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze tossiche persistenti nel bacino lagunare di Marano e Grado ed al suo risanamento" (Brambati, 1997) anche nei diversi anelli della rete trofica, dagli organismi bentonici al fito e zooplancton, dai molluschi alle specie ittiche (prede e predatori) fino all'avifauna e all'uomo (Brambati, 1997; 2001). Anche un altro progetto, intitolato "Rimobilizzazione e biodisponibilità del mercurio in ambienti lagunari e fluviali regionali" (Brambati et al., 2005), ha rilevato concentrazioni significative di Hg nei sedimenti. Un'analisi speciativa preliminare ha evidenziato che il Hg in forma cinabrifera domina il settore centrale del bacino lagunare di Porto Buso, mentre quella non cinabrifera, legata prevalentemente alla sostanza organica e alle granulometrie più fini dei sedimenti, è più abbondante alla foce dell'Aussa-Corno. La distinzione tra queste due forme ha permesso di identificare anche le forme di Hg potenzialmente rimobilizzabili dai sedimenti di fondo rendendolo, in determinate condizioni ambientali, maggiormente biodisponibile per il biota (Piani et al., 2005).

Anche studi risalenti a pochi anni fa hanno dimostrato che la risospensione del sedimento può comportare una maggior mobilità del metallo favorendone la biodisponibilità (es. Emili et al., 2014; Acquavita et al., 2012b). Proprio di recente sono state portate a termine alcune sperimentazioni in laboratorio nell'ambito del progetto MIRACLE (*Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment*), nel quale sono state prese in esame le dinamiche delle specie mercurifere in colonna d'acqua a seguito di fenomeni di risospensione e la loro potenziale pericolosità verso le specie acquatiche faunistiche.

Pertanto, appurata la presenza del Hg nella Laguna di Marano e Grado nelle sue diverse forme (disciolto, associato al materiale particellato o alle frazioni colloidali), e sapendo anche che lungo la fascia costiera regionale è molto diffusa l'acquacoltura, (itticoltura e mitilicoltura), sorgono spontanei alcuni interrogativi riguardanti la possibile influenza del metallo su quest'attività e viceversa, gli effetti delle attività ittiche produttive sulle caratteristiche chimico-fisiche della colonna d'acqua e sullo spessore più superficiale del sedimento di fondo in relazione alla produzione del MeHg *in situ*. L'elevata quantità di materia organica di provenienza fecale potrebbe costruire il substrato energetico per l'attività batterica a cui la metilazione è principalmente legata. Dall'altra parte il rilascio in colonna d'acqua del MeHg accumulatosi preferenzialmente nel sedimento potrebbe interferire con l'attività biologica delle comunità ittiche di allevamento.

A questo proposito, diversi lavori hanno dimostrato come le attività di acquacoltura di tipo intensivo (Belias et al., 2003; Belias et al., 2007), possano avere un forte impatto sull'ambiente pelagico e sul fondale. Il sedimento di fondo, infatti, risulta essere arricchito da biodeposizioni, come materiale fecale e pseudofeci, accumuli di mangimi in eccesso, nutrienti (nitriti, nitrati, fosfati), antivegetativi, ecc. L'arricchimento di sostanza organica e la sua conseguente

mineralizzazione determina un forte rilascio di nutrienti inorganici e di altre specie chimiche dal sedimento alla colonna d'acqua (Asmus et al., 1995). L'incremento dell'attività batterica induce inoltre un maggior consumo di ossigeno, una conseguente maggiore riduzione dei solfati (Dahlback e Gunnarson, 1981) ed un'intensa denitrificazione provocando emissioni di gas ad effetto serra (GHG) quali CH₄ e N₂O, precipitazioni e/o rimobilizzazioni di metalli pesanti presenti nel sedimento e nelle acque, che potrebbero provocare anossia con conseguente moria della fauna e della flora bentica.

Sempre nell'ambito dell'acquacoltura, anche le ricerche condotte da Covelli et al. (2008) e da De Vittor et al. (2012) in una valle da pesca della Laguna di Grado, la Valle Artalina, hanno messo in evidenza da un lato, la maggior metilazione del Hg all'interfaccia acqua-sedimento con successiva evasione del MeHg dal sedimento alla colonna d'acqua nell'ambiente vallivo rispetto a quello lagunare, specialmente nei mesi estivi e in condizioni di anossia, e dall'altro elevate concentrazioni di carbonio organico, azoto e fosforo totale nei sedimenti e di carbonio organico ed inorganico disciolto, fosfati e ione ammonio nelle acque di fondo.

Oltre alla Valle Artalina, una delle poche valli da pesca rimaste ancora attive nella Laguna di Grado e che deve affrontare la medesima problematica è la Val Noghera, divenuta sito sperimentale per l'attività di ricerca del dottorato proprio per le evidenze di bioaccumulo di Hg in alcune specie ittiche d'interesse commerciale.

2 AREA DI STUDIO

2.1 L'acquacoltura nella Laguna di Marano e Grado

I sistemi lagunari sono considerati come altamente vulnerabili e perciò protetti dalla Direttiva Europea Habitat. Attualmente sono considerati all'interno della *European Water Framework Directive* (WFD, 2000/60/EC) sotto la categoria delle acque di transizione, volta a prevenire il deterioramento qualitativo e quantitativo, migliorare lo stato delle acque e assicurare un utilizzo sostenibile, basato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili. L'applicazione di questa Direttiva prefiggeva il raggiungimento di un "buono stato ecologico" per tutte le acque di superficie entro il 2015. La direttiva 2000/60/CE è stata recepita in Italia attraverso il decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152. Il decreto legislativo, con l'art. 64 ha ripartito il territorio nazionale in 8 distretti idrografici e prevede per ogni distretto la redazione di un piano di gestione, attribuendone la competenza alle Autorità di distretto idrografico.

Successivamente al D.Lgs. 152/2006 sono seguiti i principali relativi decreti attuativi per le acque superficiali: Decreto Tipizzazione D.M. 131/2008 - Regolamento recante "i criteri tecnici per la caratterizzazione dei corpi idrici (tipizzazione, individuazione corpi idrici, analisi delle pressioni)"; Decreto Monitoraggio D.M. 56/2009 - Regolamento recante "i criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del D.Lgs. 152/2006" e Decreto Classificazione D.M. 260/2010 - Regolamento recante "i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del D.Lgs. 152/2006".

La Laguna di Marano e Grado è perciò compresa in un più ampio sistema, ovvero nel "Bacino Idrografico delle Alpi Orientali", e costituisce il più orientale fra i grandi sistemi lagunari e deltizi della costa adriatica. La definitiva caratterizzazione dei corpi idrici (D.M. 131/2008) è stata valutata attraverso l'applicazione del modello DPSIR (cioè *Driving forces, Pressure, State, Impact and Response*) tenendo in considerazione le principali pressioni, quali ad esempio i nutrienti e l'arricchimenti di materia organica, la presenza di sostanze prioritarie e le attività di acquacoltura. Su queste basi sono stati identificati 17 corpi idrici, quattro dei quali sono stati classificati come "fortemente modificato" a seguito di sostanziali modifiche morfologiche dovute alle attività antropiche (es. significativi cambiamenti del regime idraulico, ex allevamenti ittici), tali da trasformare la naturalità di partenza.

La Laguna è inoltre una Zona di Protezione Speciale (Direttiva Uccelli 2009/147/CE) e Sito di Importanza Comunitaria (Direttiva Habitat 92/43/CEE), che rappresenta un'indispensabile area di sosta, di alimentazione e di riproduzione per una ricca fauna (ad esempio sono oltre 300 le specie di uccelli osservate) e nonché habitat floristico. Non va dimenticato il sistema di valli da pesca ivi insediato, fondamentale area di nidificazione per molte specie di uccelli acquatici prioritarie di

conservazione. Pertanto, grazie alla loro morfologia e funzionalità, le aree costiere e, in particolare, quelle lagunari, sono ben disposte ad accogliere le diverse attività di acquacoltura.

L'acquacoltura può essere definita come l'attività che viene svolta nell'intento di produrre beni utili alla propria esistenza mettendo a frutto l'ambiente acquatico (Ravagnan, 1992). Si vede quindi la necessità di sfruttare questi ambienti naturali, ed è proprio in quest'ottica che a partire dal '800 la pratica della vallicoltura trova il suo più rapido sviluppo nell'Alto Adriatico. L'importanza delle lagune costiere per l'esercizio vallivo, e per l'acquacoltura più in generale, è indubbiamente legata sia alla natura fisica delle stesse, con confini ben definiti e talvolta facilmente controllabili che consentono di poter isolare le popolazioni ittiche, sia all'elevata disponibilità trofica di questi ambienti, che li rende aree privilegiate per tali attività.

La principale forma di acquacoltura nella Laguna di Marano e Grado è la vallicoltura che può essere improntata su due diverse pratiche di allevamento della fauna ittica, quella estensiva e quella intensiva, tra loro diverse sia per il grado di sfruttamento e di dipendenza dall'ambiente, che per il livello di condizionamento dello stesso. La prima si avvale unicamente della disponibilità trofica naturale, affidando l'alimentazione della fauna ittica esclusivamente alle risorse ambientali. In questa pratica gli interventi dei vallicoltori sono in genere indirizzati a controllare il regime idraulico, a scegliere le specie ittiche più adatte all'allevamento, a conservare e a proteggere la naturale morfologia dell'habitat, a seminare gli avannotti, a selezionarli e a pescarli una volta divenuti adulti. A queste mansioni se ne aggiungono altre, quali opere di manutenzione straordinaria e, cosa molto importante, la difesa del prodotto, in particolare dagli uccelli ittiofagi, su tutti il cormorano (D'Aietti et al., 2007). Al contrario, la pratica intensiva, vede il fattore alimentare regolato esclusivamente dall'allevatore, quindi un'attività improntata sulla sola somministrazione di mangimi per l'intero ciclo produttivo.

Attualmente, la tecnica di allevamento più impiegata nelle valli da pesca della Laguna di Marano e Grado si basa su un approccio intermedio tra le due pratiche, definito integrato o semi-intensivo. La pratica semi-intensiva comporta una suddivisione della valle in diversi settori di allevamento, impostati in modo da garantire una perfetta integrazione funzionale ed energetica tra intensivo ed estensivo; quindi fondato sia sulla somministrazione di mangimi che sul pascolo nell'ambiente vallivo.

Lo schema di conduzione è quello collaudato da secoli e si basa sulla semina del novellame in primavera (la montata naturale è divenuta del tutto insufficiente al passaggio dalle valli semi-arginate ad arginate; il novellame selvaggio è divenuto insufficiente e da anni si fa ricorso al novellame di orata e branzino da fecondazione artificiale), sull'ingrasso dei pesci durante il periodo estivo e sulla "coltura mediante chiamata del prodotto" che ha raggiunto la taglia commerciale. Attualmente però, nella maggior parte delle valli, la taglia commerciale viene raggiunta raccogliendo il pesce in apposite vasche di sverno e alimentandolo a mangimi, in cui la maggiore profondità delle vasche rispetto ad altre parti della valle, la copertura e la possibilità di mitigare la temperatura con acqua calda artesiane garantiscono il prodotto (specialmente le orate) dalle morie a cui va generalmente incontro in valle aperta durante l'inverno.

I sistemi di allevamento lagunari sono destinati principalmente alla produzione di nicchie trofiche sufficientemente differenti da non entrare in competizione, quali l'orata, il branzino, cinque specie locali di cefali (famiglia *Mugilidae*) e, in rari casi, anche sull'anguilla (*Anguilla anguilla*).

Un recente lavoro portato a termine dall'ARPA e dall'Università di Udine (Cosolo et al., 2015) ha fornito gli ultimi dati in merito alla superficie utilizzata per l'attività di vallicoltura. Per la Laguna di Marano, la superficie occupata da valli da pesca risulta essere pari ad un totale di 300 ettari, mediamente 20 ettari a valle, tutte localizzate lungo l'argine di conterminazione lagunare, con collegamenti stradali e allacciamento alla rete elettrica, a vantaggio dei costi di conduzione. Sono gestite come allevamenti intensivi o semi-intensivi; prevedono quindi densità di stoccaggio elevate e regolare somministrazione di mangime ai pesci. Solo una valle da pesca, peraltro la più estesa (valle Pantani, 100 ettari), presenta le condizioni per un allevamento di tipo estensivo. Differentemente, in Laguna di Grado le valli, che ricoprono all'incirca 1,400 ettari in totale, sono di dimensioni maggiori ed esercitano prevalentemente l'allevamento estensivo, il che si traduce in una gestione più naturale degli ambienti presenti.

La vallicoltura sta vivendo oggi una crisi molto forte, da una parte per gli elevati costi di gestione e produzione, che ha portato molte valli alla conduzione familiare, e dall'altra per la concorrenza del pesce allevato all'estero e per le difficoltà nel fronteggiare le avversità naturali (condizioni meteorologiche, uccelli ittiofagi) ed antropiche (inquinamento da mercurio). A conferma della grave crisi che attanaglia il settore, solo tre valli oggi sono pienamente produttive a Marano e Carlino, per una superficie di 80 ettari circa, mentre a Grado operano 11 valli per una superficie di 720 ettari circa. Più della metà della superficie totale valliva è quindi improduttiva. La crisi della vallicoltura è stata attribuita alla mancanza delle ordinarie attività di manutenzione, dallo scavo dei canali e delle vasche di allevamento all'insufficiente gestione della vegetazione alofila in valle, con riflessi negativi sulle potenzialità naturalistiche di tali ambienti. A questo si aggiunge anche il profondo cambiamento della pratica di allevamento: da un'attività prevalentemente basata sulla pratica estensiva si è passati ad una semi-intensiva o quasi esclusivamente intensiva degli ultimi anni, nata perlopiù dalla necessità di soddisfare in tempi sempre più ristretti le richieste sempre maggiori del mercato.

Queste criticità hanno coinvolto, in parte, anche una delle valli da pesca più estese del settore gradese, la Val Noghera, diventata oggetto di questo studio.

2.2 La Val Noghera

La Val Noghera è una delle valli da pesca più estese della Laguna di Grado e ricade all'interno del Corpo Idrico FM 401, laddove FM è un acronimo di significato "Fortemente Modificato" in quanto, come anticipato nel paragrafo precedente, a seguito delle attività antropiche ha subito cambiamenti tali da modificarne la naturalità di partenza.

La valle si colloca geograficamente nel bacino di Porto Buso, dove occupa una superficie di circa 270 ettari (Gatto e Marocco, 1992), dista dal mare appena un chilometro e questo le ha permesso di sfruttare al meglio il flusso e deflusso della marea per regolare la circolazione dell'acqua al suo interno attraverso le chiaviche (Figura 2). L'intera valle può usufruire inoltre della presenza di fonti d'acqua dolce freatica fornita da ben sette pozzi, con temperature che raggiungono i 33 °C, che vengono utilizzate per contenere la salinità estiva e mitigare le condizioni di rigidità invernale all'interno delle peschiere di sverno. Oltre all'attività di allevamento del pesce, per pochi mesi all'anno (dalla terza settimana di settembre a fine gennaio), e solo nel fine settimana, viene praticata la caccia alle anatre.

Inizialmente la valle si estendeva su un'area molto più vasta rispetto a quella odierna, poi, in periodi storicamente differenti, la costruzione degli argini ha comportato modifiche sostanziali tali da definirne l'attuale perimetrazione. La valle, inoltre, non è un unico ambiente, bensì è stata divisa in due settori morfologicamente differenti e non comunicanti tra loro. Il settore sud-occidentale, arginato alla fine del 1800, racchiude un'area piuttosto ridotta (circa 60 ettari) che, proprio per tale ragione, prende il nome di Vallesina (più antico); e il settore orientale, confinato verso la fine degli anni '60, e racchiuso nel bacino lagunare più interno dove occupa i rimanenti 210 ettari. Questi due settori, oltre a differenziarsi per posizione e tempi di costruzione degli argini, sono gestiti diversamente. In Vallesina il ricambio dell'acqua viene garantito da due chiaviche, C4 e C5, che vengono aperte e chiuse a seconda dell'attività gestionale. La chiavica C4 è una porta vinciana che permette all'acqua di entrare o uscire in base all'escursione di marea ma, nei mesi più caldi, viene aperta periodicamente dal gestore per garantire un maggior ricambio idrico, utilizzata quindi come una "chiavica di scarico". La chiavica C5, invece, chiamata anche "chiavica di carico", consente all'acqua lagunare del Canale di Morgo di entrare in Vallesina quando ritenuto necessario.

Per quanto riguarda il settore orientale, quello più ampio e recente dal punto di vista della perimetrazione, usufruiva inizialmente di tre chiaviche (C1, C2 e C3) per garantire il ricambio idrico. Nel 1992, però, la chiavica C3 venne chiusa lasciando effettivamente operative solo la C1 (chiavica di carico) e la C2 (chiavica di scarico). La chiavica C1 viene aperta direttamente dal gestore per far entrare l'acqua lagunare durante la fase di marea crescente, e rimane aperta finché la marea si trova in questa fase tidale. La seconda (C2), invece, è una porta vinciana che fa uscire l'acqua sfruttando la fase calante della marea. Infatti, quando il livello dell'acqua lagunare si

abbassa (fase di marea calante), la chiavica si apre autonomamente per far uscire l'acqua dalla valle che risulta avere un livello idrico superiore.

Questo settore di valle inoltre, dispone di diverse vasche di raccolta del pesce, adibite all'allevamento delle specie attraverso la somministrazione di mangimi fino al raggiungimento della taglia commerciale (Figura 2).



Figura 2. L'area di studio, la Val Noghera, dove sono evidenziate le chiaviche, i due siti sperimentali (VN1 e VN3) e le vasche di allevamento.

Per quanto riguarda l'attività di allevamento, la Val Noghera presenta i caratteri tipici della "vallicoltura integrata" (D'Aietti, 2007) o semi-intensiva (Boatto e Signora, 1985), seppur parzialmente arricchita dal punto di vista alimentare da mangimi forniti al novellame delle specie più pregiate. La vallicoltura integrata è una soluzione intermedia tra quella estensiva, che si avvale unicamente della disponibilità trofica naturale, affidando l'alimentazione della fauna ittica esclusivamente alle risorse ambientali, e quella intensiva, dove il fattore alimentare è regolato dall'allevatore (improntata sulla somministrazione di mangimi), tra loro diverse sia per il grado di sfruttamento e di dipendenza dall'ambiente che per il livello di condizionamento dello stesso. L'allevamento è indirizzato prevalentemente a branzini (*Dicentrarchus labrax*), orate (*Sparus aurata*), alle specie più pregiate di cefalo (*Mugil auratus*, *Chelon labrous*, *Liza salienis*, *Mugil cephalus*) e anche all'anguilla (*Anguilla anguilla*).

Nonostante la produttività ittica sia sempre stata notevole, già una ventina d'anni fa furono riscontrate elevate concentrazioni di Hg nei sedimenti nonché i primi effetti di bioaccumulo del metallo lungo la rete trofica acquatica (Brambati, 1997). Concentrazioni importanti sono state riscontrate a partire da alcune specie algali allo zooplancton e molluschi, fino ad arrivare alle specie ittiche d'interesse commerciale come l'orata (es. 4.0 mg kg^{-1}) ed il branzino (es. 2.5 mg kg^{-1}), i cui valori hanno superato di gran lunga i 0.5 mg kg^{-1} di Hg stabiliti dalla legislazione italiana (Reg. No 1881/2006 CE).

3 PIANIFICAZIONE DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA IN CAMPO E ANALITICHE IN LABORATORIO

Una volta definite le caratteristiche della valle da un punto di vista morfologico e operativo-gestionale, si è pianificata in maniera dettagliata l'attività di ricerca sul ciclo biogeochimico del Hg all'interno dell'ecosistema vallivo. Sperimentazioni *in situ* all'interfaccia acqua-sedimento, indagini sul ruolo dei sedimenti e sulla sua biodisponibilità in fase solida (sedimento) e disciolta (acque interstiziali e colonna d'acqua), studio, in via del tutto preliminare, delle interazioni del mercurio elementare gassoso (gaseous elemental mercury, GEM) con l'atmosfera attraverso una prima sperimentazione *in situ* all'interfaccia acqua-aria e analisi sulla componente ittica sono state oggetto di questo lavoro.

Data la multidisciplinarietà della ricerca, questo paragrafo è stato dedicato ad una descrizione schematica delle singole attività svolte (Figura 3), suddivise in sette paragrafi, ognuno dei quali tratterà una fase del lavoro comprendente le tecniche di campionamento, di manipolazione e preparazione dei campioni e di analisi strumentale (Figura 4) eseguite sulle differenti matrici (solida, disciolta e gassosa).

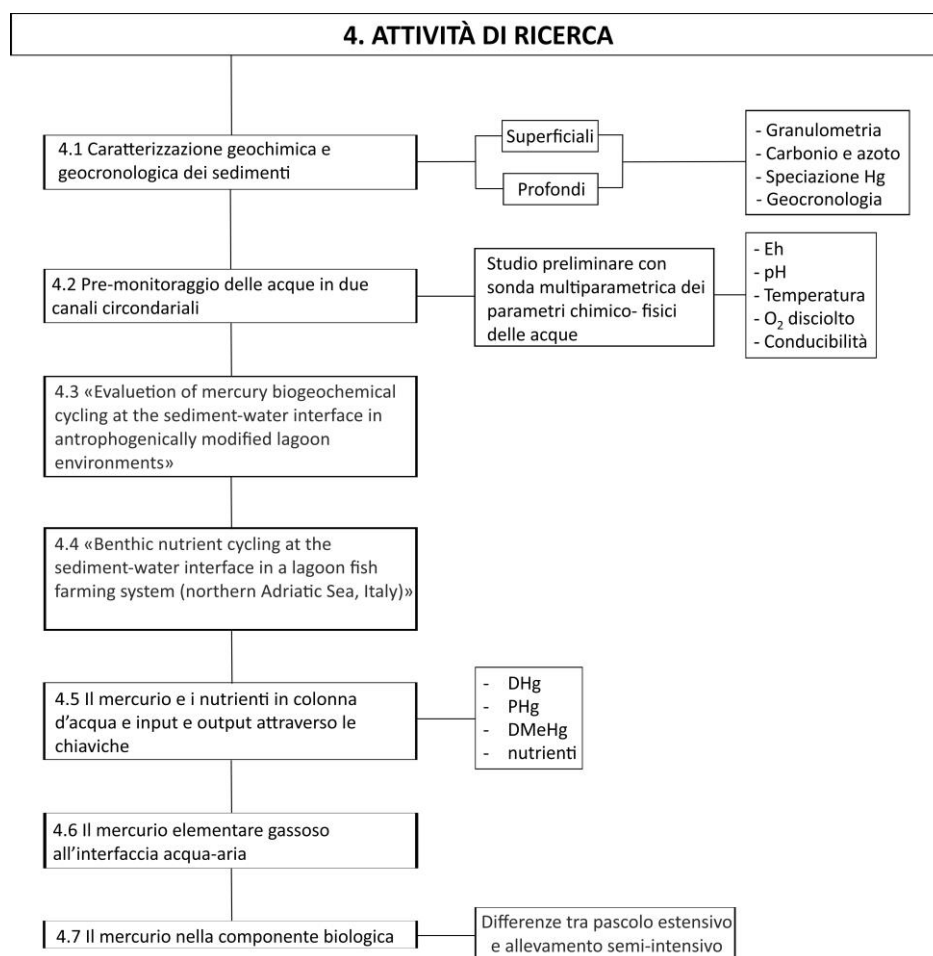


Figura 3. Rappresentazione schematica delle attività di ricerca.

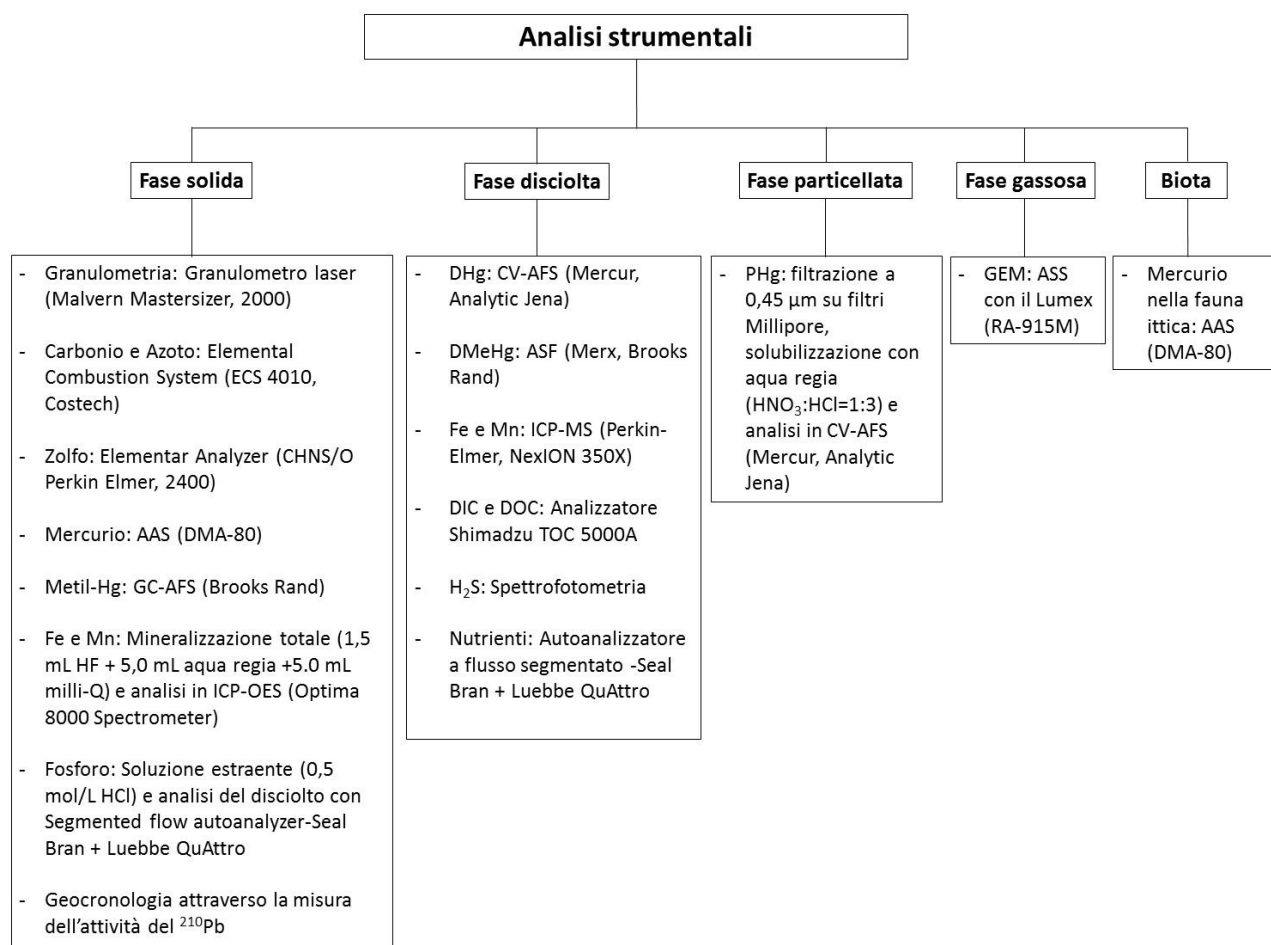


Figura 4. Rappresentazione schematica delle analisi strumentali.

La descrizione dettagliata riguardante il trattamento del campione e le tecniche analitiche impiegate relative alla fase solida (granulometria, carbonio, azoto, zolfo, fosforo, Hg e MeHg nei sedimenti) e disciolta (DHg, DMeHg, ferro (Fe), manganese (Mn), nutrienti, carbonio inorganico disciolto (DIC), carbonio organico disciolto (DOC), acido solfidrico (H₂S)) sono riportate nei lavori Petranich et al. (*in press*) e Petranich et al. (*revised version submitted*). Tutte le altre analisi strumentali applicate sono state descritte nei corrispettivi paragrafi di appartenenza.

Gli esperimenti *in situ* con la camera bentica sono stati portati a termine grazie anche alle attività di operatore subacqueo del Dott. Stefano Cirilli del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste.

Le analisi granulometriche, del carbonio e dell'azoto nei sedimenti, del Hg nei sedimenti e in fase disciolta sono state eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste rispettivamente da Mauro Bussi (granulometria), Cristiano Landucci (carbonio e azoto) e dalla sottoscritta per il Hg.

La determinazione del Fe e Mn in fase solida e disciolta è stata eseguita personalmente in collaborazione con il Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche sotto la supervisione del Prof. Giampiero Adami e del Dott. Matteo Crosera.

Le analisi del MeHg in fase disciolta sono state eseguite personalmente presso il Department of Environmental Sciences dello Jožef Stefan Institute di Lubiana, gestito dalla Prof. Milena Horvat.

Le analisi del MeHg e del fosforo nei sedimenti e dei nutrienti sono state eseguite personalmente presso i laboratori ARPA FVG, in collaborazione con il Dottor Alessandro Acquavita.

La determinazione dello zolfo nel sedimento è stata eseguita presso i laboratori della Marine Biological Station di Pirano sotto la supervisione del Prof. Jadran Faganeli.

Le analisi del DIC, DOC, H₂S in fase disciolta sono state portate a termine nei laboratori della sezione oceanografica dell'Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale (OGS) dalla Dott. ssa Cinzia De Vittor.

4 ATTIVITÀ DI RICERCA

Questa sezione è stata ripartita in sette paragrafi, ognuno dei quali tratterà un argomento di ricerca ben definito: dalla caratterizzazione geochimica e geocronologica dei sedimenti allo studio dei processi biogeochimici di mercurio e nutrienti che avvengono all'interfaccia acqua-sedimento, in colonna d'acqua e all'interfaccia acqua-aria, fino al bioaccumulo del metallo da parte della fauna ittica.

4.1 Caratterizzazione geochimica e geocronologica dei sedimenti

Questo paragrafo tratterà da un lato la caratterizzazione geochimica dei sedimenti superficiali e di fondo della Val Noghèra, basata principalmente sulla determinazione della concentrazione totale del mercurio (Hg) e delle principali forme chimiche con le quali si presenta nella fase solida, ottenute a seguito di un processo di speciazione eseguito mediante pirolisi (Fernández-Martínez et al., 2015), e dall'altro la cronologia dei sedimenti attraverso la misura dell'attività del ^{210}Pb (Covelli et al., 2012).

- Operazioni in campo

Al fine di ottenere una distribuzione dei valori di concentrazione del Hg nei sedimenti dell'intera area valliva, sono state scelte 20 stazioni presso le quali campionare i sedimenti superficiali e profondi (Figura 5). I sedimenti superficiali, che rappresentano i primi 2 cm del fondale, sono stati campionati con una benna dalla capacità di 2L sia all'interno dei canali circondariali, profondi 1.5-2.0 metri, che in specchi d'acqua dal battente molto ridotto, chiamati "chiari di valle" (circa 20-30 cm). Una volta raccolto il sedimento, è stato dapprima misurato il potenziale di ossido-riduzione (Eh) e poi si proceduto con la sua omogeneizzazione e la suddivisione in due aliquote, una per le analisi geochimiche (Hg, carbonio e azoto) e una per quelle granulometriche (Figura 6).

Per confrontare i dati provenienti dalla valle con un'area non soggetta all'attività di allevamento, è stato preso un campione di sedimento superficiale in mare aperto (M-1).

Tenendo conto del ridotto battente d'acqua che caratterizza alcune delle stazioni investigate, ne sono state scelte cinque per campionare i sedimenti profondi (VN-2, VN-4, VN-12, VN-18 e VN-20). In ciascuna stazione è stata prelevata una carota di sedimento per mezzo di un liner in PVC (1 m di lunghezza e 5 cm di diametro), sigillata poi alle due estremità con dei tappi e conservata al buio in camera termostata a 4 °C.



Figura 5. I punti segnalati dell'indicatore giallo rappresentano i sedimenti superficiali campionati. I punti che sono stati anche cerchiati in arancione indicano le carote di sedimento prelevate.

Nella stazione VN-2, sono state prelevate due carote, una da destinare alla caratterizzazione geochimica e l'altra per poter stimare il tasso di sedimentazione recente (ultimi 100-150 anni) e l'eventuale variazione temporale (Nittrouer et al., 1979) attraverso la misura dell'attività del ^{210}Pb , al fine ultimo di stabilire l'età del sedimento.



Figura 6. Operazioni di campionamento del sedimento: carote lunghe (a sinistra) e benne (a destra).

- Metodologie analitiche

La geochimica dei sedimenti.

Una descrizione dettagliata delle analisi granulometriche e geochimiche (Hg totale, carbonio e azoto) è stata riportata in Petranich et al. (*in press*).

Per determinare, invece, le tre principali forme chimiche con le quali il Hg può presentarsi nei sedimenti, come Hg metallico (Hg(0)), Hg legato a carbonati, ossidi e idrossidi di ferro e manganese e alla sostanza organica (Hg-bound) e cinabro (HgS), ogni campione è stato sottoposto ad un processo di speciazione speditiva eseguito mediante pirolisi (Fernández-Martínez et al., 2015).

Dopo aver pesato 1 g di sedimento liofilizzato e omogenizzato a 420 µm, il primo step ha previsto il suo riscaldamento a 80°C per 8 ore allo scopo di eliminare la componente metallica Hg(0) (Navarro et al., 2006; Sladek e Gustin, 2003). Dopo tale operazione, il campione è stato analizzato al DMA-80 per determinare il contenuto in Hg rimasto ancora nel sedimento, comprensivo cioè delle frazioni Hg-bound e HgS. Il risultato differirà dalla prima analisi del campione tal quale (determinazione del THg) della frazione di Hg(0) eventualmente persa. Dalla differenza, quindi, tra il THg e quest'ultimo risultato (Hg-bound + HgS), si ottiene la concentrazione di Hg(0). Procedendo con il secondo step, lo stesso sedimento viene riscaldato a 250°C per 48 ore (Biester e Scholz, 1997; Navarro et al., 2006) allo scopo di eliminare, questa volta, la frazione Hg-bound. Anche in questo caso si procede all'analisi del contenuto in Hg rimasto nel sedimento e, il risultato derivante dal DMA-80, rappresenterà la sola frazione cinabrifera eventualmente presente (HgS). Infine, la differenza tra il contenuto di Hg dopo il primo step (Hg-bound + HgS) e quello dopo il secondo (HgS) restituirà il valore della concentrazione di Hg-bound presente nel sedimento.

La geocronologia dei sedimenti.

La stima dei tassi o velocità di sedimentazione e accumulo è stata ottenuta attraverso la misura dell'attività del ^{210}Pb , isotopo radioattivo naturale appartenente alla serie di decadimento di ^{238}U . Negli ambienti acquatici, la principale sorgente di ^{210}Pb è costituita dall'atmosfera, dove tale isotopo è prodotto dal decadimento del ^{222}Rn , il quale a sua volta proviene in massima parte dall'emanazione dai suoli. Negli ultimi 40 anni, il ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.3$ anni) è stato ampiamente utilizzato come tracciante di processi sedimentari in ambiente acquatico, su una scala temporale di 100-150 anni.

Ambienti lacustri e marino-costieri sono influenzati da significativi apporti terrestri di questo isotopo, mentre in ambienti marini profondi esso deriva principalmente dal decadimento del ^{226}Ra disciolto nell'acqua. Nel sedimento è presente anche il ^{210}Pb "supported" (o di background) che deriva dal decadimento *in situ* del ^{226}Ra .

Le attività di ^{210}Pb “totale” misurate rappresentano la somma della frazione “supportata” e di quella “in eccesso” proveniente dall’esterno. La distribuzione dell’isotopo “in eccesso” in funzione della profondità nel sedimento viene utilizzata per il calcolo delle velocità di sedimentazione e dell’età dei sedimenti. In condizioni ottimali, il profilo di ^{210}Pb totale presenta un andamento esponenziale, decrescente verso il basso e tendente ad un valore costante che rappresenta l’attività di ^{210}Pb “supportato”.

Nell’analisi del profilo di attività dei radionuclidi è necessario considerare il problema della compattazione dei sedimenti, ovvero il progressivo decremento del contenuto d’acqua negli strati a causa del peso dei sedimenti sovrastanti, che grava su di loro. Per far sì che il profilo del radionuclide non sia influenzato da questo fenomeno, occorre correggere l’asse delle profondità assumendo che tutti gli strati abbiano la medesima porosità. Per il calcolo del contenuto d’acqua, della porosità e della densità apparente (*dry bulk density*) dei sedimenti è stata utilizzata la perdita in peso ottenuta essiccando il sedimento alla temperatura di 60°C per 24 ore. Questa quantità costituisce il peso dell’acqua contenuta nel sedimento e permette il calcolo della porosità secondo la formula suggerita da Berner (1971):

$$\phi = w \rho_s / [w \rho_s + (1 - w) \rho_w]$$

dove w corrisponde alla frazione d’acqua sul peso totale, ρ_s alla densità media delle particelle di sedimento e ρ_w alla densità dell’acqua interstiziale. I valori utilizzati di ρ_s e ρ_w sono stati rispettivamente 2.6 e 1.029 g cm⁻³. Dalla relazione precedente è possibile quindi ricavare il valore della densità apparente (ρ_a) in g cm⁻³:

$$\rho_a = \rho_s (1 - \phi)$$

A questo punto la profondità di massa (Z , in g cm⁻²) viene calcolata come la sommatoria dello spessore di ogni fetta (s) moltiplicato per la sua densità apparente:

$$Z_n = s_1 \rho_{a1} + s_2 \rho_{a2} + \dots + s_n \rho_{an}$$

Il ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.3$ anni) decade a ^{210}Bi e poi a ^{210}Po ($t_{1/2} = 138.4$ giorni) emettendo particelle beta e radiazioni gamma a bassa energia. Le fasi del metodo utilizzato in questo esperimento fanno riferimento alla metodologia messa a punto da Frignani e Langone (1991) e da Frignani et al. (1993).

Presso l’ISMAR-CNR di Bologna, sono state misurate le attività del ^{210}Pb con spettrometria alfa su un numero totale di 14 campioni corrispondenti ad altrettanti livelli di spessore centimetro, con lo scopo di stimare i tassi di sedimentazione recenti (ultimi 100-150 anni) e la loro eventuale variazione temporale (Nittrouer et al., 1979).

- Risultati e discussione

Per tutti i valori espressi in concentrazione e in percentuale, sia per quanto riguarda il Hg e la relativa speciazione chimica, sia per quanto riguarda i dati granulometrici, carbonio, azoto e potenziale redox dei sedimenti superficiali (benne) e profondi (carote), si vedano gli Allegati (Allegati 1-6).

Per quanto riguarda le analisi granulometriche, di seguito sono riportate le composizioni tessiturali dei sedimenti superficiali, con riferimento ai primi 2 cm (Figura 7), e profondi, provenienti dalle delle carote (Figura 8), espresse secondo nelle tre componenti principali (sabbia, silt e argilla) della classificazione di Shepard (1954).

I sedimenti superficiali sono costituiti prevalentemente da silt, corrispondente mediamente al 72% del sedimento in tutte le stazioni campionate e sono risultate piuttosto conformi le granulometrie trovate per i primi centimetri delle carote. Anche in queste ultime domina questa frazione (in media 71.6 % in VN-2, 61.9 % in VN-4, 75.6 % in VN-12, 57.9 % in VN-18 e 70.2 % in VN-20) seguita dalla sabbia e dall'argilla. Entrando nel dettaglio, l'alternanza tra silt e silt sabbioso caratterizza l'intera colonna sedimentaria, eccezion fatta per VN-12, dove prevale il silt dal livello 5-6 cm fino al fondo carota, e per VN-4, costituita da sabbia siltosa sotto i primi 10 cm.

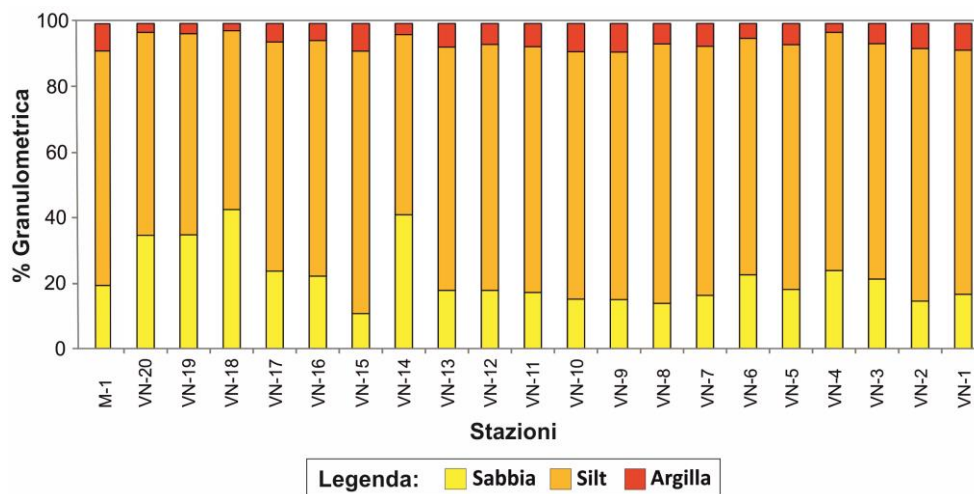


Figura 7. Istogramma rappresentativo delle percentuali di sabbia, silt e argilla nei sedimenti superficiali investigati.

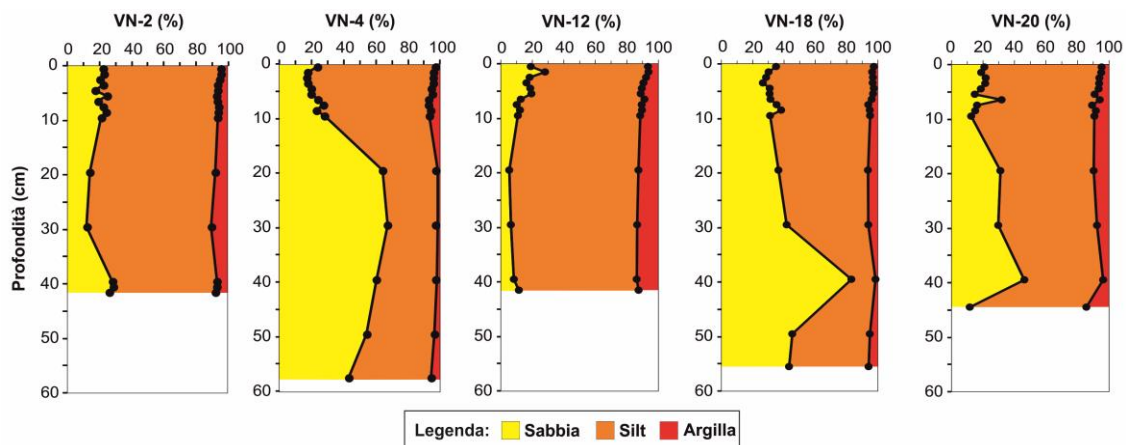


Figura 8. Profili verticali delle variazioni in percentuale di sabbia, silt e argilla nelle carote considerate in questo studio.

I risultati granulometrici hanno mostrato una prima differenza tra i sedimenti del settore orientale della valle e quelli del settore occidentale. I sedimenti campionati nella parte più orientale presentano una percentuale di sabbia minore rispetto a quelli del settore occidentale, rispettivamente tra 13.9% (VN-8) e 22.7% (VN-6) nella parte orientale e tra 21.4% (VN-3) e 42.9% (VN-18) nella parte occidentale. Anche i sedimenti profondi mettono in risalto tale evidenza: le carote VN-4 (33.6%), VN-18 (37.9%) e VN-20 (22.2%) hanno una percentuale sabbiosa di gran lunga superiore rispetto alle altre due più orientali (Figura 8). Questa situazione è probabilmente da associare ad un maggior apporto di materiale sabbioso proveniente dagli ambienti di cordone litorale e dalle bocche tidali verso il settore occidentale della valle, mentre apporti di materiale fine proveniente dall'entroterra lagunare caratterizzano il settore orientale a scapito della sabbia marina.

Per quanto riguarda il contenuto di carbonio e azoto nei sedimenti superficiali, i valori percentuale del carbonio totale (C_{tot}) sono compresi tra 4.84% (VN-12) e 8.39% (VN-18), del carbonio organico (C_{org}) tra 1.60% (VN-15) e 4.45% (VN-20) e dell'azoto totale (N_{tot}) tra 0.16% (VN-15) e 0.56% (VN-20) (Allegato 1). Allo scopo di valutare la provenienza della sostanza organica presente nei sedimenti, è stato calcolato il rapporto molare C_{org}/N_{tot} per tutti i campioni. Valori > 14 indicano un'origine terrestre della sostanza organica (Goñi et al., 2003), dove l'arricchimento in carbonio deriva principalmente delle piante vascolari, mentre valori < 10 sono rappresentativi di un'origine marina, arricchita in azoto biogenico derivante dal fitoplancton e dal bacterioplancton (Ogrinc et al., 2003). Il rapporto molare è risultato compreso in un ampio intervallo, da 6.0 (VN-4) a 17.5 (VN-6).

I sedimenti delle carote sono risultati abbastanza diversi tra loro; le carote VN-2, VN-12 e VN-18 mostrano profili verticali per C_{tot} (rispettivamente 6.02 ± 0.36 %, 4.05 ± 0.63 %, 7.80 ± 0.54 %), C_{org} (rispettivamente 6.02 ± 0.36 %, 1.40 ± 0.44 %, 2.04 ± 0.48 %) e, solo per le prime due, anche per N_{tot} (rispettivamente 0.1 ± 0.10 %, 0.14 ± 0.06 %), piuttosto costanti con la profondità (Figura 9). Nelle carote VN-4 e VN-20, invece, mostrano una certa variabilità, con valori medi di C_{tot} , C_{org} e N_{tot} rispettivamente di 7.16 ± 2.02 %, 3.01 ± 1.61 %, 0.29 ± 0.13 % in VN-4 e di 4.95 ± 1.16 %, 2.63 ± 0.85 % e

0.29±0.13% in VN-20. Anche il rapporto molare C_{org}/N_{tot} è risultato alquanto variabile tra una carota e l'altra, mostrando però, in linea generale, un aumento dei valori con la profondità (Figura 9).

Osservando con più attenzione i risultati relativi al rapporto molare C_{org}/N_{tot} , anche questi sembrerebbero confermare la diversa provenienza e distribuzione dei sedimenti all'interno della valle. Il rapporto molare C_{org}/N_{tot} , infatti, è risultato <10 nei sedimenti superficiali del settore occidentale, confermandone l'origine marina, mentre quelli del settore orientale mostrano valori compresi in un ampio intervallo (10÷17) a riprova di una composizione intermedia/terrestre dei sedimenti.

Anche per le carote VN-4, VN-18 e VN-20, campionate nella parte occidentale, i valori del rapporto molare C_{org}/N_{tot} calcolato per i primi centimetri (0-7 cm) indicano un'origine prevalentemente marina della sostanza organica. Solo con l'aumentare della profondità il rapporto aumenta verso valori terrestri.

In generale, però, questo trend, dove i valori marini caratterizzano i livelli superficiali e i valori terrestri quelli più profondi, potrebbe essere attribuito al cambiamento strutturale e gestionale della valle. In altre parole, la valle, prima di essere arginata, e quindi separata dall'entroterra lagunare e dal mare, riceveva probabilmente apporti di sedimento prevalentemente terrestri. Poi, a seguito della sua chiusura, l'apporto terrestre diminuì rapidamente mentre quello marino divenne il principale, seppur sempre limitato in quanto dipendente dall'apertura sistematica delle chiaviche necessaria a garantire il ricambio idrico.

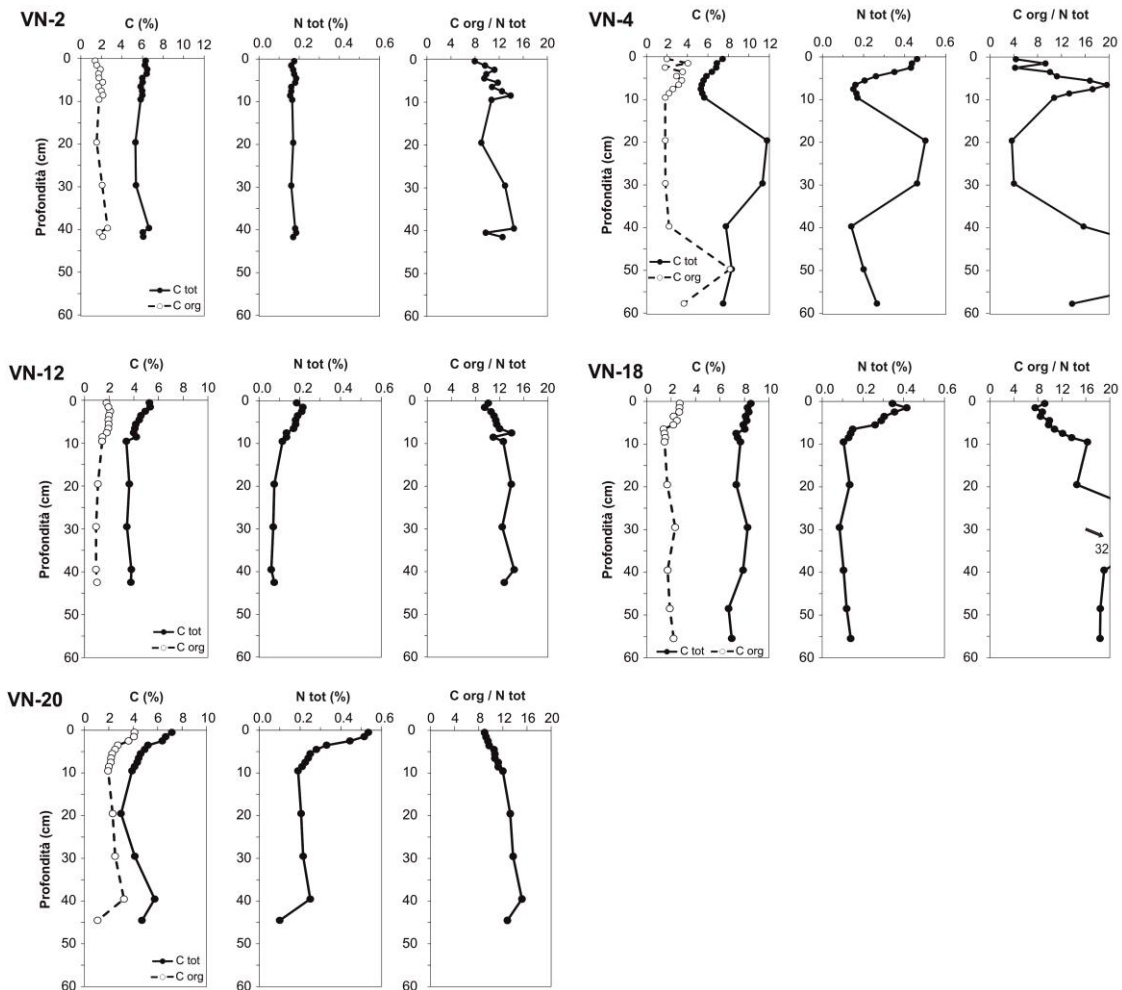


Figura 9. Profili verticali di carbonio totale ed organico (%), azoto totale (%) e rapporto molare C_{org}/N_{tot} nella colonna sedimentaria delle cinque carote considerato nello studio.

Per quanto riguarda le concentrazioni di Hg totale nei sedimenti superficiali (Allegato 1) queste variano in un intervallo piuttosto ampio, tra 2.25 mg kg^{-1} (VN-3) e 9.78 mg kg^{-1} (VN-16), anche se è stato possibile evidenziare una differenza nei valori di concentrazione a seconda dell'area valliva (Figura 10). Valori compresi tra 2.25 e 3.91 mg kg^{-1} si riscontrano nei sedimenti del canale principale del settore orientale (VN-1), in quelli di due canali percorrenti le aree periferiche della valle (VN-3 e VN-8) e in un chiaro sito verso l'entroterra lagunare (VN-12).

I valori massimi, invece, compresi tra 8.53 e 9.78 mg kg^{-1} , si rilevano in alcuni chiari del settore centrale (VN-7, VN-11, VN-16 e VN-17) e della Vallesina (VN-4 e VN-19).



Figura 10. Distribuzione della concentrazione di Hg nei sedimenti superficiali della valle ottenuta attraverso il programma ArcGIS.

In tutte le carote indagate le maggiori concentrazioni di Hg sono state trovate nei primi 10 cm (Allegati 2-6), poi tendono a diminuire con la profondità eccezion fatta per la VN-18 che mostra un aumento dai 30 cm fino al fondo carota (Figura 11). Anche se la concentrazione di Hg diminuisce, il valore di background naturale stimato per l'area, pari a $0.13 \pm 0.04 \text{ mg kg}^{-1}$ (Covelli et al., 2006b), non viene quasi mai raggiunto. Soltanto le carote VN-12 e VN-20 mostrano nei livelli più profondi (sotto i 40 cm) valori simili se non addirittura inferiori, rispettivamente di 0.06 ± 0.001 e di $0.07 \pm 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$. Similmente al discorso fatto per il Hg nei sedimenti superficiali, pur tendendo in considerazione le diverse profondità delle carote, anche in questo caso quelle raccolte nel settore occidentale (VN-4, VN-18 e VN-20) presentano concentrazioni di gran lunga superiori (valore massimo di 22.4 mg kg^{-1} nel livello 29-30 cm della carota VN-4) rispetto a quelle orientali (VN-2 e VN-12) (valore massimo di 6.95 mg kg^{-1} nel livello 29-30 cm della carota VN-2).

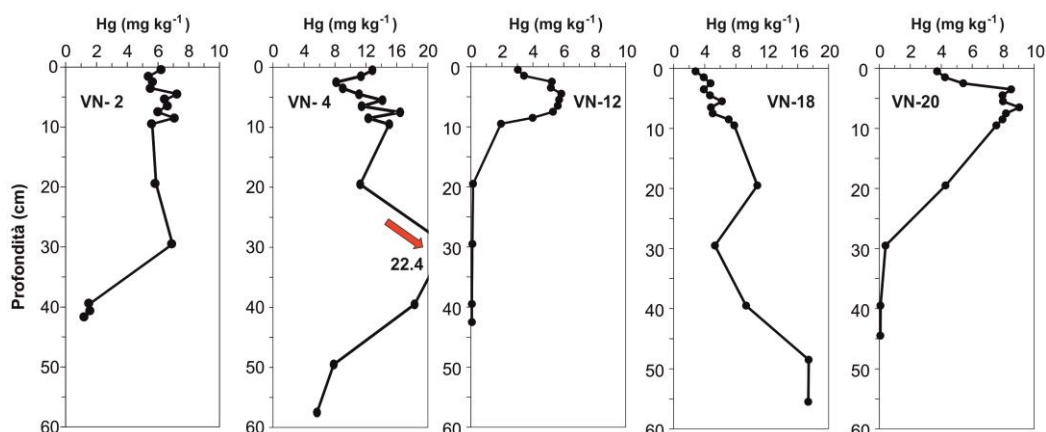


Figura 11. Profili verticali di concentrazione del mercurio (mg kg^{-1}) nei sedimenti delle cinque carote considerato nello studio. Da notare la diversa scala sull'asse delle ascisse per VN-4 e VN-18 ($0-20 \text{ mg kg}^{-1}$).

Su tutti i sedimenti, sia superficiali che profondi, è stata eseguita l'analisi speciativa attraverso pirolisi allo scopo d'individuare le forme chimiche con la quale il Hg si presenta e la loro abbondanza (Fernández-Martínez et al., 2015). Il Hg dei sedimenti superficiali (Figura 12) è risultato prevalentemente legato alla componente organica, carbonati e ossidi-idrossidi (Hg-bound), mediamente pari al 76%, il restante 16% e 8% corrispondono rispettivamente al Hg legato ai solfuri (HgS) e al Hg metallico (Hg(0)). Solo i sedimenti delle stazioni VN-15, VN-14 e VN-13 presentano un'elevata percentuale di Hg cinabrifero, 54%, 40% e 29% rispettivamente.

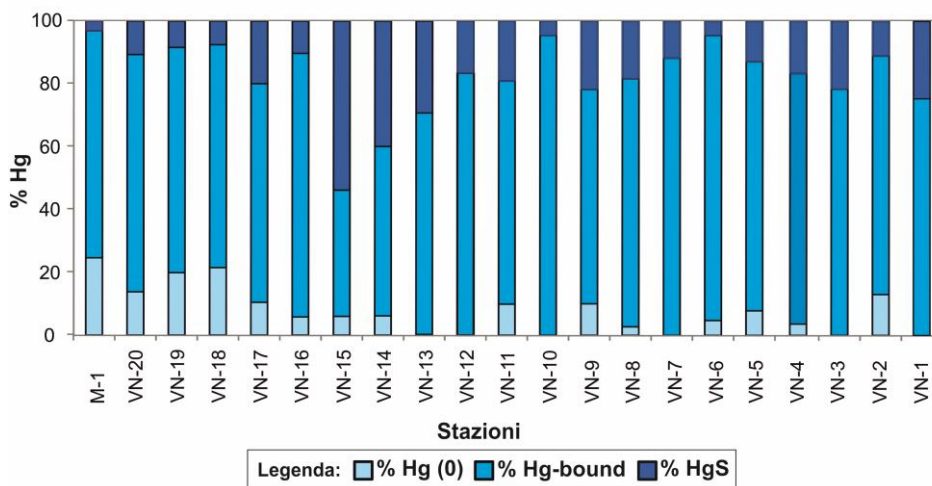


Figura 12. Istogramma rappresentativo delle tre principali componenti del Hg (metallica, bound e solfurea), espresse in %, identificate a seguito della pirolisi.

Anche dall'analisi speciativa del Hg applicata a tutti i livelli di profondità investigati è emerso che, mediamente, nella colonna sedimentaria prevale la forma Hg-bound in quasi tutte le carote: VN-2 (avg. 65%), VN-12 (avg. 80%), VN-18 (avg. 52%) e VN-20 (avg. 66%), eccetto nella VN-4 per la quale domina la forma solfurea (41%). Le componenti Hg-bound e Hg(0) prevalgono infatti nei primi 10 cm delle carote e poi tendono a diminuire con la profondità a vantaggio della componente cinabrifera. Quest'ultima, infatti, ad eccezione di VN-12 e VN-20 dove non supera rispettivamente il 16 e il 30% del Hg totale (Figura 13), è risultata preponderante al di sotto dei 20 cm in VN2 (43-60%) e VN4 (49-81%) e dei 30 cm in VN18 (43-69%).

Particolare è anche la situazione riscontrata nelle carote VN-18 e VN-20, nelle quali Hg(0) si presenta con percentuali significative dai 10 ai 40 cm, varianti tra 12 e 54% in VN-18 e tra 11 e 46% in VN-20.

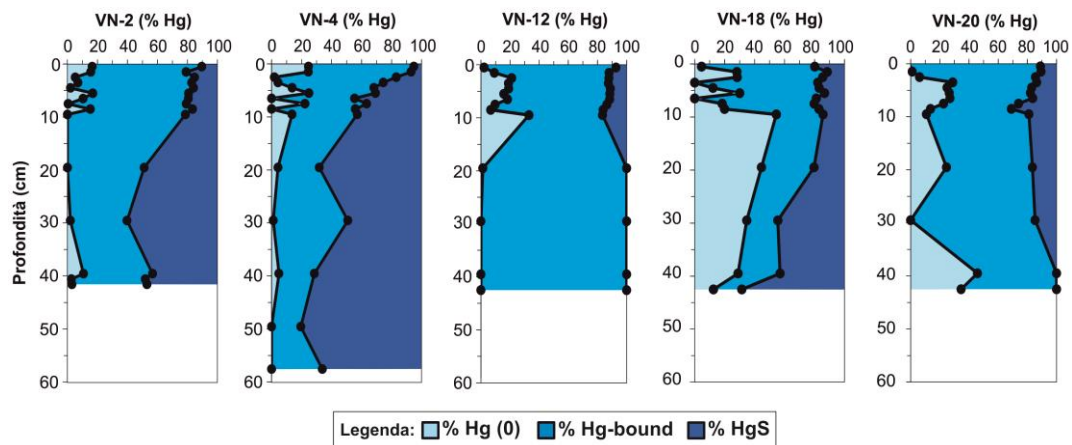


Figura 13. Profili verticali delle tre principali componenti del Hg (metallica, bound e solfurea), espresse in %, identificate a seguito della pirolisi nelle cinque carote considerato nello studio.

Per quanto riguarda l'aspetto geocronologico, l'attività di ^{210}Pb totale presenta un profilo che decresce verso il basso in maniera quasi esponenziale fino a circa 20 cm di profondità nei sedimenti della carota VN-2 (Figura 14). Successivamente, l'attività del radionuclide si mantiene costante con un valore medio di 12.1 Bq kg^{-1} , considerato quale livello di background del ^{210}Pb .

Si notano alcune peculiarità relativamente ai profili del ^{210}Pb e della porosità. Nel primo, c'è un cambio di pendenza a 7.5 cm di profondità. Nell'intervallo 3.5-25 cm la porosità ha valori maggiori, in quanto il sedimento è più fine, mentre nei livelli compresi fra 0 e 3.5 cm e a profondità >25 cm il sedimento presenta una maggior percentuale di sabbia. È stato pertanto applicato il modello CF-CS (Constant Flux of ^{210}Pb - Constant Sedimentation rate) per il calcolo delle velocità di sedimentazione (SAR o Sediment Accumulation Rate) al livello 0-7.5 cm e al livello >7.5 cm. Il valore stimato della velocità di sedimentazione per il livello 0-7.5 cm è pari a 0.08 cm y^{-1} , mentre per il sedimento a profondità >7.5 cm è pari a 0.425 cm y^{-1} . In base a tale modello, con velocità di sedimentazione variabile, in corrispondenza delle profondità di 3.5, 7.5 e 25 cm abbiamo un'età relativamente al top della carota (2016) pari a 44, 94 e 135 anni, rispettivamente. Partendo dal livello più profondo (25 cm), l'aumento della frazione fine verso il top della carota è stato accompagnato da un probabile aumento della velocità di sedimentazione. A 7.5 cm di profondità si è ragionevolmente verificato un calo drastico della velocità di sedimentazione a cui però non è corrisposta una variazione nella tipologia di materiale. Nei 3.5 cm più superficiali, infine, si osserva un aumento della granulometria a cui non è seguita una variazione del SAR. Un tale drastico calo nella velocità di sedimentazione può essere messo in relazione ad un evento importante che ha modificato le caratteristiche idrodinamiche e sedimentologiche dell'intera area tale da ripercuotersi sulla velocità di sedimentazione la cui stima indica una riduzione di un ordine di grandezza del SAR. Gatto e Marocco (1992) riportano che nel 1917 sono stati eseguiti lavori per la Litoranea Veneta mettendo in comunicazione i bacini di Buso, a ovest, e Grado, ad est. Nel caso specifico, un tale intervento potrebbe aver influito sulla dinamica dei flussi tidali incrementando la loro azione, considerando che l'area occupata dall'attuale Valle Noghera confina a nord proprio

con la Litoranea Veneta. È possibile che tale modificazione antropica abbia influito sull'apporto di sedimento nell'area in cui è stata prelevata la carota, riducendolo. Successivamente, attorno al 1960, proprio la costruzione degli argini nel settore nord-orientale della Valle Noghera, ha ulteriormente modificato permanentemente l'area lagunare che è passata da un sistema aperto di velme e barene in connessione con i canali lagunari principali ad un sistema chiuso, in comunicazione con l'esterno solo attraverso una serie di chiaviche. Attraverso tali chiaviche, il flusso di marea crescente apporta acqua e materiale in sospensione in maniera limitata che si riflette in una velocità di sedimentazione molto ridotta. Precedenti studi hanno evidenziato che per l'ambiente subtidale della Laguna di Marano e Grado i valori del tasso di sedimentazione ricadono in un intervallo compreso fra 0.08 e 0.13 cm y⁻¹ (Covelli et al., 2012), mentre per le barene appaiono essere incrementati negli ultimi 10-20 anni (da 0.30 a 0.45 cm y⁻¹ a Marano e da 0.30 a 0.74 cm y⁻¹ a Grado) in accordo con Covelli et al. (2017).

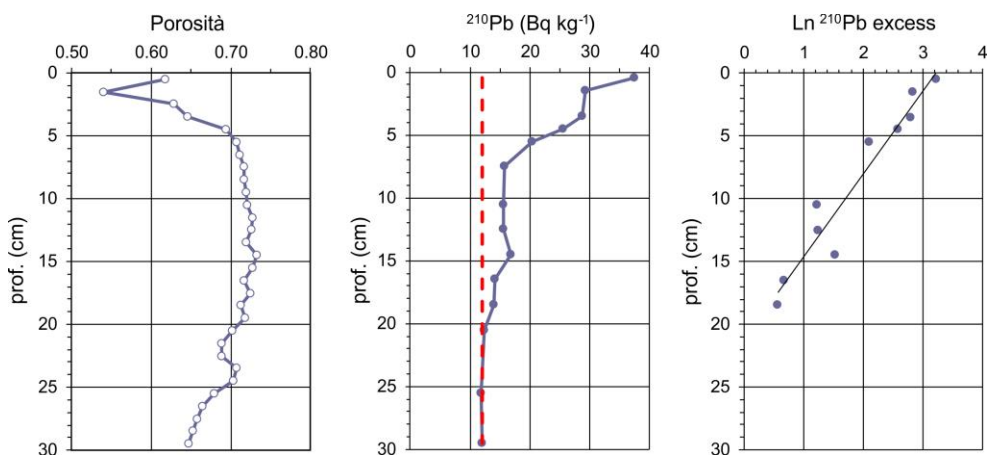


Figura 14. Profilo verticale della porosità, dell'attività del ²¹⁰Pb e del logaritmo dell'eccesso dell'attività del ²¹⁰Pb nel sedimento della carota VN-2.

Il flusso deposizionale o d'accumulo del metallo verso il sedimento (mg m⁻² y⁻¹) può essere determinato dal prodotto della concentrazione di Hg (mg kg⁻¹) nel sedimento (Hg)_s ed il tasso di accumulo delle particelle ω:

$$FHg = \omega(Hg)_s$$

$$\text{con } \omega = (1 - \phi) S \rho_s$$

dove φ rappresenta la porosità del sedimento, S è la velocità di sedimentazione in millimetri per anno (mm y⁻¹) e ρ_s è la densità media del sedimento (2.6 g cm⁻³).

Per quanto riguarda la carota VN-2 (Figura 11), la cui lunghezza è 42 cm, considerando la velocità di sedimentazione variabile nelle due sezioni, così come descritto precedentemente, ed

estrapolando la velocità della sezione più profonda fino al fondo della stessa si arriva ad un'età calendario stimata pari al 1825 (Figura 15).

Con le dovute approssimazioni, il flusso deposizionale del Hg nell'area di studio risente dell'apporto del metallo proveniente dall'attività mineraria ad Idria successivamente al 1800 (Covelli et al., 2001, 2006a e 2017). Vale la pena ricordare che, sebbene iniziata nel lontano 1496, l'attività mineraria ha avuto il suo massimo sviluppo tra la fine del 18° e la seconda metà del 20° secolo (Mlakar, 1974). Durante l'attività estrattiva, in quella che era considerata la seconda più grande miniera di mercurio al mondo dopo la spagnola Almaden (Drovenik, 1990), protrattasi per circa 500 anni fino alla graduale diminuzione delle operazioni nel corso degli ultimi 10 anni e la definitiva chiusura nel 1996, sono state estratte 144,000 t di Hg. Si stima che non più del 73% di Hg ad esse associato sia stato recuperato mentre il restante 27% sia stato dissipato nell'ambiente circostante (Gosar et al., 1997a, 1997b). Il flusso del Hg nella carota VN-2 incrementa, infatti, a partire dal 1825 fino al 1853 e si mantiene sullo stesso ordine di grandezza approssimativamente fino al 1902. Tale variazione è legata proprio all'incremento dell'attività estrattiva ad Idria che raggiunge il suo apice poco prima del primo conflitto mondiale (1913). Gli apporti del Hg di provenienza isontina si associano al trasporto dei sedimenti con le correnti litoranee da est (foce del F. Isonzo) ad ovest, intercettati dai flussi tidali e condotti all'interno della laguna in corrispondenza delle bocche lagunari fino alla bocca più occidentale, quella di Lignano (Covelli et al., 2012).

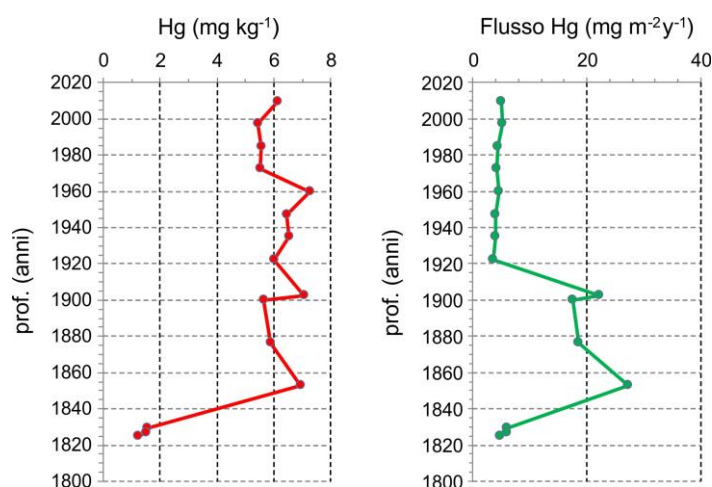


Figura 15. Datazione del profilo verticale del Hg (sinistra) e profilo verticale del flusso di Hg.

Attualmente, è stato accertato che, a quasi vent'anni dalla sospensione dell'attività mineraria di Idria (1996), l'apporto di Hg nel Golfo di Trieste, nell'arco dell'anno, avviene proprio grazie all'ingente contributo di particolato in sospensione durante gli eventi di piena rispetto ai quantitativi modesti trasportati in regime normale o di magra del fiume stesso (Covelli et al., 2007). Nella carota VN-2, tali evidenze non sono riscontrabili visto il decremento repentino del flusso a partire dal 1902 fino al 1920, probabilmente per effetto delle modificazioni antropiche già descritte che hanno drasticamente alterato la dinamica sedimentaria in termini di flussi di

materiale ma non in termini di concentrazione del Hg associato al sedimento sebbene sia osservabile un lieve calo del contenuto del metallo a partire dal 1960.

- **Considerazioni finali**

La Vallesina è risultata così il settore di Valle con le maggiori concentrazioni di Hg non solo nei sedimenti superficiali ma anche in quelli profondi, come a VN-2, ma soprattutto a VN-4 e VN-18 per i quali si riportano le più elevate percentuali di cinabro. Il cinabro, inoltre, in tutte e tre le carote tende ad aumentare subito sotto i primi 10 cm e sembra associarsi molto bene con le granulometrie più grossolane (sabbiose) costituenti i sedimenti più profondi. Come ipotizzato in precedenza, tale situazione può essere legata alla chiusura degli argini e alla posizione occupata dalla Vallesina, la quale, trovandosi molto più vicina al cordone litorale rispetto alle altre stazioni, potrebbe aver risentito maggiormente degli apporti fluviali isontini, principalmente di quelli a granulometria maggiore, provenienti dalla miniera di mercurio di Idria, in Slovenia (Covelli et al., 2001). Lo stesso discorso è valido anche per l'area dove è stata raccolta la carota VN-2, che pur trovandosi in uno specchio di valle più interno, da quanto risulta dall'analisi geocronologica, il flusso deposizionale del Hg risente dell'apporto del metallo proveniente dall'attività mineraria slovena.

La speciazione del Hg nei sedimenti superficiali ha evidenziato che in quasi tutti i campioni la maggior parte del metallo è legato alla sostanza organica, carbonati, ossidi e idrossidi (Hg-bound), presente quindi in quella forma che può diventare facilmente biodisponibile a seguito delle variazioni chimico-fisiche dell'ambiente circostante (pH, Eh, temperatura, ecc.). Il restante metallo si divide tra la forma solfurea (cinabro), scarsamente solubile (e scarsamente mobile) o del tutto insolubile e quindi non biodisponibile, e metallica, che tende a lasciare velocemente il sedimento a seguito dell'aumento della temperatura. Poiché questa situazione vale sia per i sedimenti superficiali che per i primi centimetri delle carote (0-10 cm e/o 0-20 cm), il problema della contaminazione da Hg nella valle non dovrebbe essere sottovalutato viste e considerate le elevate percentuali di Hg potenzialmente mobile rinvenute all'interfaccia acqua-sedimento (Hg-bound). Questa forma mercurifera, infatti, è potenzialmente la più pericolosa poiché al variare delle condizioni chimico-fisiche può venir metilato dal comparto batterico ed in seguito accumulato nel biota acquatico vallivo.

4.2 Pre-monitoraggio delle acque in due canali circondariali

Nel capitolo introduttivo, la Val Noghera è stata descritta sostanzialmente come area separata in due settori; quello occidentale, più vecchio (la Vallesina), caratterizzato da una scarsa circolazione e ricambio idrico, e quello orientale, più recente, dove la maggior circolazione d'acqua e i più frequenti scambi idrici con l'ambiente lagunare esterno identificano tale zona.

- Operazioni in campo

Sulla base di queste informazioni generali sono stati individuati due canali circondariali principali, uno nel settore orientale (VN1) e l'altro nella Vallesina (VN3), come potenziali siti sperimentali nei quali poter eseguire gli esperimenti *in situ* volti a studiare il ciclo biogeochimico del Hg all'interfaccia acqua-sedimento (Petranich et al., *in press*). Prima di procedere con la fase sperimentale, per avere certezza della diversità dei siti e caratterizzarli da un punto di vista chimico, è stato eseguito un monitoraggio in *continuum* dei principali parametri chimico-fisici dell'acqua, misurati e registrati da una sonda multiparametrica per il periodo di un mese ciascuno.

A questo punto, in corrispondenza delle stazioni VN1 e VN3, in corrispondenza dei quali erano stati prelevati anche campioni di sedimento superficiale, è stata posizionata una sonda multiparametrica SMATCH a circa 20-30 cm dal fondale del canale (Figura 16), allo scopo di monitorare in continuo profondità, temperatura, pH, Eh, conducibilità e ossigeno disciolto. La sonda lavora autonomamente in continuo e compie una misurazione ogni 30 minuti trasmettendo tramite un'antenna GPRS un pacchetto dati ogni 24h ai server centrali della sede ARPA FVG, dove vengono archiviati ed elaborati.



Figura 16. Sonda multiparametrica SMATCH e sua installazione nel canale VN1.

- Metodologie analitiche

I dati inviati dalla sonda multiparametrica ai server centrali della sede ARPA FVG, relativi alle misure di pH, Eh, temperatura, salinità e ossigeno disciolto, sono stati elaborati dal Dott. Federico Pittaluga. I dati sono stati riprodotti in file excel e successivamente graficati (Figure 17 e 18), ai quali sono stati aggiunti alcuni parametri meteorologici (velocità del vento, precipitazioni e temperatura dell'aria) ottenuti dall'elaborazione dei dati provenienti dalla stazione OSMER di ARPA FVG in località "Grado mare", relativi allo stesso periodo di registrazione della sonda. Lo scopo finale è stato quello di poter valutare se le condizioni meteo potevano aver influenzato i parametri chimico-fisici dell'acqua misurati dalla sonda.

- Risultati e discussione

Osservando i risultati ottenuti dalla registrazione in continuo dei parametri chimico-fisici nel sito VN1 (periodo 03/09/14-06/10/14), si possono evidenziare molto chiaramente le oscillazioni giornaliere delle concentrazioni di ossigeno disciolto (Figura 17). Generalmente, ai valori minimi registrati durante il mattino, segue un andamento crescente fino ai massimi registrati durante le ore serali corrispondenti in parte anche ai massimi registrati per la temperatura. Questi andamenti sono stati osservati fino alla data del 22 settembre e sono paragonabili a quelli già osservati da ARPA FVG in altre aree lagunari soggette a scarso ricambio idrico. È da notare come il periodo considerato sia stato particolarmente caldo con valori tipici del periodo estivo (19°-26°C).

Le oscillazioni giornaliere dell'ossigeno disciolto sono probabilmente dovute alla concomitanza delle alte temperature e della radiazione solare utile ai processi fotosintetici molto attivi ascrivibili al microfitobentos come si può osservare dai picchi significativi in sovrasaturazione delle acque (Figura 17).

Dal 23 settembre le oscillazioni si smorzano repentinamente, si assiste ad un abbassamento dei valori sia in termini di concentrazione che in percentuale di saturazione (6 mg L⁻¹, ≈60 %). In particolare, alcuni minimi scendono sotto i 5 mg L⁻¹, indicando così l'instaurarsi di una condizione di moderata ipossia (2-5 mg L⁻¹). In aggiunta, anche le oscillazioni della salinità diminuiscono d'ampiezza e diminuisce la temperatura dell'acqua dai 22 ai 17°C (Figura 17). Queste variazioni sono probabilmente da attribuire alla diminuzione della temperatura media dell'aria (anche di 4°C in certe giornate) e all'aumento della velocità del vento (Figura 17), soprattutto nelle prime giornate del mese di ottobre (dati questi registrati dall'OSMER di ARPA FVG in località "Grado mare").

Questa situazione è stata anche accentuata dall'operazione di chiusura delle chiaviche, nei tre giorni antecedenti a queste giornate, che determina un relativo isolamento delle acque tale da impedire il ricambio e impoverendo il sistema di ossigeno. Infatti, anche i valori di pH sono diminuiti di circa 0.2 unità, probabilmente a causa di un aumento di CO₂ nelle acque e ad un relativo spostamento degli equilibri carbonatici con una leggera acidificazione (Figura 17). In

generale, negli ambienti lagunari, il pH è piuttosto stabile e tende a seguire l'andamento dell'ossigeno. Tuttavia, in questo studio entrambi i parametri sono caratterizzati da spikes giornalieri, legati probabilmente ad alcuni errori di lettura della sonda, e la correlazione non è osservabile. Pertanto tali andamenti sono da escludere nella discussione.

Le variazioni di salinità sono inferiori rispetto a quelle osservate nei siti lagunari già investigati da ARPA FVG (settore occidentale di Marano). In questi siti, nell'arco di una giornata, non è insolita una variazione nella salinità da 4 a 24 determinata dal ciclo di marea, dall'intensità dei flussi e dalla notevole influenza delle acque dolci di provenienza fluviale. Nella Valle Noghera si osservano cicli giornalieri di modesta entità (fino a 2), i cui picchi sembrano anticipare quelli dell'ossigeno. Mediamente i valori massimi sono più elevati rispetto a quelli osservati nelle aree più interne della Laguna, ci troviamo, infatti, a breve distanza dal mare, separato dall'ambiente lagunare solo da uno stretto cordone litorale. Nella Figura 17 si notano brevi periodi (2-3 giorni) in cui i valori di ossigeno disciolto e di salinità sono mediamente inferiori (06/11-08/11 e 18/11-21/11), legati alle pratiche gestionali dei flussi in ingresso ed uscita delle acque nei canali interni della valle operate dai vallicoltori. Infatti, nei periodi di quadratura della marea i flussi tidali ridottissimi non sono sufficienti ad operare un ricambio idrico all'interno della Valle per cui le chiaviche rimangono chiuse. L'effetto di questa chiusura si riflette nel punto stazione con un ritardo di circa 3 giorni.

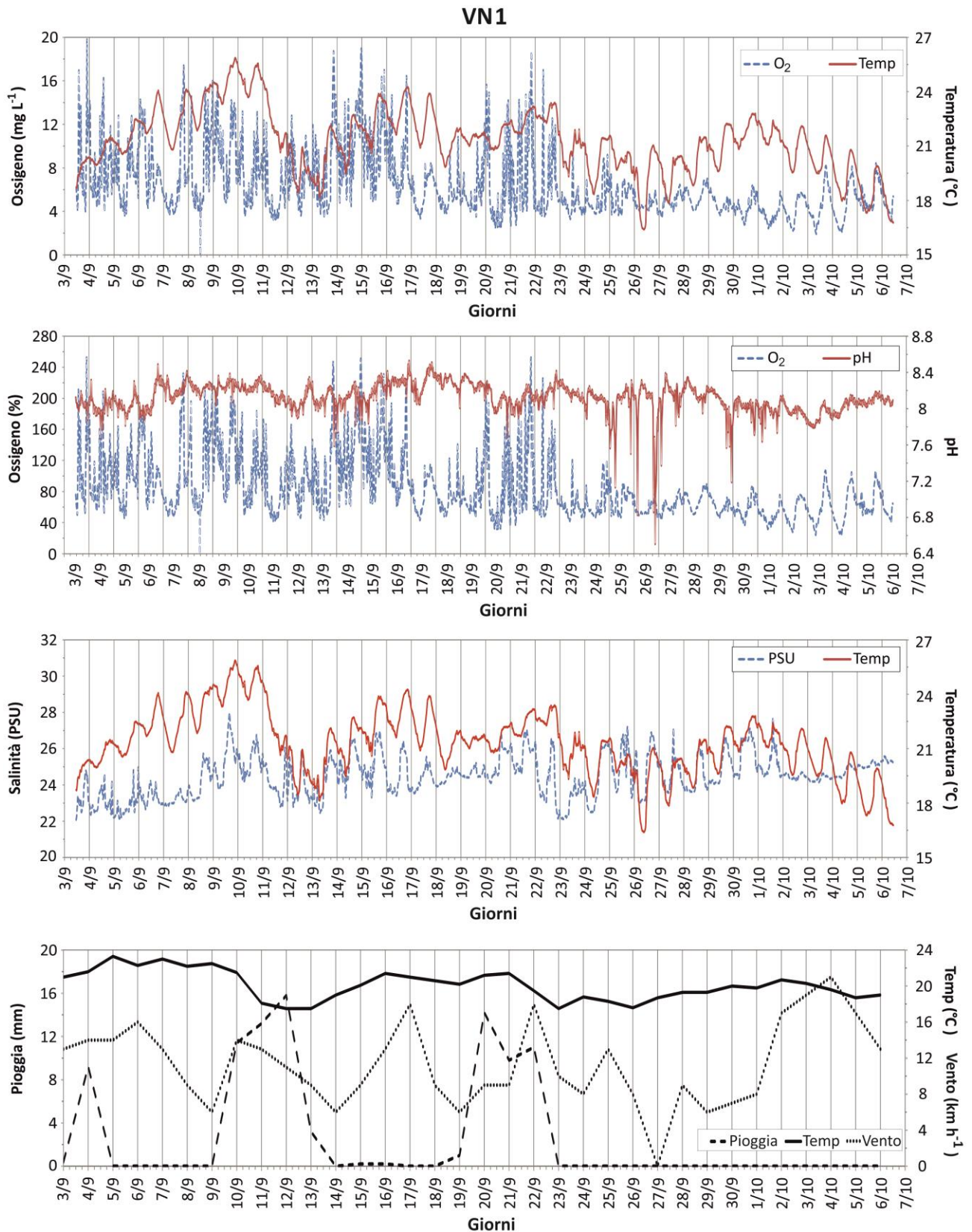


Figura 17. Parametri chimici dell'acqua registrati dal 03/09 al 6/10 dalla sonda nel canale VN1 e dati meteorici (pioggia, temperatura e vento) della stazione OSMER di ARPA FVG in località "Grado mare" per lo stesso periodo di tempo.

Gli stessi parametri sono stati registrati in continuo nel periodo 6/10-14/11, nell'area sud-occidentale della valle da pesca (VN3) evidenziando una situazione alquanto diversa rispetto a quanto osservato in VN1 e negli altri siti lagunari già monitorati (Figura 18).

In particolare, considerando i tenori di ossigeno sono stati osservati 3 – 4 eventi anossici che perdurano, in 2 periodi per circa 4 giorni (09/10 - 13/10, 07/11 - 10/11). La temperatura dell'acqua è scesa sensibilmente dal 21/10 per l'arrivo di un primo freddo che è perdurato fino alla fine del mese. Dai dati meteo rilevati nella stazione OSMER di ARPA FVG in località "Grado mare", dallo stesso giorno, c'è stato anche un incremento dell'intensità media del vento (Figura 18) che potrebbe spiegare sia il raffreddamento sia l'aumento della concentrazione di ossigeno dovuta al rimescolamento con la superficie e l'incremento graduale della salinità.

A temperature più basse (10-12°C) i tenori di ossigeno aumentano e si passa da una situazione d'ipossia severa/anossia (0-1 mg L⁻¹) a un'ipossia moderata, rimanendo però ovviamente lontano da valori di saturazione (Figura 18). Quando la temperatura aumenta nuovamente fino a circa 17°C, ritornano anche gli episodi di anossia visibili verso la fine del periodo di registrazione.

L'andamento del pH evidenzia alcuni processi che avvengono durante l'evento anossico registrato dal 09/10 al 13/10 (Figura 18). La diminuzione osservata è dovuta all'instaurarsi di un metabolismo anaerobico con conseguente generazione di prodotti acidi, soprattutto a livello del fondale. Dal 01/11 i valori non sono stati ritenuti attendibili essendo le oscillazioni fuori scala determinate da un evidente malfunzionamento del sensore.

Le variazioni di salinità sono piuttosto contenute rispetto al sito VN-1, essendo i valori costanti per periodi piuttosto lunghi con valori che si approssimano quelli dell'acqua di mare (fino a 32). In base ai dati ottenuti, il sito VN-3 è più conservativo rispetto a VN-1, sia in relazione al ricambio idrico che avviene attraverso le chiaviche, che non ha influenza in questo settore della Valle, sia per il possibile effetto dell'evaporazione anche sotto l'azione del vento. Alcuni decrementi di salinità (fino a 2-3 unità) sono riconducibili ad eventi di precipitazioni moderate o elevate (08/10, 13-15/10 e 04-9/11) (Figura 18). Da notare l'assenza di oscillazioni giornaliere nel periodo dal 22/10 al 5/11, durante il quale i valori di salinità crescono costantemente da 27 a 30.

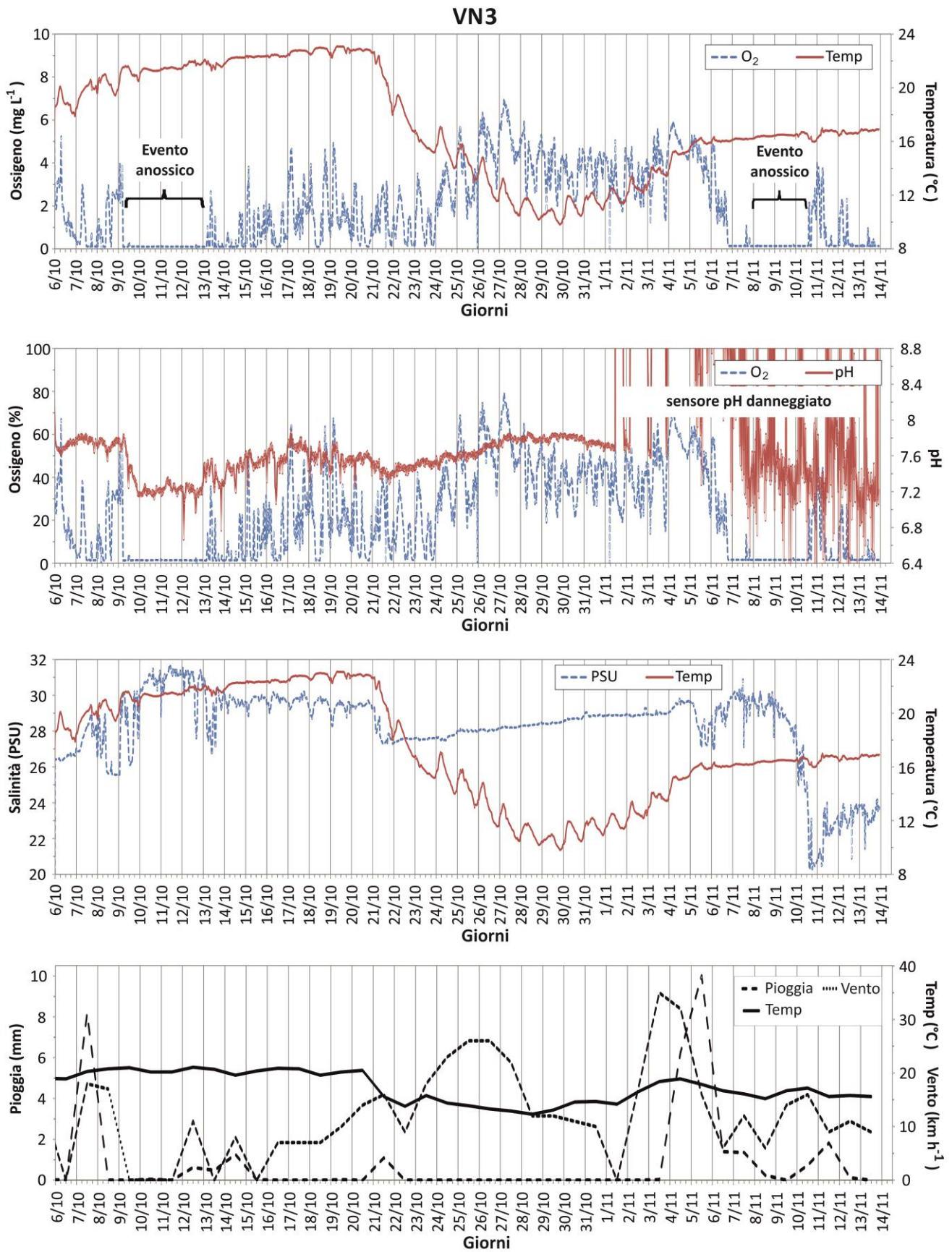


Figura 18. Parametri chimici dell'acqua registrati dal 06/10 al 14/11 dalla sonda nel canale VN3 e dati meteorici (pioggia, temperatura e vento) della stazione OSMER di ARPA FVG in localit  "Grado mare" per lo stesso periodo di tempo.

Considerazioni finali

In conclusione, la registrazione in continuo dei principali parametri chimico-fisici ha evidenziato alcune criticità nella concentrazione dell'ossigeno disciolto che tende, talvolta, a valori tipici di un'ipossia moderata e/o anossia. Tali oscillazioni sono da mettere in relazione alle condizioni di contorno (temperatura, stagione, assenza/presenza di vento) e, considerando l'alto grado di variabilità, dovrebbero essere ulteriormente approfondite. Tuttavia, in linea generale, l'ambiente di valle in corrispondenza del sito VN3 sembra essere più conservativo rispetto a VN1, sia in relazione al ricambio idrico attraverso le chiaviche sia per il possibile effetto dell'evaporazione anche sotto l'azione del vento.

Considerando tutte le evidenze emerse in questo studio preliminare, si evince come queste stazioni possano rappresentare siti sperimentali ideali per lo studio dei processi biogeochimici all'interfaccia acqua-sedimento sia in relazione alla speciazione del Hg sia allo stato trofico del sistema.

4.3 “Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sediment–water interface in anthropogenically modified lagoon environments”

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

www.elsevier.com/locate/jes

JES
 JOURNAL OF
 ENVIRONMENTAL
 SCIENCES
www.jesc.ac.cn

Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sediment–water interface in anthropogenically modified lagoon environments

Elisa Petranich^{1,2}, Stefano Covelli^{1,3,*}, Alessandro Acquavita⁴, Jadran Faganeli⁵, Milena Horvat⁶, Marco Contin⁷

1. Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Via Weiss 2, 34128 Trieste, Italy

2. Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Trieste, Via Licio Giorgieri 5, 34128 Trieste, Italy

3. CoN.I.S.Ma. Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare, Piazzale Flaminio 9, 00196 Rome, Italy

4. Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Friuli Venezia Giulia, ARPA FVG, Via Cairoli 14, 33057 Palmanova (Udine), Italy

5. Marine Biological Station, Fornace 41, 6330 Piran, Slovenia

6. Department of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

7. Dipartimento di Scienze Agro-Alimentari, Ambientali e Animali, Università di Udine, Via delle Scienze 206, 33100 Udine, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 August 2017

Revised 8 November 2017

Accepted 10 November 2017

Available online xxxx

Keywords:

Mercury

Benthic fluxes

Biogeochemistry, lagoons

Sediment–water interface

ABSTRACT

The Marano and Grado Lagoon is well known for being contaminated by mercury (Hg) from the Idrija mine (Slovenia) and the decommissioned chlor-alkali plant of Torviscosa (Italy). Experimental activities were conducted in a local fish farm to understand Hg cycling at the sediment–water interface. Both diffusive and benthic fluxes were estimated in terms of chemical and physical features. Mercury concentration in sediments (up to 6.81 $\mu\text{g/g}$) showed a slight variability with depth, whereas the highest methylmercury (MeHg) values (up to 10 ng/g) were detected in the first centimetres. MeHg seems to be produced and stored in the 2–3 cm below the sediment–water interface, where sulphate reducing bacteria activity occurs and hypoxic–anoxic conditions become persistent for days. DMeHg in porewaters varied seasonally (from 0.1 and 17% of dissolved Hg (DHg)) with the highest concentrations in summer. DHg diffusive effluxes higher (up to 444 ng/m²/day) than those reported in the open lagoon (~95 ng/m²/day), whereas DMeHg showed influxes in the fish farm (up to –156 ng/m²/day). The diurnal DHg and DMeHg benthic fluxes were found to be higher than the highest summer values previously reported for the natural lagoon environment. Bottom sediments, especially in anoxic conditions, seem to be a significant source of MeHg in the water column where it eventually accumulates. However, net fluxes considering the daily trend of DHg and DMeHg, indicated possible DMeHg degradation processes. Enhancing water dynamics in the fish farm could mitigate environmental conditions suitable for Hg methylation.

© 2017 The Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences.

Published by Elsevier B.V.

* Corresponding author. E-mail: covelli@units.it (Stefano Covelli).

Introduction

The Mediterranean coastal areas are essential ecological systems that constitute important resources of great recreational and profitable value, in particular, fisheries and aquaculture play a crucial socio-economic role (Abdou et al., 2017). In the Mediterranean, the aquaculture industry has grown rapidly (FAO, 2016; Belias and Dassenakis, 2002), facilitated by the geography and chemical and physical conditions in the zone (FAO, 2016). Over the last decades, aquaculture activities have expanded rapidly throughout the world and the production increased on an average rate of 23.5% from 2009 to 2014 (FAO, 2016). At present, approximately 44% of fish consumed are farmed, and this percentage is predicted to reach 52% by 2025 (FAO, 2016).

One of the main environmental issues affecting the coastal marine environments is the accumulation of contaminants in sediments and their possible mobility (Emili et al., 2016). The sediment, in fact, is a sink for many chemical species potentially toxic to the marine ecosystem, such as heavy metals (e.g., Chen et al., 2013; Kalantzi et al., 2016) or organic compounds (e.g., Fent, 1996; Tas et al., 1996), but it is also the site of early diagenesis biogeochemical processes that can mobilise contaminants, often transforming them into most toxic forms which may subsequently accumulate through the trophic chain.

In the coastal area of the Friuli Venezia Giulia region (Northern Adriatic Sea, Italy), the Marano and Grado Lagoon is well known for a high degree of anomaly in relation to mercury concentration (Hg) in waters and especially sediments (Acquavita et al., 2012). This contamination is due to a double source: the first is located within the Isonzo River basin, the main river flowing into the Gulf of Trieste (Horvat et al., 1999; Covelli et al., 2001, 2007), which is affected by contamination from the Idrija mine (Western Slovenia) which was in operation for approximately 500 years. The second source of contamination is located in the Aussa-Corno River system, the result of chlor-alkali plant effluents discharged into the Marano and Grado Lagoon (Covelli et al., 2009).

Mercury is considered a priority contaminant due to its toxicity (WHO, 1990), mobility and bioaccumulation potential and exhibits complex biogeochemical cycling (Mason et al., 1993; Ullrich et al., 2001; O'Driscoll et al., 2005). Anoxic sediments can become a significant source of methylmercury (CH_3Hg or MeHg^+), which is a potent neurotoxin (e.g., Grandjean et al., 2010) and endocrine-disrupting chemical (Tan et al., 2009), highly toxic to humans and other organisms (Crespo-López et al., 2009). This is the most toxic organic form that can be highly biomagnified in the trophic chain, most significantly in edible fish. Other microorganisms in addition to SRB are involved in Hg methylation, such as iron-reducing (Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006) and methanogenic (Gilmour et al., 2013; Hamelin et al., 2011; Podar et al., 2015) bacteria that are capable of Hg methylation. It has been shown that sulphur cycling (Gagnon et al., 1996; Lambertsson and Nilssons, 2006) is important in controlling the transformation of Hg species (e.g., Han et al., 2007; Hollweg et al., 2009) such as the amount and characteristics of dissolved organic matter (Ravichandran,

2004) and sorption/dissolution processes involving Fe/Mn oxy-hydroxides (e.g., Gagnon et al., 1997; Schäfer et al., 2010).

Various research activities were carried out in order to more fully understand the Hg biogeochemical cycle in the northern Adriatic Sea in the last 20 years, from the more extended area of the Gulf of Trieste (Covelli et al., 1999; Horvat et al., 1999) to the Marano and Grado Lagoon (Covelli et al., 2008, 2011; Emili et al., 2012). Despite Hg issue, fishing, along with clam and mussel collection and aquaculture practice are very widespread. All these activities increase the chances of Hg uptake by living aquatic organisms in the nearby area (Covelli et al., 2008). Few studies have been performed in this area regarding Hg impact on the trophic chain. Brambati (2001) considered Hg bioaccumulation in seaweed, edible fish and birds. High Hg concentrations, often one order of magnitude higher than the 0.5 mg/kg European Community limit, were found along trophic chain (especially in seabream and seabass). More recently, a multidisciplinary research project called "MIRACLE" (Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in a Lagoon Environment) was conducted to identify which areas pose the least risk of Hg bioaccumulation for commercial Manila clams (Covelli, 2012). To this purpose, Hg and MeHg content in *Tapes philippinarum* was monitored in natural and seeded populations (Giani et al., 2012). Increased bioaccumulation of Hg but not of MeHg with increasing size of wild clam populations was observed at most sites depending on Hg concentrations in bottom sediments but also on biogeochemical processes at the sediment-water interface (SWI).

Fish farming is a historical activity for the local population, covering 14% of the total lagoon area (Acquavita et al., 2015), where mostly sea bass and sea bream are farmed. Fish farms were built by isolating an area of the lagoon with an embankment. They communicate with Lagoon waters through sluice gates, which allow the water exchange between the external lagoon environment and the fish farms. They can be self-contaminated mainly by organic matter and heavy metals due to inappropriate operational practices such as the cultivation of high fish populations, excess of food given and use of antifouling chemical substances (Belias and Dassenakis, 2002).

Since the bottom sediments in the fish farms are highly contaminated by mercury, this study is a first step toward understanding the role of the SWI in recycling mercury in this anthropogenically modified lagoon environment. To this end, an estimate of Hg and MeHg mobility and exchanges between sediment and water column was performed at two different sites located in this environment, in order to 1) highlight differences with the open lagoon system and 2) to provide new insight for future studies on Hg transformations (e.g., methylation/demethylation rates) and bioaccumulation in edible fish. The final aim was to suggest good practices for improving the environmental conditions of the fish farm in order to mitigate the impact of Hg on this complex and highly anthropogenically modified lagoon ecosystem.

1. Sampling strategy

1.1. Study area

The wetland system of the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy) is one of the best conserved

transitional environments in the whole Mediterranean area and is protected by several pieces of European environmental legislation. It is an extremely important ecological system for different species and habitats; it is a Special Protection Area (Birds Directive 2009/147/EC), a Site of Community Importance (SCI - IT3320037) (Habitats Directive 92/43/EEC), and has become an essential nesting area for many migratory birds which are protected for conservation (over 300 bird species).

Few fish farms still remain active and produce most of the edible fish species for the surrounding areas. One of these is Val Noghera (Fig. 1), which represents one of the greatest and most productive farms in the Grado Lagoon. The Val Noghera fish farm covers a surface of 220 ha and, in addition to a regulated water exchange through the sluice gates and rainwaters, the fish farm receives limited freshwater inputs from several artesian wells (with temperature up to 33°C), which allow for a decrease in the salinity in summer and to mitigate the low water temperatures of winter.

The semi-intensive farming approach (Boatto and Signora, 1985) is applied in the fish farm; it implies a period during which fish can feed freely and afterwards, they are gathered in ponds and artificially fed as long as they reach the commercial size. The fish production mainly consists of seabream (*Sparus aurata*), seabass (*Dicentrarchus labrax*), and to a lesser extent eel (*Anguilla anguilla*) and many species of mullet (e.g., *Chelon labrosus*, *Liza saliens*, *Mugil auratus*).

Most of the fish farm is occupied by several shallow waters (about 15–20 cm depth) and by natural and artificial saltmarshes,

having become a habitat for many bird species. A network of primary and secondary channels up to 3 m depth characterises the fish farm. Near the inflow gate there are fish ponds where fish feeding took place until they reach a size suitable for sale (from one to two years of age).

Two experimental sites were selected in two of the main channels (Fig. 1). The sites belong to two distinct sectors which are very different from each other in terms of water recirculation according to the evidence of a preliminary long-term daily monitoring executed with a multi-parameter probe which recorded water environmental parameters such as pH, Eh, dissolved O₂, temperature and, salinity. The VN1 site is located in the most recent sector built in the 60's and characterised by more intense recirculation of waters, whereas the VN3 site located in the older sector was built at the beginning of the 19th century and where the recycling and recirculation of the waters is very limited.

1.2. Benthic chamber experiments

To investigate the biogeochemical cycling of Hg at the water-sediment interface we used a transparent benthic chamber which had already been successfully employed in previous research in the Gulf of Trieste (Bertuzzi et al., 1997; Covelli et al., 1999), in the Marano and Grado Lagoon (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2012) and in the Mar Piccolo of Taranto (Emili et al., 2016). Three campaigns were performed in July and October/November 2015, and February/March 2016, corresponding to summer, autumn, and winter seasons, respectively.



Fig. 1 – The study area: the Val Noghera fish farm. The sites investigated, VN1 and VN3, in two primary channels.

The benthic chamber was carefully inserted by a scuba diver into the sediment isolating an area of 0.25 m² of bottom sediment together with a ca. 29-cm-high column of ambient bottom water. The chamber is equipped with a stirring mechanism which consists of a rotating bar (30 cm long; 5 r/min speed) inside the chamber connected through a magnet to an electromotor, coupled with 12 V batteries, located in a separate housing on the top of the chamber. Water samples were manually collected by a scuba diver from the chamber top side through one of two stopcocks with 50-mL polypropylene syringes at approximately 2-hr time intervals (from $T_0 = 0$ to $T_f = 8$ hr) during the day. Water samples were filtered through 0.45 µm pore size Millipore Millex HA membrane filters, transferred into pre-conditioned borosilicate glass containers and immediately oxidised with BrCl (0.5 mL/100 mL sample) for total dissolved Hg determination. Samples for dissolved MeHg analysis were acidified with HCl (0.5 mL/100 mL sample) in the same type of containers. For dissolved Fe and Mn determinations, waters were acidified with HNO₃ (0.5 mL/50 mL sample) whereas Zn acetate solution (6%) was used to trap H₂S (0.8 mL/40 mL sample), according to the Fonselius method reported in Grasshoff et al. (1983), and preserved in polyethylene vials. All aliquots were stored in a refrigerator in the field and then kept in a temperature controlled room (+4°C) until analysis.

The main chemical and physical parameters (pH, redox potential, dissolved oxygen, temperature, and conductivity) of water were recorded with a multiparameter probe (YSI Professional Plus Multiparameter Meter) inserted into the benthic chamber.

1.3. Sediment core collection and handling

In parallel with the benthic chamber experiments, virtually undisturbed short sediment cores (length 30 cm; i.d. 16 cm) were collected along with the overlying water. Upon collection, these cores were extruded in a N₂-filled chamber in laboratory to preserve the original redox conditions. After supernatant water collection, the cores were sectioned into discrete levels (0–1, 1–2, 2–3.5, 3.5–5, and 5–7 cm) for porewater extraction by centrifugation at in situ temperature (3400 rpm; $t = 30$ min), filtered through membrane filters (0.45 µm pore size, Millipore Millex HA), collected and stored until analysis to obtain porewater profiles of the studied elements. Solid-phase samples were divided into three aliquots: the first, for grain-size determination, was preserved in a refrigerator (+4°C); the second for MeHg analysis was frozen (–20°C); the third for total Hg, total and organic carbon and nitrogen analyses was freeze-dried (Scanvac, CoolSafe 55–4), homogenised sieved through a 420 µm screen to remove coarse shell debris and ground with a mortar and pestle.

2. Analyses

2.1. Solid phase

For grain-size analysis, an aliquot (15–20 g) of fresh sediment was treated with H₂O₂ (3%) for a minimum of 24 hr to eliminate most of the organic matter. Subsequently, the sediment was wet-sieved through a 2 mm sieve to remove coarse shelly

fragments. The resulting <2 mm fraction was analysed with a Malvern Mastersizer 2000 laser granulometer. Total and organic carbon (C_{tot} and C_{org}) and nitrogen (N_{tot}) content in freeze-dried and homogenised sediment samples were determined using an ECS 4010 Elemental Combustion System, Costech. Total carbon (C_{tot}) and nitrogen (N_{tot}) content was determined at a combustion temperature of 1020°C and C_{org} at 920°C (Hedges and Stern, 1984) after progressive acidification with 0.1–1.0 mol/L HCl to remove carbonates. Acetanilide was used as the standard for calibration. The detection limit for C_{org} and C_{tot} was 0.1%. The precision for C_{tot}, C_{org}, and N_{tot} was 3%. Analyses of total sulphur (S_{tot}) were performed using a CHNS elemental MICRO CUBE analyser, Elementar Analysensysteme GmbH, at a combustion temperature of 1020°C. The precision for S_{tot} was 3%.

Approximately 30 mg of sediment were weighed to determine total Hg (THg) content using a Direct Mercury Analyser (DMA-80, Milestone) according to the US-EPA 7473. Results obtained were in good agreement with the certified value (2.98 ± 0.36 mg/(Hg kg); PACS- 3 Marine Sediment Certified Reference Material, NRCC, Canada) and the relative standard deviation of at least three determinations was <2%. The limit of detection (LOD) was approximately 0.005 ng. Results obtained on the basis of three replicates (3.02 ± 0.05) reflected the certified material value.

A common total decomposition method (Loring and Rantala, 1992 and according to the US-EPA Method 3052) was applied using a mixture of mineral acids (1.5 mL HF + 5.0 mL aqua regia + 5.0 mL milli-Q water) in a closed microwave system (Milestone, MLS 1200) to determine total content of iron (Fe), manganese (Mn) and other trace elements. The solutions obtained in this manner were determined via ICP-OES (Optima 8000 Spectrometer, equipped with a S10 Autosampler, Perkin Elmer). In addition, a weak extraction was performed in order to assess the Fe and Mn mobility from sediment cores (i.e., oxides and hydroxides). An extraction solution, consisting of cold diluted HCl (0.5 mol/L) was added to the sediments according to Adami et al. (1999). Two grams of each sediment sample and 20 mL of the extraction solution were secured in a rotary extractor device and rotated at temperature room for 18 ± 2 hr. Following the extraction process, the material in the extractor vessels was centrifuged at 3000 r/min for 10 min, separated into its liquid (labile chemical forms of Fe and Mn) and solid component by filtering through membrane filters (0.45 µm) and diluted with Milli-Q water up to a final volume of 25 mL before analysis using a ICP-MS (Perkin-Elmer, NexION 350X).

Methylmercury (MeHg) in sediments was determined by sample distillation before AFS analysis. Approximately 1–2 g of the sample was added to 10 mL of Milli-Q water (18.2 Ω), 500 µL of H₂SO₄ 8 mol/L and 200 µL of KCl 20% in Teflon sample vials. Sample vials were connected to a flow of N₂ (30 mL/hr) and maintained at 125°C for about 4 hr in order to allow distillation. The distillate obtained in receiving vials was transferred into flasks and a final volume of 50 mL was reached. After that, distilled sample was ethylated with 300 µL buffer acetate and 50 µL NaBEt₄. Ethylmethylmercury was purged onto Tenax traps for 15 min with Hg free nitrogen. Tenax traps were then connected to a flow of N₂ and MeHg was thermally desorbed (180°C) onto an isothermal GC column. Hg species were converted to Hg⁰ by pyrolysis at 600°C and measured by GC-AFS (Model III, Brooks Rand Ltd.). Accuracy was determined with two

CRMs (BCR 580 Estuarine Sediment and IAEA 433 Marine Sediment). The precision in CRMs was 3%, expressed as the relative standard deviation of at least three independent determinations. The limit of detection was approximately 50 pg/(MeHg g).

2.2. Dissolved phase

Total dissolved Hg (DHg) determination was conducted through a pre-reduction using $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (30%, 0.25 mL) until the yellow colour disappeared, followed by a reduction with SnCl_2 2% in HCl 4%, as in EPA Method 1631e and AFS detection (Mercur, Analytic Jena) coupled with a gold trap preconcentration system. NIST 3133 certificated solution was used for calibration and ORMS-5 (CRM, Canada) was used for quality control. The detection limit calculated on the basis of three times the standard deviations of ten reagent blank was 0.63 ng/L and the quantification limit (LQD), calculated on the basis of ten times the standard deviations of ten reagent blank, was 2.11 ng/L. The reproducibility of the method was 4%.

Dissolved methylmercury (DMeHg) concentrations were determined following the procedure detailed in Horvat et al. (1993) and Liang et al. (1994, 1994). Approximately 70 mL of the sample were added to 5 mL of HCl and 30 mL CH_2Cl_2 in a screw-capped Teflon vial. The vials were shaken vigorously overnight at 275 r/min in order to separate the organic phase from the aqueous phase. The aqueous phase was removed (siphoned) and the organic phase was then evaporated on a water bath at around 80°C after adding 40 mL of Milli-Q water. Thus, the samples were purged with N_2 for 5 min to remove the remaining CH_2Cl_2 . The remaining sample was transferred to a brown glass vial and the pH was adjusted to 4.6 with the addition of 300 μL of acetate buffer and then 50 μL of 1% NaBEt_4 was added to ethylate MeHg. The MeHg content was determined using a Brooks Rand Merx AFS, Hg speciation GC and pyrolysis, according to Method 1630.

Recovery was estimated by spiking the samples with a known amount of MeHg prior to extraction and analysis. On average, the recovery was around 88%. The results in each batch were corrected for the recovery factor. The reproducibility, expressed in relative standard deviation, varied from 5% to 10%. The limit of detection was approximately 50 pg/(MeHg L) based on three standard deviations of the blank.

Total dissolved Fe and Mn were determined by ICP-MS (Perkin-Elmer, NexION 350X) after dilution of samples. The analyses were carried out using the calibration curve method obtained by analysing seven standard solutions (range 0–10 $\mu\text{g/L}$) prepared after dilution of a stock standard solution (1000 mg/L). Analyses showed the variation coefficient < 3%.

H_2S was determined spectrophotometrically, after trapping with Zn acetate, as reported in Grasshoff et al. (1983). The reproducibility of the method was 5%.

3. Results and discussion

3.1. Solid phase: geochemical features

Sediment grain size was quite similar at the two experimental sites and rather homogeneous with depth, consisting mostly of clayey silt according to Shepard (1954). Silt varied on

average from 74.2% to 82.8%, sand from 10.4% to 18.4% and clay from 6.8% to 9.2% in VN1 sediment cores. In the VN3 site, the sandy fraction (19.6%–25.3%) was higher than the VN1 site whereas silt (67.1%–76.1%) and clay (4.3%–7.8%) were comparably lower.

Total and organic carbon (C_{tot} and C_{org}) contents in sediments exhibited a narrow range at VN1 (5.43%–6.58% and 1.55%–2.73%, respectively), whereas the same parameters showed a wider range of concentrations at VN3 (5.51%–7.42% and 1.85%–4.38%, respectively), with distinct variations in the C_{org} content in summer and in winter when the highest values were found (3.42%–4.38%) (Fig. 2). Total nitrogen (N_{tot}) showed a decreasing trend with depth at both sites, ranging between 0.14% and 0.31% at VN1 and between 0.18% and 0.55% at VN3, where the highest values were also detected in winter (0.40%–0.55%).

The $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ molar ratio, which is useful to establish the source (marine or terrestrial) of the organic matter, was slightly higher in autumn (avg. 11.9 ± 0.79 , 11.2 ± 0.52) than in winter (10.9 ± 1.05 , 9.65 ± 0.66) and summer (9.96 ± 0.58 , 11.3 ± 5.43) both at the VN1 and VN3 sites, respectively, showing rather variable trends downcore. The $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ molar ratio trend at VN3 is remarkable in summer, when a rapid increase from 9.2 (3.5–5 cm layer) to 20.4 (5–7 cm layer), which is probably due to the higher C_{org} contents which increase from 1.95% to 3.14%, whereas, in parallel, the lowest N_{tot} value was detected (0.18%).

Goñi et al. (2003) recognised that values of the $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ molar ratio > 14 are characteristic of organic matter of terrestrial origin, which is typically depleted in nitrogen-containing biochemicals and enriched in carbon (i.e., lignin and cellulose). Conversely, the same molar ratio < 10 is usually associated with marine-derived organic matter (i.e., phytoplankton and bacterioplankton), characterised by higher nitrogen contents (Ogrinc et al., 2003). In our case, the organic matter is mainly of autochthonous marine origin although in some cases, the values are intermediate thus suggesting a contribution from both sources. The highest value of the ratio is 20.4 reached in the deepest layer of the core collected at VN3 in summer. Early diagenesis processes related to a faster nitrogen compound degradation that occurred in summer may be responsible for the mineralisation of the more labile marine organic matter (Covelli et al., 2008).

The contents of C_{org} (1.55%–4.38%), N_{tot} (0.14%–0.55%), and S_{tot} (0.8%–2%) and $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ molar ratio (6.3–12.9, excluding the outlier) found in this study were similar to those found in Valle Artalina (2.19%–3.21%, 0.13%–0.27%, 0.99%–1.03% and 8–10, respectively), a fish farm previously investigated by Covelli et al. (2008). These values are rather high when compared to superficial sediments of the “open environment” of the Grado Lagoon (Covelli et al., 2008) where values ranged between 1.09% and 1.15% (C_{org}), 0.11% and 0.19% (N_{tot}), and 0.19% and 0.69% (S_{tot}), respectively. This evidence is probably related to significant inputs of organic matter because of aquaculture activities (Belias and Dassenakis, 2002), which increase and enhance the availability of nitrogen organic compounds (Goñi et al., 2003) following remineralisation of the labile organic detritus (Hedges et al., 1997). On the other hand, elevated S_{tot} content may be the result of reduction and degradation processes of the organic matter which form several low molecular weight S compounds that accumulate at the water–sediment interface (Cutter and Krahforst, 1988).

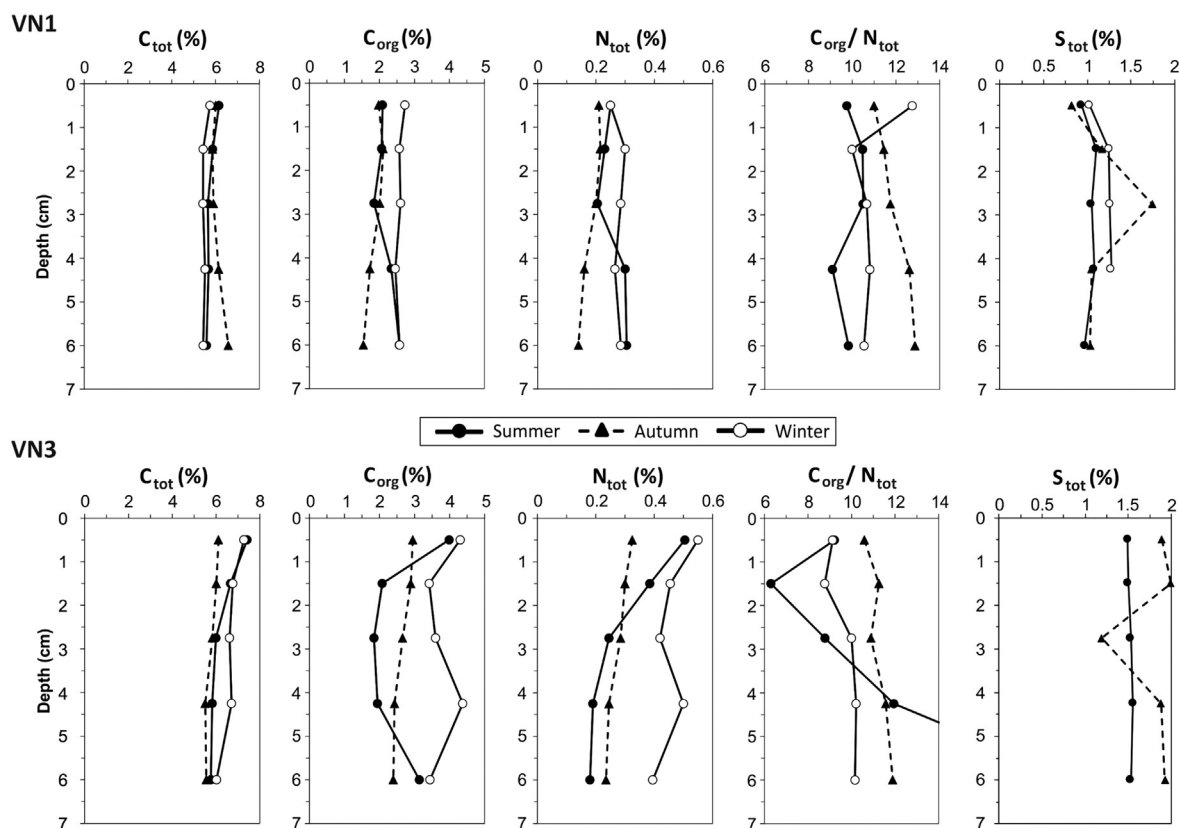


Fig. 2 – Depth profiles of C_{tot} (total) and C_{org} (organic) carbon, total nitrogen (N_{tot}) and total sulphur (S_{tot}) in percentage (%) and the C_{org}/N_{tot} molar ratio in sediments at the two investigated sites (VN1 and VN3). Data of total sulphur (S_{tot}) from VN3 are missing as the last level of VN1 in the winter season.

3.2. Mercury and methylmercury in sediments

Total Hg (THg) concentrations in the sediment cores varied seasonally in narrow ranges (4.20–6.87 $\mu\text{g/g}$ at VN1 and 2.15–5.10 $\mu\text{g/g}$ at VN3), showing similar values and slightly variable trends at both sites (Fig. 3), as a consequence of a natural inhomogeneity of the bottom sediments may be partly due to bioturbation phenomena (Covelli et al., 2008, 2011). In parallel with THg, the S_{tot} content is rather constant with depth (Fig. 2), perhaps due to the sulphate-reduction activity (Hines et al., 1997), thus suggesting that mercury sulphide and other sulphur compounds could be the most important form for the metal in the solid phase in this lagoon area (Acquavita et al., 2012). Fe and Mn oxy-hydroxides may, however, also represent important particulate Hg carrier phases in estuarine environments (e.g., Turner et al., 2004; Muresan et al., 2007). Their reductive dissolution during early diagenetic processes may release Hg associated with this fraction into the dissolved phase in porewaters. The extractable Fe and, in a few cases, Mn showed a scarce variability downwards with low percentages (up to 2.7% and within 22%–46% range, respectively). Since the percentage of S_{tot} are very high in deeper levels, the THg patterns could be explained by the occurrence and/or formation of stable complexes with sulphur with extremely low solubility, cinnabar or meta-cinnabar and polysulphides (Randall and Chatopadhyay, 2013) after the reduction of Fe and Mn oxy-hydroxides. These two last sulphur compounds are a consequence of the sulphate

reduction activity, and the concurrent availability of iron does not exclude the possibility that Hg can be co-precipitated as mixed sulphides (HgFeS) or adsorbed to surface functional groups of FeS (Wolfenden et al., 2005). In addition, the percentage of C_{inorg} (expressed in terms of difference between C_{tot} and C_{org}), as a proxy for carbonates, revealed similar vertical profiles to THg in most of the cases (results not shown) also suggesting a possible association with Hg. The presence of Hg in sediments as sulphide, mostly cinnabar, is reinforced by the fact that carbonate, which is the main mineralogical component for the coarser fraction of the lagoon sediments, originated from the Isonzo River, the contributions of which in terms of terrigenous material contaminated by the Idrija mercury mine is well recognised (Covelli et al., 2001).

The THg content were always up to one order of magnitude higher than the background value estimated for coastal sediments in the Gulf of Trieste ($0.13 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$) by Covelli et al. (2006) and even two orders of magnitude than the local background for the western sector of the lagoon ($0.02 \mu\text{g/g}$, Covelli et al., 2017) which is less impacted by the two anthropogenic sources (Covelli et al., 2001, 2009). These values are in agreement, however, with results from previous studies in the Marano Lagoon (1.44–4.33 $\mu\text{g/g}$, Emili et al., 2012 and 1.28–4.10 $\mu\text{g/g}$, Acquavita et al., 2012) and in the Grado Lagoon (9.5–14.4 $\mu\text{g/g}$, Acquavita et al., 2012).

In contrast, MeHg concentrations showed a vertical trend decreasing with depth, which is dissimilar to that observed

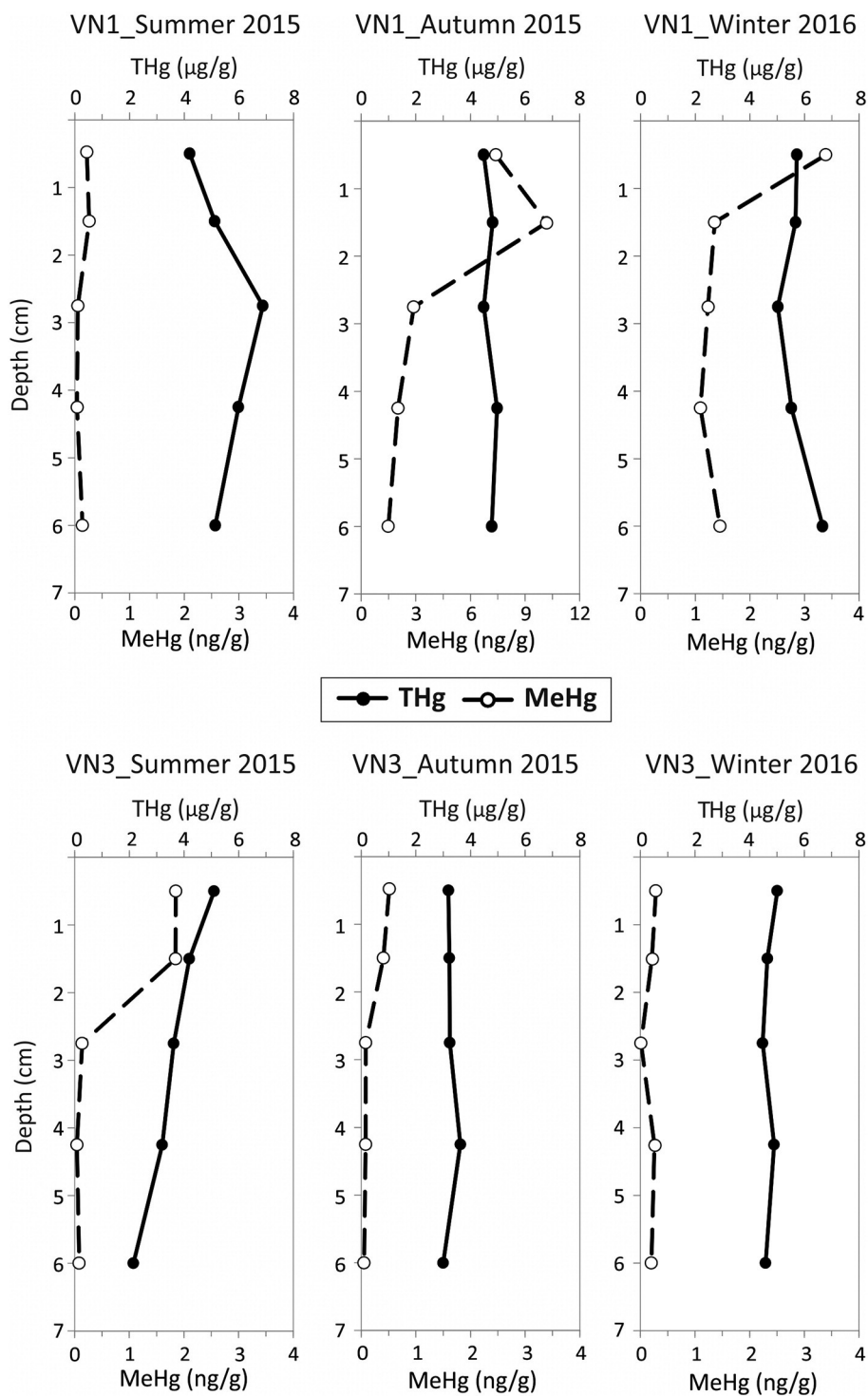


Fig. 3 – Seasonal vertical profiles of dissolved total mercury (THg) and dissolved methylmercury (MeHg) in sediment cores at VN1 and VN3. MeHg at VN1 in autumn shows a different scale (0–12 ng/g) in the X axis.

for THg and no correlations were found between MeHg and THg or C_{org} content. These species are then not strictly dependent on each other (Covelli et al., 2011) and we can conclude that the THg concentration is not one of the important factors in determining MeHg abundance associated with sediments (e.g., Benoit et al., 1999; Covelli et al., 2008). We

cannot exclude that anoxic conditions and consequential inorganic Hg precipitation as sulphides could have decreased its bioavailability for methylation.

Methylmercury concentrations in the sedimentary column varied between 0.01 and 3.39 ng/g, excluding the highest values reached in the first two centimetres at VN1 in autumn

(7.39 ng/g in the 0–1 cm and 10.2 ng/g in the 1–2 cm level). The highest MeHg concentrations at the core top (0–1 cm) were already observed in the Grado and Ravenna lagoons (Covelli et al., 2008, 2011) and in the Marano Lagoon (Emili et al., 2012) and were interpreted as Hg methylation, which occurs predominantly in the surface layer and at the SWI (Bloom et al., 1999; Choe et al., 2004) if this SWI is not severely affected by infauna bioturbation activity. Other factors such as the solid phase Hg speciation, the quality of the organic matter as well as sulphide content and the redox conditions should be involved in MeHg production. Microbial activity is very active in this compartment and affects MeHg concentrations in sediments, resulting from the relative concurrent rates of methylation and demethylation processes (Ullrich et al., 2001; Hines et al., 2006), although abiotic MeHg degradation could also be important in estuarine and coastal environments (Whalin et al., 2007).

By comparing the MeHg concentrations of this study with results previously obtained for this coastal area, they appear slightly lower than those found in the Grado Lagoon (0.12–21.9 ng/g in Covelli et al., 2008) and also the Marano Lagoon (0.50–5.30 ng/g, Emili et al., 2012).

Methylmercury percentage in the solid phase was estimated to be on average, 0.05% of THg at VN1, with a maximum of 0.16% and 0.21% in autumn, and on average, 0.01% at VN3 where it generally ranges from 0.001% to 0.06% (excluding the only two maxima). They appear lower than the values (<0.5%) usually observed in estuarine environments by other authors (Gobeil and Cossa, 1993; Benoit et al., 1998; Mikac et al., 1999). These results are also lower than percentages reported in the nearby wetland environments such as the Ravenna Lagoon (0.004%–0.07%, Covelli et al., 2011), the Grado (0.001%–0.20%, Covelli et al., 2008) and Marano Lagoon (0.02%–0.16%, Emili et al., 2012), the Venice Lagoon (0.05%–0.30%, Bloom et al., 2004), the Šoca/Isonzo River in the northern Adriatic Sea (<0.12%, Bratkič et al., 2013) and the Gulf of Trieste (on average 1.80%, Horvat et al., 1999).

3.3. Dissolved phase: mercury and methylmercury in porewaters

Seasonal variation in DHg and DMeHg porewater concentrations is evident for both experimental sites (Fig. 4). General decreasing trends from the SWI for both Hg species were observed, which only increased in the deepest levels in winter. In this season, the highest DHg values were detected: 791 ng/L (3.5–5 cm depth) and 781 ng/L (5–7 cm depth) were found at VN1 and VN3, respectively. Conversely, in the warmest season, DHg concentrations as well as dissolved Fe and Mn were clearly the lowest. The last two parameters showed a very similar trend and a significant positive correlation between Fe and DHg was only found at VN3 in summer ($r = 0.92$, $p < 0.01$) and autumn ($r = 0.75$, $p < 0.01$), respectively. On the contrary, DMeHg showed the highest concentrations in the first centimetre, especially at VN3 where a maximum of 17.3 ng/L was detected.

In most cases dissolved Mn and Fe showed a positive peak at a depth of 0–1 cm and 1–2 cm (Fig. 5), similar to that which was observed for DHg (Fig. 4). The highest dissolved Fe and Mn concentrations were found at both sites in autumn (excluding Fe at VN3), which can be explained by the enhanced importance of

Fe and Mn reduction processes in surface sediments during the dropping temperatures and microbial activity (Hines et al., 1997), further testified by the very negative Eh values (<–400 mV) measured in the sediment (Table S2). Moreover, also in this season comparable patterns among DHg, Fe and Mn were observed, especially below the first two centimetres, although the relationships are not statistically significant.

Considering the expected early diagenetic sequence (Froelich et al., 1979), the approximate location of Fe reduction should be found below the Mn reduction zone, but this occurred only in autumn at VN1, while it was never observed at the VN3 site. On the contrary, during the other seasons at VN1, the Mn and Fe reduction zones in the surface layer overlapped at a depth of 0–1 cm, where some dissolved Mn may also have originated from the reduction of Mn by Fe (Canfield et al., 1993).

The increase of DHg, Fe and Mn just below the SWI (from the supernatant water to the 0–1 cm layer) seems to be associated with the solubility changes of hydrated Fe and Mn oxy-hydroxides as a consequence of the low-oxygen conditions. It is well known that these compounds, insoluble in oxidising conditions, are efficient scavengers for many soluble heavy metals such as Hg (Daye et al., 2015) whereas, in sub-oxic conditions, these oxides are used in microbial degradation of organic matter as electron acceptors and are therefore solubilised (Froelich et al., 1979). According to Oliveri et al. (2016), the “Fe–Mn reduction” zone occurs at the 2–6 cm interval depth in the coastal marine sediments, where the majority of the total Hg appears to be partially mobilised. In our case, it would seem that this zone is located in the first two centimetres according to the highest DHg, Fe and Mn concentrations found in the uppermost porewater levels (0–1 and 1–2 cm). In addition, also the highest MeHg concentrations in the core top levels may be a consequence of Hg released from reactive metal oxides and hydroxides which increased Hg bioavailability for methylation by sulphate-reducing and/or iron-reducing bacteria (Hines et al., 2017).

Iron and Mn oxy-hydroxides are among the factors controlling Hg partitioning between the solid and the dissolved phase (Gagnon et al., 1996; Bloom et al., 1999) and this would confirm what only occurred in the uppermost porewaters in our study. However, the parallel vertical profiles of DHg, Fe and Mn seem not to be explained by adsorption and following precipitation with these oxidised forms due to the highly negative Eh values (>–400 mV) and the anoxic conditions (from 1 $\mu\text{mol/L}$ to 1 mmol/L of H_2S , Rickard and Morse, 2005) which were found in the sedimentary column. We would rather consider the possible formation of insoluble compounds or the very low solubility with other elements, such as sulphur, due to the high S_{tot} contents found in the sedimentary matrix and the H_2S concentrations in porewaters.

The H_2S concentration in porewaters showed similar seasonal vertical profiles at both sites (Fig. 4), varying in a narrow range below a depth of 1–2 cm and excluding the autumn and winter campaigns at VN1 where a steeper increase was observed (from 0.27 to 616 $\mu\text{mol/L}$ and from 0.23 to 202 $\mu\text{mol/L}$, respectively). Similar to DHg, DMeHg and dissolved Fe and Mn, a marked enrichment in the upper levels (0–1 and 1–2 cm) was found, thus confirming the presence of redox-cline at the top of the sedimentary sequence where the Fe–Mn oxy-hydroxides and

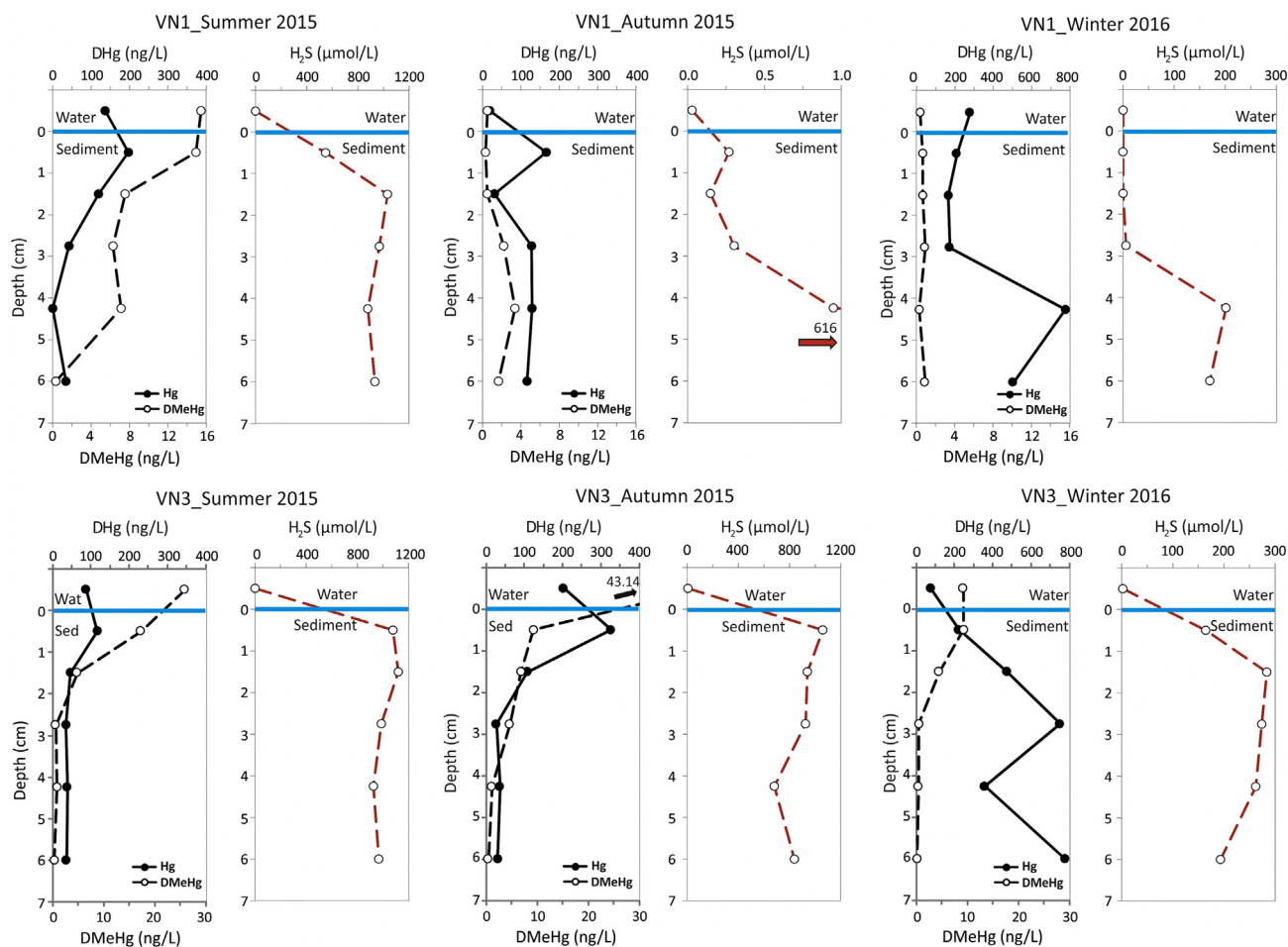


Fig. 4 – Dissolved total mercury (Hg), dissolved methylmercury (DMeHg) and H_2S vertical profiles in porewaters at the two investigated sites (VN1 and VN3). Note that concentrations are reported using different scales in some profiles.

sulphate reduction zones seem to overlap. On the other hand, below a depth of 2 cm, H_2S showed opposite trends with respect to DHg, DMeHg, Fe and Mn in all campaigns winter excluded, thus suggesting the possible formation of many insoluble sulphide compounds (Hg-S and/or Fe-S) and polysulphides (Jay et al., 2000) that precipitate in the sediment decreasing their concentration in porewaters and Hg availability for methylation.

This situation has already been noted in the Gulf of Trieste by Covelli et al. (1999), which supports the hypothesis that the precipitation of insoluble Hg sulphide and the co-precipitation of Hg with Fe sulphides occurred below a depth of 6–7 cm (Gobeil and Cossa, 1993). On the contrary, in this study, it took place between a depth of 2 and 7 cm in summer and autumn, while it did not occur in winter. This last season, in fact, showed to be particular at both sites: H_2S and DHg increased downcore whereas DMeHg showed the lowest concentrations. It is still necessary to emphasise that H_2S never exceeded 300 $\mu\text{mol/L}$ whereas DHg reached approximately the maximum value of 800 ng/L. According to Oliveri et al. (2016), the excessive activity of sulphide (HS^-) and/or the generation of S^0 can promote HgS solubility and, consequently, induce effects on the mobility and availability of Hg in anoxic sediment (Paquette and Helz, 1997; Jay et al., 2000) highlighted by a rise of DHg with increasing H_2S concentrations (Benoit et al., 1999).

Therefore, the dissolution of Hg-S, formed during warmer months (summer and autumn), can be a reasonable explanation for the patterns of DHg in the winter porewaters.

It is noteworthy to underline that H_2S concentrations found in the fish farm were the highest observed within the Marano and Grado Lagoon, where Covelli et al. (2011) found values < 20 $\mu\text{mol/L}$, and respect to other areas where similar experiments took place (i.e., De Vittor et al., 2012 with H_2S < 2 $\mu\text{mol/L}$). The high H_2S concentrations found in this study are due to extreme conditions of this semi-enclosed aquatic environment, where the excess of organic matter due to organic wastes, pellets, metabolic products from fish and the surplus of food forms a “nepheloid” sediment layer. This covers large areas of the bottom sediments thus determining hypoxia and/or anoxia conditions (Belias and Dassenakis, 2002) and favouring the sulphate reduction by anaerobic bacteria (that release H_2S and S_2) and methylation processes. Therefore, these strong reducing conditions can explain the highest MeHg values in the supernatant (up to 43.1 ng/L) and in the 0–1 level of porewaters (up to 17.3 ng/L) found in this fish farm also compared to the Gulf of Trieste (< 10.43 ng/L, Covelli et al., 1999), the Grado Lagoon (< 7.89 ng/L, Covelli et al., 2008), the Marano Lagoon (< 6.5 ng/L, Emili et al., 2012) and the Venice Lagoon (< 3.4 ng/L, Han et al., 2007).

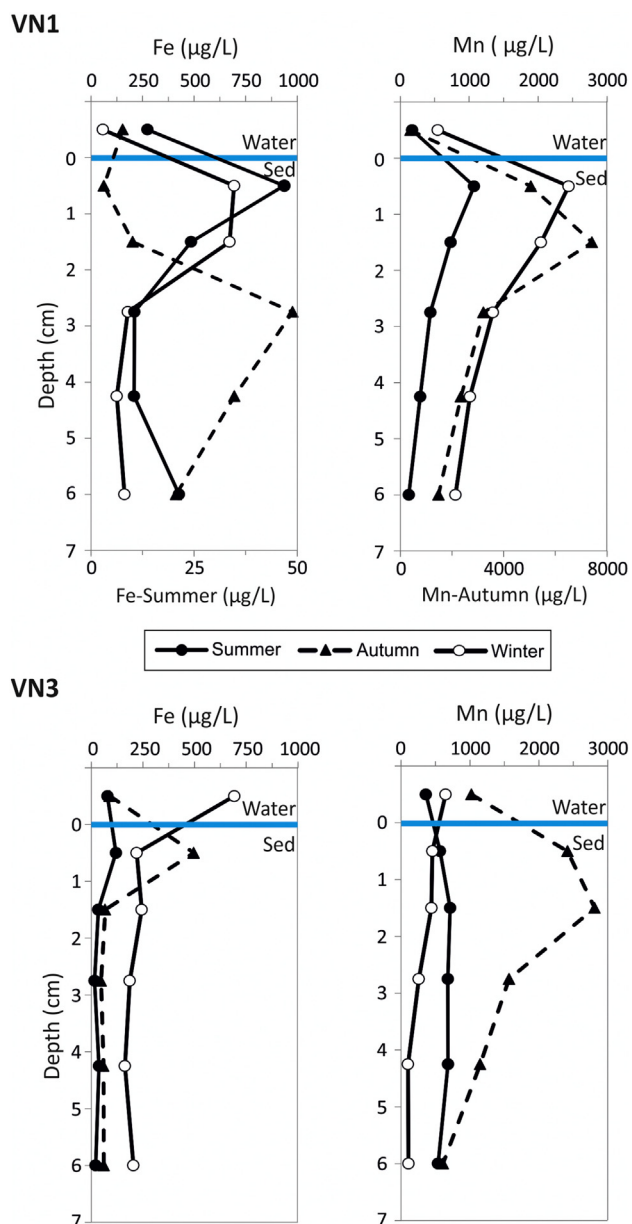


Fig. 5 – Dissolved iron (Fe) and manganese (Mn) vertical profiles in porewaters at the two investigated sites. At VN1, Fe in summer and Mn in autumn are represented using a different scale on the secondary X axis.

Moreover, the hypoxic/anoxic conditions along with SO_4^{2-} concentrations between 200 and 500 $\mu\text{mol/L}$ (Gilmour et al., 1992), high content of organic matter and warmer temperatures should stimulate the biological methylation processes. Indeed, the highest DMeHg concentrations in the porewaters were found in the warmer period (0.31–14.9 ng/L at VN1 and 0.38–17.3 ng/L at VN3), especially at VN3, which is the most anoxic site. Regarding the patterns and the seasonal variability, DMeHg was usually high in supernatant waters and in the 0–1 cm porewater level, decreasing downcore to the lowest values below the redox cline (excluding the autumn and winter campaigns at VN1).

These trends suggest two possible processes that occurred at different depths. First, that Hg methylation rather occurs in a very thin superficial layer, close to the SWI, which is more active in the low-oxygen region (Mason et al., 1993). In addition, the same interface is not significantly affected by bioturbation (Covelli et al., 2011), thus indicating that the superficial sediment can be a source of DMeHg to the water column. On the contrary, the methylation occurred in the deepest levels at VN1 in autumn and could be associated with the microbial activity of SBR. This is in accordance with the marked increase in H_2S (from 0.15 to 616 $\mu\text{mol/L}$), DHg (from 31.2 to 116 ng/L) and DOC concentrations (1.04–2.54 $\mu\text{mol/L}$, Petranich et al., submitted for publication) and a faster organic matter decomposition (C_{org} decrease from 2.0% to 1.5%).

Conversely, the second process affects the deepest layers, where high H_2S concentrations correspond to a decrease in DHg and DMeHg with depth. Although no correlation among DMeHg, DHg and H_2S was found, the assumption that insoluble compounds between Hg and S and/or the conversion of ionic Hg into metacinnabar (HgS) or DMeHg transformation into dimethylmercury sulphide (Covelli et al., 1999) can be confirmed. Therefore, Hg precipitating in sediments does not enter bacterial cells thus reducing both its availability for methylation (Ravichandran, 2004) and its concentration in porewaters.

The DMeHg percentage in total DHg porewaters falls between 0.1% and 29.6% for all sampling periods, sites and sediment depths. It represents the highest percentage of DMeHg in these coastal environments when compared with the results obtained from the Marano and Grado Lagoon (from 0.1% to 15%, Covelli et al., 2008, 2011) and in the Gulf of Trieste (<11%, Covelli et al., 1999).

Partitioning of Hg species between the solid and the dissolved phase is usually described in terms of distribution coefficient K_D ($[Hg]_{solid}/[Hg]_{dissolved}$), expressed in L/kg (Hammerschmidt et al., 2004), which is an index of the adsorption of the dissolved phase or the desorption process from the solid phase (Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004).

In our study site, $\log K_D$ values of THg were quite constant with depth and no significant differences were observed seasonally and between two sites, thus indicating a relative low exchange between solid and liquid phases (Table 1). In fact, THg being present in sediments in rather insoluble forms, as already demonstrated, may suppose a potential

Table 1 – Distribution coefficient K_D (L/kg) expressed in logarithmic scale ($\log K_D$) and estimated for mercury (THg) and methylmercury (MeHg) at VN1 and VN3 sites.

Site	Season	$\log K_D$			
		THg	DS	MeHg	DS
VN1	Summer	4.84	0.43	1.40	0.76
	Autumn	4.67	0.30	3.51	0.78
	Winter	4.27	0.28	3.34	0.23
VN3	Summer	4.86	0.15	1.85	0.24
	Autumn	4.71	0.47	1.73	0.79
	Winter	4.00	0.25	2.03	1.15

equilibrium between the sediment and porewaters (Oliveri et al., 2016). Overall, comparing the $\log K_D$ values with nearby areas, our values for THg fall within the ranges reported for the Marano and Grado Lagoon (3.34–5.60, Emili et al., 2012; Covelli et al., 2008) and the Venice Lagoon (4.56–5.01, Han et al., 2007).

On the other hand, MeHg $\log K_D$ (1.40–3.51) were lower than the corresponding THg values, variable with depth and showed the highest average values with low temperature in autumn and winter. This situation was already observed by Cesário et al. (2016) in the Tagus estuary, which supported the evidence that the decrease of organic matter content may be coupled with lower $\log K_D$ values of Hg (Marvin-Dipasquale et al., 2009). This was observed only for MeHg, probably due to SRB which if stimulated by higher temperatures, intense sulphate-reduction (H_2S concentrations up to 1200 $\mu\text{mol/L}$) and greater consumption of organic matter may have produced and subsequently released MeHg in the dissolved phase (avg., 10 ng/L).

3.4. Diffusive fluxes at the sediment–water interface

Mercury and methylmercury diffusive fluxes were calculated according to Fick's First Law which is one of the possible approach to investigate mobility across the sediment–water interface as previously reported in Covelli et al. (1999, 2008, 2011) and Emili et al. (2012) for this coastal environment and the Gulf of Trieste. The diffusive fluxes were calculated from the linear gradient between the porewater concentration of the solute (C) in the surface (0–1 cm) sediment level and the overlying water at each site:

$$F = -(\phi D_w / \theta^2) \partial C / \partial x$$

where F is the instantaneous flux of a solute with concentration C at depth x , ϕ the sediment porosity, θ the tortuosity (dimensionless) and D_w is the diffusion coefficient of the solute in water in the absence of the sediment matrix. For all cores, we used $x = 1$ cm, (i.e., the average depth of the uppermost pore water sample). Tortuosity (θ) was estimated from porosity using Boudreau's formulation: $\theta^2 = 1 - \ln(\phi^2)$ (Boudreau, 1999; Muresan et al., 2007).

The diffusion coefficient D_w equal to 5×10^{-6} cm^2/sec at 25°C (Gobeil and Cossa, 1993; Mason et al., 1993) was used to calculate DHg fluxes in summer whereas for the autumn (~ 18°C) and winter (~ 11°C) periods, due to lower temperatures, the D_w were estimated using the following formula (Cesário et al., 2016 and references therein):

$$D_w, \text{ at } 25^\circ\text{C} = D_t(1 + 0.048 \times (25-t))$$

where D_t is the D_w to be found at the temperature t .

For DMeHg, the $D_w = 1.2 \times 10^{-5}$ cm^2/sec at 25°C (Dyrssen and Wedborg, 1991; Hammerschmidt et al., 2004) was used for the summer period and, similar to DHg, the D_w in the other seasons were calculated according to the same formula.

Positive diffusive fluxes (effluxes) indicate that the chemical species escape from sediments to the water column whereas negative fluxes (influxes) indicate the opposite process, from the overlying waters to porewaters.

DHg diffusive effluxes were estimated at both sites in all seasons (Table 2), thus indicating that these sediments may be considered a source of DHg to the water column, with the only exception of the winter campaign at VN1 where an influx (–108 ng/m²/day) was determined. Emili et al. (2012) found similar DHg effluxes at the two sites investigated in the Marano Lagoon (413 and 570 ng/m²/day) in summer and values up to two orders of magnitude lower in the other seasons (6.80–14.8 ng/m²/day). Conversely, DMeHg showed weak effluxes at the VN1 and VN3 sites in the coldest period (0.88 and 0.30 ng/m²/day, respectively), whereas influxes in autumn and summer seasons, being the highest ones at VN3 (–156 and –58.6 ng/m²/day, respectively) compared to VN1 (–0.88 and –3.54 ng/m²/day, respectively) were estimated. This wide difference between sites could be due to heavy anoxic conditions observed in the bottom waters at VN3, which might contribute to high DMeHg levels in the supernatant water thus inverting fluxes in summer as observed by Cesário et al. (2017). Similar results were obtained in the Gulf of Trieste (–1.77 ng/m²/day) by Covelli et al. (1999) and in the Grado (–1.83 ng/m²/day) and Ravenna lagoons (–1.22 ng/m²/day) by Covelli et al. (2008, 2011) in the warmest period of the year.

Since high values of DHg effluxes and DMeHg influxes are estimated in the warmest period, it is thought that as DHg moves through the porewaters to overlying water along the concentration gradient becomes available to bacteria when it reaches the SWI, which is stimulated by the abundance of organic matter and high temperature, it may transform part of DHg in DMeHg which accumulates in sediments. At this point, DHg was released to the water column while sediments acted as a sink for DMeHg in the warmest period since the lowest DMeHg concentrations were found at the 0–1 cm porewater level (Fig. 4).

These results indicate that sediments can act either as a source of DHg for the water column or as a sink for MeHg (in summer and autumn), when the temperature seems to be a main driver in the export/retention of Hg (Cesário et al., 2016) in fish farm sediments.

3.5. In situ benthic chamber experiments

The highest DHg concentrations during benthic chamber experiments were found at VN3 along this gradient: autumn (308–757 ng/L) > winter (83.2–247 ng/L) > summer (47.2–51.9 ng/L). In the other site (VN1), the highest values were observed in winter (109–179 ng/L), while in summer (11.9–24.4 ng/L) and autumn (5.35–14.2 ng/L) concentrations were one order of magnitude lower than in the winter season. This wide dissimilarity between the two sites could be attributed to the location of the sampling sites in terms of hydrodynamics. This was evident from the different physical–chemical water parameters recorded by the multiparameter probe inside the chamber during the experiments, in particular dissolved O_2 and redox potential (Table S2). In fact, at the VN3 site, located in the south-western sector of the fish farm, where the water exchange with the “open lagoon” is extremely limited, dissolved O_2 concentrations <1 mg/L were always observed, ranging between 0.03 and 0.92 mg/L and negative Eh values from –339 to –409 mV, thus indicating persistent anoxic and highly reductive conditions. This situation is much more evident in summer when extremely reduced

Table 2 – Comparison between dissolved total mercury (DHg) and dissolved methylmercury (DMeHg) diffusive fluxes in the present study (Val Noghera fish farm) and other locations nearby the study area.

Diffusive fluxes (ng/m ² /day)							
Reference	Site		Period		DHg	DMeHg	
Covelli et al., 1999	Gulf of Trieste	AA1	Summer	September 1995	-2.12	0.42	
				May 1996	41.3	-1.77	
				July 1996	9.89	1.28	
			Autumn	October 1996	7.29	0.01	
				November 1995	11.05	-0.6	
			Winter	February 1996	6.41	4.39	
				March 1996	4.05	5.3	
Covelli et al., 2008	Grado Lagoon	ART (fish farm)	Summer	June 2003	nd	nd	
				Autumn	October 2003	nd	17
				Winter	February 2004	112	3
			BAR	Summer	June 2003	95	-2
				Autumn	October 2003	nd	17
				Winter	February 2004	-37	4
Covelli et al., 2011	Ravenna Lagoon	RA	Summer	September 2009	3.74	-1.22	
	Emili et al., 2012	Marano Lagoon	MB	Summer	July 2009	570	4.2
Autumn				October 2008	6.8	0.1	
Winter				Feb–March 2009	14.8	-5.5	
MC			Summer	July 2009	413	0	
			Autumn	October 2008	-12.2	4.9	
			Winter	Feb–March 2009	31.7	nd	
			Summer	July 2009	413	0	
Present study 2015–2016	Val Noghera (fish farm, Grado Lagoon)	VN1	Summer	July–Aug 2015	444	-3.54	
				Autumn	Oct–Nov 2015	275	-0.88
				Winter	Febr–March 2016	-108	0.88
			VN3	Summer	July–Aug 2015	83.9	-58.6
				Autumn	Oct–Nov 2015	236	-156
				Winter	Febr–March 2016	261	0.30

values at VN3 were detected: Eh between -356 and -394 mV and dissolved O₂ from 0.03 to 0.70 mg/L. It would explain the highest H₂S concentrations (13.1–83.4 μmol/L), which usually form when sulphate reduction is high in summer (Hines et al., 1997) along with the lowest DHg, Fe (3.56–8.96 μg/L) and Mn (191–266 μg/L) concentrations, where the formation of insoluble, or low solubility complexes among Hg, Fe, and S can be the result. The hypothesis that sulphur complexes are sequestered from the water column and precipitate on the surface sediment has been claimed by Ogrinc and Faganeli (2006). The authors stated that when sulphate reduction rates are relatively high, a smaller amount of the produced sulphide reacts with Fe forming Fe-S.

The same trends in the 8-hour test period for DHg (Fig. 6), H₂S (Fig. 7), Fe and Mn (Fig. 8) were noticed in the summer campaign at VN1 as well as at VN3 (excluding Fe and Mn trends), peaking at T₁ and then decreasing until the end of experiment. This behaviour could be associated with the increase of dissolved O₂ observed in the benthic chamber (Fig. 9), which could suggest a possible influence of benthic photosynthetic activities on benthic Hg cycling, as Covelli et al. (2008) supposed for the Grado Lagoon. The O₂ increase over time may have determined the formation of sulphate and Fe and Mn oxy-hydroxides which, by co-precipitating with DHg, dropped their concentrations in the dissolved phase. In the autumn and winter campaigns, DHg, Fe and Mn were slightly variable over time, only a quick decline was observed in DHg and Mn concentration from T₀ to T₁ in the coldest season (Figs. 6 and 8).

Looking at DMeHg in the benthic chamber, the highest concentrations were depicted in the summer experiments, ranging from 0.80 to 1.16 ng/L and from 17.4 to 32.1 ng/L at VN1 and VN3, respectively. It represented up to 7.1% at VN1 and up to 68% of DHg at VN3, always the highest at VN3, also more than one order of magnitude with respect to the VN1 site (Fig. 6). Another difference between the two sites is regarding the DMeHg pattern found during the experiments. The DMeHg concentration variability is almost constant over time in all seasons at VN1, similar to that found for DHg. Conversely, daily and seasonal fluctuations, with a weak increase during the central hours of the day (around 1:30 p.m., Fig. 6), was found at VN3, maybe linked to the photoperiod (Akagi et al., 1977). Although this mechanism is unknown, the production and degradation of organic matter and microbial methylation could be responsible for these diurnal variations (Covelli et al., 2008), as demonstrated by the DOC patterns which resulted comparable to those of DMeHg Petranich et al., submitted for publication.

3.6. In situ benthic fluxes

To quantify DHg and MeHg mobility across the SWI, which is assumed as a budget or final total production, diurnal fluxes were calculated by integrating the area under the “concentration vs time” curve over an 8 hr period and normalising the results to 24 hr (Covelli et al., 2008, 2011; Emili et al., 2012).

The benthic fluxes (Table 3) resulted in much higher than corresponded diffusive fluxes (Table 2). Such discrepancies

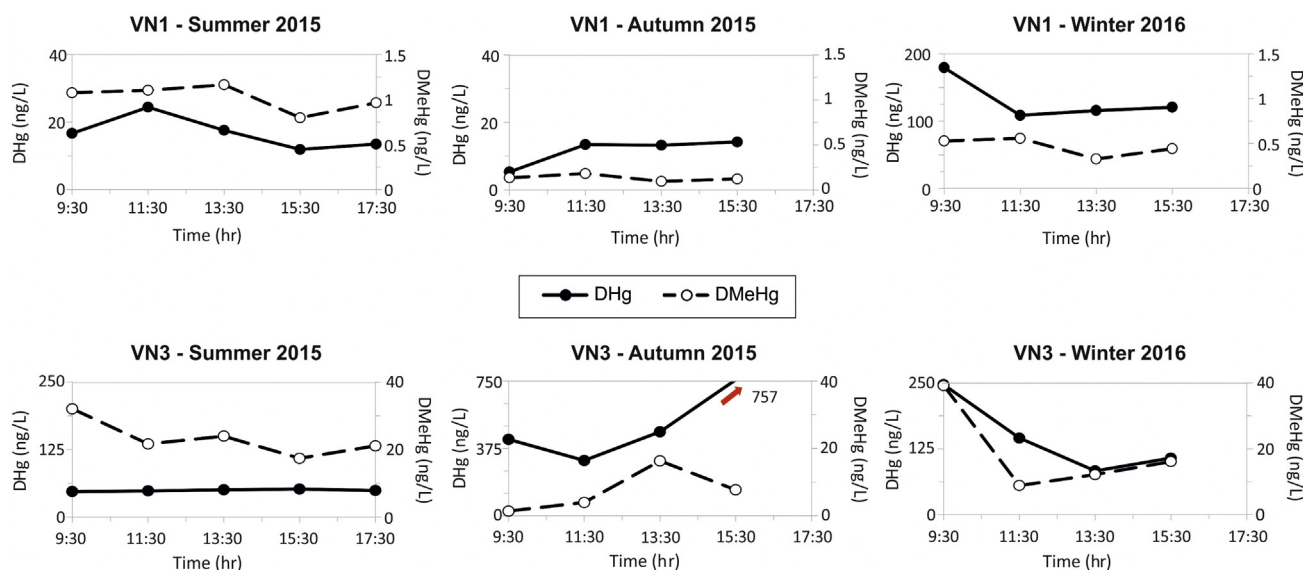


Fig. 6 – Dissolved total mercury (DHg) and dissolved methylmercury (DMeHg) seasonal trends over time in the benthic chamber. DMeHg concentration at the VN3 site is reported using a larger scale than for VN1.

are not unusual and have also been found by other authors (Choe et al., 2004; Muresan et al., 2007; Covelli et al., 1999, 2011), thus suggesting that lower diffusive fluxes could be due to Hg scavenging on Fe and Mn oxy-hydroxides (and/or sulphides) or complexation with the organic matter at the SWI (Muresan et al., 2007).

In terms of seasonal variability, the highest DHg benthic fluxes were obtained at the VN1 and VN3 sites in winter (34,331 and 262,324 ng/m²/day, respectively) whereas for DMeHg the maximum was in autumn (25,288 ng/m²/day) and in summer (46,244 ng/m²/day), respectively. Covelli et al. (1999) reported a similar situation for the Gulf of Trieste, although DMeHg fluxes were three orders of magnitude lower than in our sites. The transition from rapid summer sulphate

reduction to cooler temperatures and lower microbial activity is well suited for Hg transformations, accumulation and flux, since the highest fluxes were reported in winter for DHg at both sites and in autumn for DMeHg at VN1. This transition would explain our findings where the highest DHg concentrations in the benthic chamber and the corresponding calculated fluxes in the cooler months might be due to Hg released following the summer sulphate reduction. On the contrary, available Hg might have been removed as sulphide or transformed into dissolved gaseous mercury (DGM) by photochemical reactions (e.g., Amyot et al., 1997; Andersson et al., 2007) and/or methylated, as suggested by the lowest DHg and the highest DMeHg concentrations detected at VN3 during the summer campaign (Fig. 6).

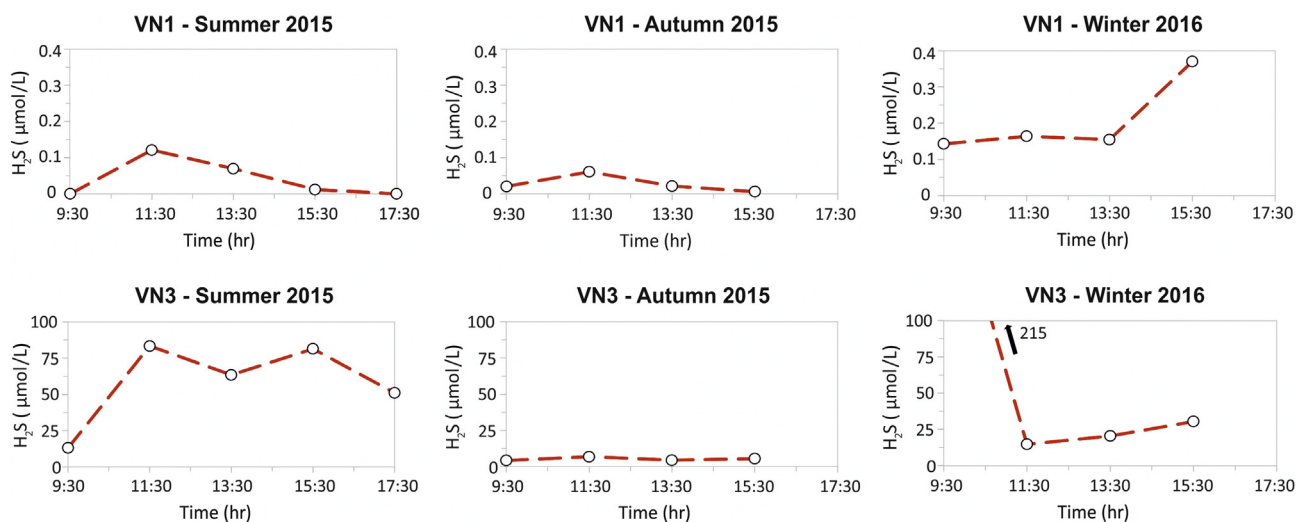


Fig. 7 – H₂S daily trends in benthic chamber seasonal experiments. H₂S at the VN3 site is reported using a larger scale than at VN1.

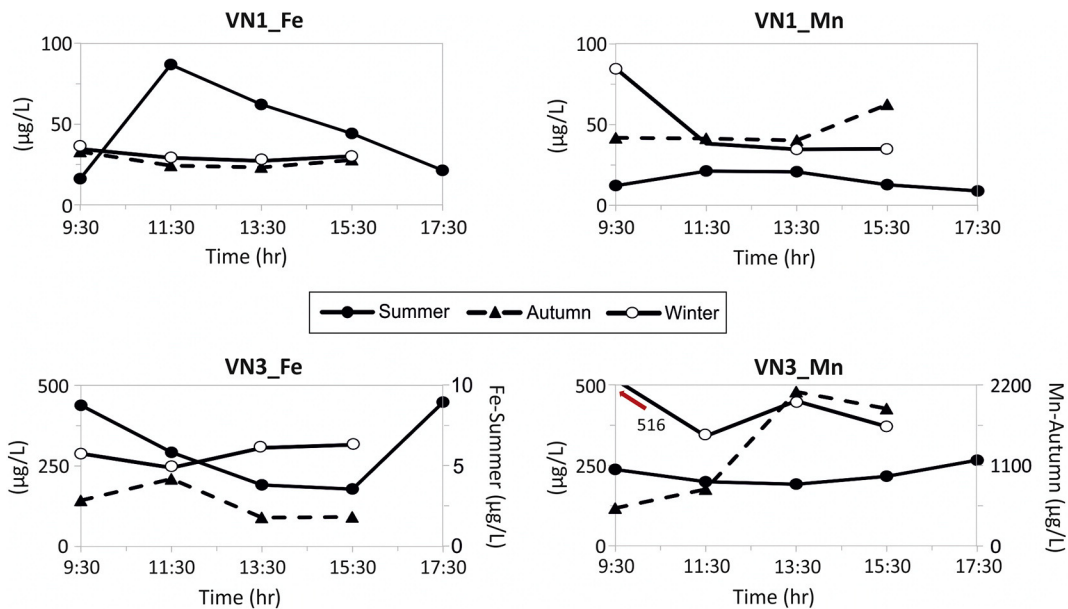


Fig. 8 – Iron (Fe) and manganese (Mn) seasonal trends over time in the benthic chamber. Notice that Fe concentrations in summer, and Mn in autumn at VN3 are reported on the secondary y axis.

Comparing the two experimental sites, DHg and DMeHg benthic fluxes were higher than one order of magnitude at VN3, probably due to major anoxic and reductive conditions. These latter conditions, in fact, would have allowed for the most mercury mobility in the dissolved phase as well as for the most mercury availability for methylation, thus determining the highest DMeHg concentrations found in the benthic chamber (Fig. 6). The only exception is the autumn campaign, where DMeHg flux was almost 40 times higher at VN1. Moreover, the difference between the two sites can be attributed both to the different environmental conditions, as mentioned before, and to the biogeochemical processes occurring in the sediment (redox potential, organic matter availability, microbial activity, sulphur content) as much as in the water column. When compared these benthic fluxes with those previously reported for the Grado (Covelli et al., 2008) and Marano Lagoon (Emili et al., 2012), they are generally higher, especially for DMeHg (Table 3). The physical structure of the fish farm, being a semi-closed lagoon environment,

certainly stimulates the enhancement in the production and release of DHg and DMeHg as a consequence of the organic matter remineralisation processes, oxygen consumption, and changes in redox condition.

3.7. Daily mercury species net fluxes

The daily mercury net fluxes in the fish farm can be interpreted as mercury's tendency to be released from the sediment to the overlying water or the opposite, from the water column to the bottom sediments. They can be calculated with the method proposed by Zago et al. (2000). This approach allows one to determine the final mercury evolution trend taking into account the concentration variability step by step, which shows a negative or positive trend depending on the decrease or increase in DHg and DMeHg concentrations during the experiment time according to the following formula:

$$F_{\text{net}} = (C_{n+1} - C_n)(V/A)/(t_{n+1} - t_n)$$

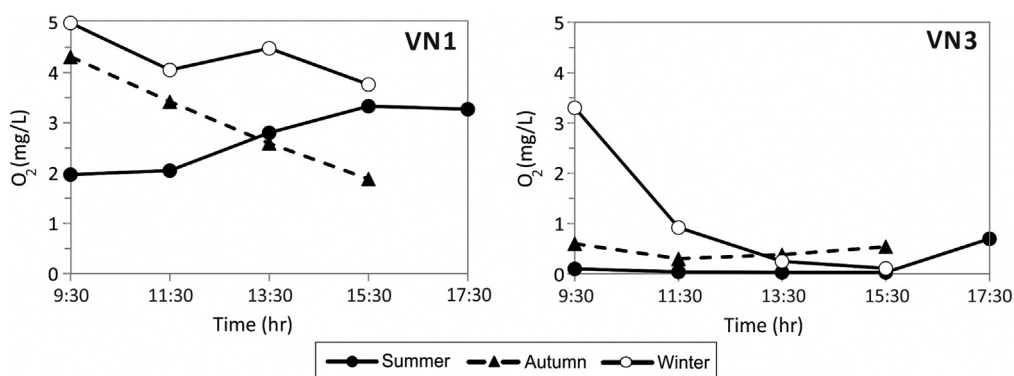


Fig. 9 – Dissolved oxygen (O₂) trends inside the benthic chamber at the two investigated sites.

Table 3 – Dissolved total mercury (DHg) and dissolved methylmercury (DMeHg) benthic fluxes calculated in other locations nearby the study area. Data from Covelli et al. (1999) are re-calculated following the approach of Covelli et al. (2008) in order to make the comparison.

		Benthic fluxes ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)									
Study	Site		Period		DHg	DMeHg					
Covelli et al., 1999	Gulf of Trieste	AA1	Summer	September 1995	0.38	0.0002					
				May 1996	36.9	0.0245					
				July 1996	1.32	0.0001					
		Autumn	October 1996	8.21	0.0000						
			November 1995	93.0	0.0377						
			Winter	February 1996	12.7	0.0006					
March 1996	184	0.0051									
Covelli et al., 2008	Grado Lagoon	ART (fish farm)	Summer	June 2003	41.1	2.29					
				Autumn	October 2003	14.9	1.02				
				Winter	February 2004	6.89	0.09				
		BAR	Summer	June 2003	33.2	1.49					
				Autumn	October 2003	5.9	0.70				
				Winter	February 2004	7.66	0.21				
		Covelli et al., 2011 Emili et al., 2012	Ravenna Lagoon	RA	Summer	September 2009	24.0	0.048			
						Marano Lagoon	MB	Summer	July 2009	4.93	0.09
									Autumn	October 2008	2.35
Winter	Feb–March 2009		11.2	0.15							
MC	Summer		July 2009	4.14	0.18						
			Autumn	October 2008	2.84	0.12					
		Winter	Feb–March 2009	2.80	0.18						
This study, 2015–2016	Val Noghera (fish farm, Grado Lagoon)	VN1	Summer	July–Aug 2015	27.0	1.12					
				Autumn	Oct–Nov 2015	12.9	25.3				
				Winter	Febr–March 2016	34.3	0.20				
		VN3	Summer	July–Aug 2015	153	46.2					
				Autumn	Oct–Nov 2015	81.4	0.65				
				Winter	Febr–March 2016	262	37.1				

where F_{net} is the net flux, $C_{n+1} - C_n$ is the difference in concentrations between two consecutive samples over the corresponding time interval ($t_{n+1} - t_n$), V is the benthic chamber volume and A is the bottom area covered by the chamber.

The DHg and DMeHg final trends were always found to be negative at the VN1 site (excluding only DHg in autumn) while negative in winter and positive in autumn at VN3, with the highest negative values registered in the winter campaigns (Table 4). Hines et al. (1997) supposed that when temperatures and microbial activity drop, the sulphate reduction can remove available Hg for methylation and other transformations into sulphides. Moreover, sulfurisation of organic matter and the formation of Hg binding solid organo-sulphides may

significantly limit its mobility, acting as significant Hg sinks (Covelli et al., 2011).

The VN3 site exhibited the highest positive (autumn) and negative (winter) net fluxes, thus indicating both the highest mercury production and export from the SWI, and the precipitation of mercury species from water column to sediment, respectively. A particular situation was observed at this site in summer when positive DHg and negative DMeHg flux were obtained. The autumn campaign at VN1 also showed similar results but were less marked. In the warmest period of the year, when the microbial activity is high and the bottom water becomes depleted in O_2 , the sedimentary biogeochemical processes such as sulphate-reduction reactions and metal reductions, are strongly stimulated to release their products into the water column. The positive DHg net flux could be a consequence of these processes also evidenced by high H_2S concentrations found in the uppermost porewater level (up to $1079 \mu\text{mol}/\text{L}$) at VN3 in this period. On the contrary, the DMeHg negative trend evolution can be due to both demethylation and partial Hg precipitation as sulphides or pyrite (Hines et al., 2012), also supported by higher S_{tot} content, since the lowest DHg net flux, although positive ($599 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{day}$), was obtained during the summer experiment.

The evolution trend calculated DMeHg was negative at both sites in all three campaigns (excluding autumn at VN3), although high concentrations in the benthic chamber were found. This contradiction could be explained by the coexistence of two opposite processes, Hg methylation and MeHg demethylation (Hines et al., 2012), although the second process seems to prevail

Table 4 – Daily mercury net fluxes estimated at the two experimental sites in Val Noghera (VN1, VN3) and in Val Artalina (ART) fish farms. Data of the Val Artalina fish farm are from Covelli et al. (2008).

Season	Daily mercury net fluxes ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$)					
	VN1		VN3		ART	
	DHg	DMeHg	DHg	DMeHg	DHg	DMeHg
Summer	-1,002	-35.3	599	-3,460	-106	-47.4
Autumn	3730	-4.88	139,440	2651	42.6	-7.76
Winter	-24,654	-35.9	-58,601	-9706	-401	4.00

Dissolved total mercury (DHg); dissolved methylmercury (DMeHg)

considering the negative net fluxes obtained. Methylmercury demethylation may take place via both abiotic (photoreduction) process and mediated by bacterial metabolism. Methylmercury photodegradation usually prevails in the waters of lakes and lagoons where total mercury concentration is rather scarce and the solar radiation is very intensive (Sellers et al., 1996). In our investigated sites, it seems that microbial transformations are preferred. Bacterially mediated MeHg demethylation occurs via either a reductive process producing Hg^0 and CO_2 or by an oxidative process that produces Hg^{2+} and CO_2 (Barkay et al., 2003). In our case, however, both pathways could have occurred, the first at VN3 and the second at VN1, as a consequence of anoxic and oxic-hypoxic conditions registered in the benthic chamber at each site, respectively. Sulphate-reducing bacteria are active as demethylators in these lagoon sediments (Hines et al., 2017) but also other bacterial groups can contribute (Baldi et al., 2012).

To make a comparison between two similar environments, mercury net fluxes were also calculated for the “Valle Artalina” fish farm located in the Grado Lagoon (Covelli et al., 2008). In the Val Noghera fish farm, net fluxes resulted up to three orders of magnitude higher than in Valle Artalina, although the VN1 site was found to be more similar in terms of seasonal trends and DMeHg net flux values (Table 4).

Overall, DHg net fluxes were found to be mainly positive at VN3 and negative at VN1 and at the Valle Artalina fish farm, whereas DMeHg net flux was negative at both fish farms. From the environmental point of view, these latter results can be interpreted as good outcomes, since MeHg would tend to move from the water column to the sediment, thus hypothetically decreasing its bioavailability. At any rate, the presence of this metal in waters is a significant aspect that should not be undervalued since in situ benthic fluxes of DHg and DMeHg calculated for this fish farm, in terms of budget or total production/export from sediments were found to be quite high, as much as three orders of magnitude higher than the Valle Artalina fish farm (Table 3).

Although DMeHg showed a decreasing tendency over time, its production from sediments and the following release to porewaters and the water column was quite significant and poses a potential risk for bioaccumulation and biomagnification along the fish farm aquatic trophic chain.

4. Conclusions

This study allowed us to elucidate how biogeochemical processes at the SWI involving mercury can be the principal contributors of methylmercury production from fish farm sediments and its potential bioaccumulation along the aquatic trophic chain.

No significant differences were observed in total mercury content in the sedimentary column of two investigated sites, which cannot be considered a key factor in explaining the different behaviour of mercury species in the dissolved phase. Indeed, the distribution of DHg in sediment porewaters showed a generally downwards decreasing trend, with the maximum concentrations observed in winter. Similar seasonal decreasing trends were detected for dissolved MeHg, Fe and Mn, the results of which were principally influenced by extremely high H_2S concentrations downwards (around 1200 $\mu\text{mol/L}$). Indeed, in the

first 2 cm, where the Fe/Mn and sulphate reduction zones seem to be active, the highest concentrations of all chemical species (DHg, DMeHg, Fe, Mn) were observed. Since most of these parameters decreased downcore, we hypothesise that their precipitation as sulphides or polysulphides, and insoluble or low solubility chemical complexes (Fe-Hg, Fe-S-Hg) in the sedimentary matrix may have occurred.

Temperature seems to drive the availability of DMeHg in porewaters since the highest concentrations coupled with the highest percentages of total DHg observed in the context of the northern Adriatic Sea were found in summer. In addition, the distribution coefficient K_D ($\log K_D$) confirmed as a potential equilibrium of Hg between the dissolved and solid phase at both sites whereas MeHg $\log K_D$ values were more variable, both seasonally and between sites. A more active exchange between the two phases was demonstrated with the lowest summer values indicating a tendency to the dissolved phase.

Benthic fluxes were much higher than corresponding diffusive fluxes, sometimes opposite, thus suggesting that lower diffusive fluxes could be due to Hg scavenging on Fe and Mn oxy-hydroxides (and/or sulphides) or complexation with the organic matter at the SWI. The strong anoxic and reducing conditions at the VN3 site were responsible for the DHg and DMeHg benthic fluxes, which were one order of magnitude higher than not only the VN1 experimental site, but also than the benthic fluxes reported by other authors in the surrounding area.

The results obtained from DHg and DMeHg daily net fluxes showed negative trends for DMeHg at both sites. These decreases over time can be explained assuming an important role played by demethylation processes, which if it prevails over methylation, may be able to limit and inhibit the MeHg bioavailability for the aquatic biota.

Yet, the MeHg “production” at the sediment-water compartment were very significant, as demonstrated by the estimated benthic fluxes, especially at the VN3 site. Moreover, the fish farm, being a semi-confined environment constituted by shallow channels and ponds and featuring scarce water exchange and hydrodynamics, a surplus of organic matter originating from biota or by fish feeding excess, and alternation of frequent hypoxia and anoxia events, seems to be a place which favours Hg methylation. Consequently, it can be considered a potential bioreactor for MeHg production, where continuous exchange among different Hg chemical forms are closely connected and dependent on chemical (Eh, dissolved oxygen, temperature, exc.) and physical conditions of this particular lagoon setting.

Due to the importance of this lagoon environment for aquaculture, biodiversity and ecosystem services, a new plan for management should most likely be required in order to improve the quality of this system. Enhanced water circulation (i.e., oxidising and mixing water) can be a simple strategy to avoid critical environmental conditions suitable for mercury methylation.

Further research should be planned in the near future. For instance, to evaluate demethylation processes by assessing their rates over time, as well as to investigate dynamics involving the possible Hg evasion from the water column to the atmosphere in gaseous form, which if induced or stimulated by particular techniques could be another option to reduce and/or to mitigate mercury availability for methylation.

Acknowledgments

The research activity was supported by the University of Trieste (*Finanziamento di Ateneo per progetti di ricerca scientifica - FRA 2014*, ref. Stefano Covelli). This work is part of the Ph.D. thesis written by Elisa Petranich at the University of Trieste. Stefano Cirilli and Stefano Sponza, from the University of Trieste, along with Federico Lonzar and Gabriele Crevatin are warmly acknowledged for their technical assistance during sampling operations. We are grateful to our colleagues Gianpiero Adami and Matteo Crosera from the University of Trieste for Fe and Mn analyses, and Cinzia De Vittor from INOGS Trieste for H₂S determination. Thanks also to Vesna Fajon from the Jožef Stefan Institute in Ljubljana for assisting with the MeHg water analyses. A special thanks to Claudio Furlan for his valuable support and kind hospitality at the fish farm during field work. Karry Close is warmly acknowledged for proofreading the manuscript. This article also benefited from the review of Rute Cesário and one anonymous referee.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.014>.

REFERENCES

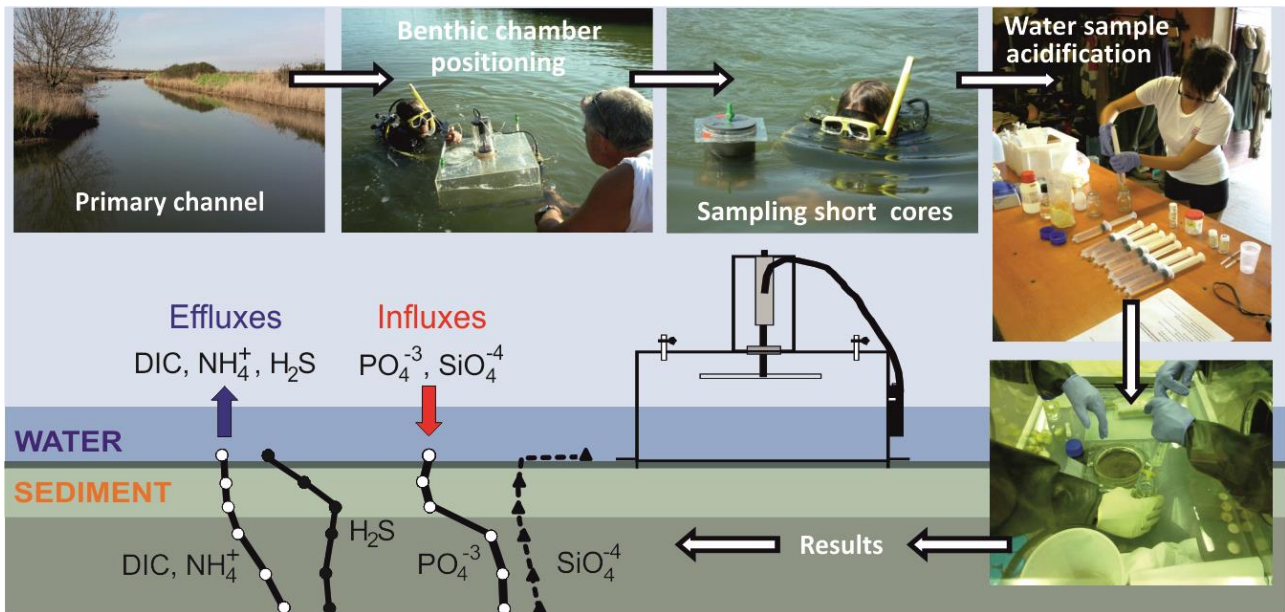
- Abdou, K., Aubin, J., Romdhane, M.S., Le Loc'h, F., Lasrama, F.B.R., 2017. Environmental assessment of seabass (*Dicentrarchus labrax*) and seabream (*Sparus aurata*) farming from a life cycle perspective: a case study of a Tunisian aquaculture farm. *Aquaculture* 471, 204–212.
- Acquavita, A., Aleffi, I.F., Benci, C., Bettoso, N., Crevatin, E., Milani, L., et al., 2015. Annual characterization of the nutrients and trophic state in a Mediterranean coastal lagoon: the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Reg. Stud. Mar. Sci.* 2, 132–144.
- Acquavita, A., Covelli, S., Emili, A., Berto, D., Faganeli, J., Giani, M., et al., 2012. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea): sources, distribution and speciation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 20–31.
- Adami, G., Barbieri, P., Reisenhofer, E., 1999. A comparison on five sediment decomposition procedures for determining anthropogenic trace metal pollution. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 75 (3), 251–260.
- Akagi, H., Fujita, Y., Takabatake, E., 1977. Methylmercury: photochemical transformation of mercuric sulfide into methylmercury in aqueous solutions. *Photochem. Photobiol.* 26 (4), 363–370.
- Amiot, M., Gill, G.A., Morel, F.M.M., 1997. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* 31 (12), 3606–3611.
- Andersson, M.E., Gårdfeldt, K., Wängberg, I., Sprovieri, F., Pirrone, N., Lindqvist, O., 2007. Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 104, 214–226.
- Baldi, F., Gallo, M., Marchetto, D., Fani, R., Maida, I., Horvat, M., et al., 2012. Seasonal mercury transformation and surficial sediment detoxification by bacteria Marano and Grado lagoons. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 105–115.
- Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 355–384.
- Belias, C., Dassenakis, M., 2002. Environmental problems in the development of marine fish-farming in the Mediterranean Sea. *Ocean Chall.* 12 (1), 11–16.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 951–957.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S., Riedel, G.F., 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochemistry* 40, 249–265.
- Bertuzzi, A., Faganeli, J., Welker, C., Brambati, A., 1997. Benthic fluxes of dissolved inorganic carbon, nutrients and oxygen in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic). *Water Air Soil Pollut.* 99, 305–314.
- Bloom, N.S., Gill, G.A., Cappellino, S., Dobbs, C., Mc Shea, L., Driscoll, C., et al., 1999. Speciation and cycling of mercury in Lavaca bay, Texas, sediments. *Environ. Sci. Technol.* 33, 7–13.
- Bloom, N.S., Moretto, L.M., Scopece, P., Ugo, P., 2004. Seasonal cycling of mercury and monomethylmercury in the Venice Lagoon (Italy). *Mar. Chem.* 91 (1–4), 85–99.
- Boatto, V., Signora, W., 1985. Le valli da pesca della laguna di Venezia. Università Degli Studi di Padova. Istituto di Economia e Politica Agraria, Padova 232 pp.
- Boudreau, B.P., 1999. Metals and models: diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* 22, 227–251.
- Brambati, A., 2001. Coastal sediments and biota as indicators of Hg contamination in the Marano and Grado Lagoons. *RMZ-Mater. Geoenviron.* 48, 165–171.
- Bratklič, A., Ogrinc, N., Kotnik, J., Faganeli, J., Žagar, D., Yano, S., et al., 2013. Mercury speciation driven by seasonal changes in a contaminated estuarine environment. *Environ. Res.* 125, 171–178.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867–3883.
- Cesário, R., Hintelmann, H., O'Driscoll, N.J., Monteiro, C.E., Caetano, M., Nogueira, M., et al., 2017. Biogeochemical cycle of mercury and methylmercury in two highly contaminated areas of Tagus estuary (Portugal). *Water Air Soil Pollut.* 228, 257–276.
- Cesário, R., Monteiro, C.E., Nogueira, M., O'Driscoll, N.J., Caetano, M., Hintelmann, H., et al., 2016. Mercury and methylmercury dynamics in sediments on a protected area of Tagus estuary (Portugal). *Water Air Soil Pollut.* 227 (12), 475.
- Chen, C.Y., Driscoll, C.D., Lambert, K.F., Mason, R.P., Rardin, L.R., Serrell, N., Sunderland, E.M., 2013. Marine mercury fate: from sources to seafood consumers. *Environ. Res.* 119, 1–2.
- Choe, K.-Y., Gill, G.A., Lehman, R.D., Han, S., Heim, W.A., Coale, K.H., 2004. Sediment–water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay–Delta. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1512–1527.
- Covelli, S., 2012. The MIRACLE Project: an integrated approach to understanding biogeochemical cycling of mercury and its relationship with lagoon clam farming. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 13, 1–6.
- Covelli, S., Acquavita, A., Piani, R., Predonzani, S., De Vittor, C., 2009. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 82, 273–284.
- Covelli, S., Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Faganeli, J., 2011. Benthic biogeochemical cycling of mercury in two contaminated northern Adriatic coastal lagoons. *Cont. Shelf Res.* 31, 1777–1789.
- Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M., 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon

- environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Appl. Geochem.* 23 (3), 529–546.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Appl. Geochem.* 16, 541–558.
- Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Mar. Geol.* 230, 29–51.
- Covelli, S., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic flux of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 415–428.
- Covelli, S., Petranich, E., Langone, L., Emili, A., Acquavita, A., 2017. Historical sedimentary trends of mercury and other trace elements from two saltmarshes of the Marano and Grado lagoon (northern Adriatic Sea). *J. Soils Sediment.* 17, 1972–1985.
- Covelli, S., Piani, R., Acquavita, A., Predonzani, S., Faganeli, J., 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated to a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Mar. Pollut. Bull.* 55, 436–450.
- Crespo-López, M.E., Macêdo, G.L., Pereira, S.I.D., Arrifano, G.P.F., Picanço-Diniz, D.L.W., do Nascimento, J.L.M., Herculano, A.M., 2009. Mercury and human genotoxicity: critical considerations and possible molecular mechanisms. *Pharmacol. Res.* 60 (4), 212–220.
- Cutter, G.A., Krahforst, C.F., 1988. Sulfide in surface waters of the western Atlantic Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 15 (12), 1393–1396.
- Daye, M., Kadlecova, M., Ouddane, B., 2015. Biogeochemical factors affecting the distribution, speciation, and transport of Hg species in the Deule and Lys rivers (Northern France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (4), 2708–2720.
- De Vittor, C., Faganeli, J., Emili, A., Covelli, S., Predonzani, S., Acquavita, A., 2012. Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado lagoon (Northern Adriatic sea, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 57–70.
- Dyrssen, D., Wedborg, M., 1991. The sulphur–mercury(II) system in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 56, 507–519.
- Emili, A., Acquavita, A., Covelli, S., Spada, L., Di Leo, A., Giandomenico, S., Cardellicchio, N., 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.* 23, 12582–12595.
- Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., et al., 2012. Benthic flux measurements of Hg species in a northern Adriatic lagoon environment (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 71–84.
- FAO, 2016. The State of World Fisheries and Aquaculture: Contributing to Food Security and Nutrition for All. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Fent, K., 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 1–117.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (1), 457–464.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, N.A., Luedtke, G.R., Heath, G.R., Cullen, C., et al., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- Gagnon, C., Pelletier, É., Mucci, A., 1997. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 59 (1–2), 159–176.
- Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., Fitzgerald, W.F., 1996. Diagenetic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41 (3), 428–434.
- 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. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 116–125.
- Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2281–2287.
- Gilmour, C.C., Podar, M., Bullock, A.L., Graham, A.M., Brown, S.D., Somenahally, A.C., et al., 2013. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environ. Sci. Technol.* 47 (20), 11810–11820.
- Gobeil, C., Cossa, D., 1993. Mercury in sediments and sediment pore waters in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50, 1794–1800.
- Goni, M.A., Teixeira, M.J., Perkey, D.W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 57, 1023–1048.
- Grandjean, P., Satoh, H., Murata, K., Eto, K., 2010. Adverse effects of methylmercury: environmental health research implications. *Environ. Health Perspect.* 118 (8), 1137–1145.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., 1983. *Methods of Seawater Analysis*. second ed. Verlag Chemie, Weinheim.
- Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y., Planas, D., 2011. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. *Environ. Sci. Technol.* 45 (18), 7693–7700.
- Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2004. Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1487–1495.
- Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Balcom, P.H., Visscher, P.T., 2004. Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound. *Mar. Chem.* 90, 31–52.
- Han, S., Obraztsova, A., Pretto, P., Choe, K.-Y., Gieskes, J., Deheyn, D.D., Tebo, B.M., 2007. Biogeochemical factors affecting mercury methylation in sediments of the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 655–663.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* 27, 195–212.
- Hedges, J.I., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.* 29, 657–663.
- Hines, M.E., Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., 2017. Controls on microbial mercury transformations in contaminated sediments downstream of the Idrija mercury mine (West Slovenia) to the Gulf of Trieste (northern Adriatic). *J. Soils Sediments* 17 (7), 1961–1971.
- Hines, M.E., Faganeli, J., Adatto, I., Horvat, M., 2006. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and fresh water sediment downstream of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Appl. Geochem.* 11, 1924–1939.
- Hines, M.E., Faganeli, J., Planinc, R., 1997. Sedimentary anaerobic microbial biogeochemistry in the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea: influences of bottom water oxygen depletion. *Biogeochemistry* 39, 65–86.
- Hines, M.E., Poitras, E.N., Covelli, S., Faganeli, J., Emili, E., Žižek, S., Horvat, M., 2012. Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 85–95.
- Hollweg, T.A., Gilmour, C.C., Mason, R.P., 2009. Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin. *Mar. Chem.* 114, 86–101.
- Horvat, M., Bloom, N.S., Liang, L., 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples. Part II: water. *Anal. Chim. Acta* 282, 153–168.
- Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandic, V., Rajar, R., et al., 1999. Mercury in contaminated coastal environment: a case study: The Gulf of Trieste. *Sci. Total Environ.* 237/238, 43–56.
- Jay, J.A., Morel, F.M.M., Hemond, H.F., 2000. Mercury speciation in the presence of polysulfides. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2196–2200.

- Kalantzi, I., Pergantis, S.A., Black, K.D., Shimmield, T.M., Papageorgiou, N., Tsapakis, M., Karakassis, I., 2016. Metals in tissues of seabass and seabream reared in sites with oxic and anoxic substrata and risk assessment for consumers. *Food Chem.* 194, 659–670.
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., 2006. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (12), 7919–7921.
- Lambertsson, L., Nilssons, M., 2006. Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methylmercury concentrations in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40 (6), 1822–1829.
- Liang, L., Bloom, N.S., Horvat, M., 1994. Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS after ethylation and room-temperature precollection. *Clin. Chem.* 40, 602–607.
- Liang, L., Horvat, M., Bloom, N.S., 1994. An improved method for speciation of mercury by aqueous phase ethylation, room temperature precollection, GC separation and CVAFS detection. *Talanta* 41, 371–379.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci. Rev.* 32, 235–283.
- Marvin-Dipasquale, M.C., Lutz, M.A., Brigham, M.E., Krabbenhoft, D.P., Aiken, G.R., Orem, W.H., Hall, B.D., 2009. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2556–2563.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Hurley, J.P., Hanson, A.K., Donaghay, P.L., Sieburth, J.M., 1993. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1227–1241.
- Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B., Wartel, M., 1999. Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Appl. Organomet. Chem.* 13, 715–725.
- Muresan, B., Cossa, D., Jézéquel, D., Prévot, F., Kerbellec, S., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 472–484.
- O'Driscoll, N.J., Rencz, A., Lean, D.R.S., 2005. The biogeochemistry and fate of mercury in the environment. *Met. Ions Biol. Syst.* 43, 221–238.
- Ogrinc, N., Faganeli, J., 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 67, 579–588.
- Ogrinc, N., Faganeli, J., Pezdic, J., 2003. Determination of organic carbon remineralization in near shore marine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic) using stable carbon isotopes. *Org. Geochem.* 34, 681–692.
- Oliveri, E., Salvaggio Manta, D., Bonsignore, M., Cappello, S., Tranchida, G., Bagnato, E., et al., 2016. Mobility of mercury in contaminated marine sediments: biogeochemical pathways. *Mar. Chem.* 189, 1–10.
- Paquette, K.E., Helz, G.R., 1997. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: the importance of zero-valent sulfur. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2148–2153.
- Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, A., DeVittor, C., Faganeli, J., Contin, M., 2017. Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish farming system (northern Adriatic Sea, Italy). *Sci. Total Environ.* (submitted for publication).
- Podar, M., Gilmour, C.C., Brandt, C.C., Soren, A., Brown, S.D., Crable, B.R., et al., 2015. Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Sci. Adv.* 1 (9), 1–13.
- Randall, P.M., Chattopadhyay, S., 2013. Mercury contaminated sediment sites—an evaluation of remedial options. *Environ. Res.* 125, 131–149.
- Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter — a review. *Chemosphere* 55 (3), 319–331.
- Rickard, D., Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.* 97, 141–197.
- Schäfer, J., Castelle, S., Blanc, G., Dabrin, A., Masson, M., Lancelleur, L., Bossy, C., 2010. Mercury methylation in the sediments of a macrotidal estuary (Gironde Estuary, south-west France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 80–92.
- Sellers, P., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., MacHutchon, A.R., 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380, 694–697.
- Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *J. Sediment. Petrol.* 24, 151–158.
- Tan, S.W., Meiller, J.C., Mahaffey, K.R., 2009. The endocrine effects of mercury in humans and wildlife. *Crit. Rev. Toxicol.* 39 (3), 228–269.
- Tas, J.W., Keizer, A., Opperhuizen, A., 1996. Bioaccumulation and lethal body burden of four triorganotin compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 146–154.
- Turner, A., Millward, G.E., Le Roux, S.M., 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Mar. Chem.* 88, 179–192.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 31 (3), 241–293.
- Whalin, L., Kim, E., Mason, R., 2007. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. *Mar. Chem.* 107, 278–294.
- WHO, 1990. Environmental Health Criteria 101: Methylmercury. World Health Organization, Geneva.
- Wolfenden, S., Charnock, J.M., Hilton, J., Livens, F.R., Vaughan, D.J., 2005. Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6644–6648.
- Zago, C., Capodaglio, G., Ceradini, S., Ciceri, G., Abelloschi, L., Soggia, F., et al., 2000. Benthic fluxes of cadmium, lead, copper and nitrogen species in the northern Adriatic Sea in front of the River Po outflow, Italy. *Sci. Total Environ.* 246, 121–137.

4.4 “Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish farming system (northern Adriatic Sea, Italy)”

Graphical abstract



1 **Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish**
2 **farming system (northern Adriatic Sea, Italy)**

3 Elisa Petranich^{1,2*}, Stefano Covelli^{1,3}, Alessandro Acquavita⁴, Cinzia De Vittor⁵, Jadran
4 Faganeli⁶, Marco Contin⁷

5

6 ¹Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Via Weiss 2, 34128
7 Trieste, Italy

8 ²Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Trieste, Via Licio Giorgieri 5, 34128
9 Trieste, Italy

10 ³CoN.I.S.Ma. Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare, Piazzale Flaminio 9,
11 00196 Rome, Italy

12 ⁴Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Friuli Venezia Giulia, ARPA FVG, Via Cairoli 14,
13 33057 Palmanova (Udine), Italy

14 ⁵Sezione oceanografica, Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale (OGS), Via A.
15 Piccard 54, 34151 Trieste, Italy

16 ⁶Marine Biological Station, Fornace 41, 6330 Piran, Slovenia

17 ⁷Dipartimento di Scienze Agro-Alimentari, Ambientali e Animali, Università di Udine, Via delle Scienze
18 206, 33100 Udine, Italy

19

20 *Corresponding author:

21 Elisa Petranich

22 Department of Mathematics and Geosciences

23 University of Trieste

24 Via Weiss, 2

25 34128 Trieste (Italy)

26 Phone: +39.040.5582031

27 Fax: +39.040.5582048

28 e-mail: epetranich@units.it

29

30

February 2018

31

32 **ABSTRACT**

33 Knowledge regarding general trophic status is still lacking for confined lagoon environments
34 such as fish farms, where the natural hydrodynamics of tidal fluxes is limited. Metabolism
35 and carbon, oxygen, and nutrient fluxes (DIC, DOC, DO₂, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ and SiO₄⁴⁻)
36 were studied during three surveys at two sites (VN1 and VN3) located at a fish farm at the
37 Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea), using an *in situ* benthic chamber. Field
38 experiments were conducted in July and October 2015 and March 2016 at a depth of about
39 2 m along the main channels of the fish farm. Water samples were collected by a scuba diver
40 every 2 hours in order to investigate daily fluxes of solutes across the sediment-water
41 interface (SWI). Ancillary parameters were also measured *in situ* by means of a
42 multiparameter probe. Regarding the solid phase, at both sites the silty component was
43 predominant (about 70%) and the estimations of C_{org}/N_{tot} and C_{org}/P_{org} molar ratios
44 suggested an autochthonous marine origin of the organic matter and a minor preservation
45 of P in the sediments, respectively; high values of sulphur (S_{tot}) were also encountered (0.8-
46 2%). The conditions at VN3 were mostly anoxic with high NH₄⁺ levels (30-1,027 µM) and the
47 absence of NO₃⁻. Substantial daily patterns of all solutes occurred especially in autumn and
48 winter. On the contrary, fluxes at VN1 were less pronounced. Usually, inverse correlations
49 appeared between dissolved O₂ and DIC trends, but in our system this was observed only at
50 VN3 in autumn and accomplished by a parallel increase in NH₄⁺, PO₄³⁻ and SiO₄⁴⁻ during
51 intense nutrient regeneration. These results are quite different than those reported for
52 other lagoon environments (i.e., less confined), where nutrient regeneration at the SWI and
53 in surface sediments is the primary source of nutrients available for assimilation processes,
54 especially during the warmer period of the year when the natural nutrient input by fresh

55 water inflows is limited. Due to the importance of this site for aquaculture, biodiversity and
56 ecosystem services, useful indications have been provided from this study in order to
57 improve the quality of this unique aquatic system.

58 *Keywords: fish farm, nutrients, sediment, porewater, diffusive flux, benthic flux.*

59

60 **1. Introduction**

61 Coastal lagoons are recognised as transitional environments among marine, freshwater and
62 terrestrial ecosystems. Due to their shallowness and because sunlight reaches the bottom,
63 intense benthic primary production and respiration occur, thus enhancing
64 accumulation/recycling of both organic carbon and nutrients (Nowicki and Nixon, 1985;
65 McGlathery et al., 2001; Cloern, 2001). Here, particle material deposited in sediment is
66 actively decomposed and the transformation products (e.g., nutrients and DOC) are released
67 in the upper water column (Grenz et al., 2010). Part of these products becomes available for
68 bacterial and phytoplankton production that ultimately may sink to the bottom sediments
69 fuelling the benthic communities again (Soetaert et al., 1996). One of the main aspects of
70 these processes is represented by the increase in aerobic microbial activity, which
71 determines a decrease in oxygen levels and hypoxic/anoxic conditions in sediments, except
72 at the sediment-water interface (SWI) or around the infaunal burrows (De Vittor et al.,
73 2012). Regarding nutrients, nitrogen (N_2), nitrite (NO_2^-), and ammonium (NH_4^+) are released
74 in waters during the denitrification process (Kemp et al., 1997), whereas phosphorus in its
75 dissolved form (PO_4^{3-}) increases after the reduction of insoluble $FePO_4$ into more soluble
76 $Fe_3(PO_4)_2$ (Ogrinc and Faganeli, 2006; Belias et al., 2007). The main source of nutrients in
77 coastal waters results from human activities that occur in land (i.e., agriculture, urbanisation,
78 and industrialisation) and *in situ* (aquaculture) (Roselli et al., 2009). In the last case, the
79 excess of administered food in fish cage farming, together with the pellets and metabolic
80 products, frequently form a “nepheloid” sediment layer, which covers large surfaces of the
81 bottom sediments causing hypoxic and/or anoxic conditions (Belias et al., 2003; 2007).
82 Effects on benthic communities and alterations in concentration gradients between the

83 water column and surface sediments induce changes in the oxygen and nutrient fluxes at the
84 sediment-water interface (SWI), which can also influence rates of nitrate reduction
85 processes within the sediment (Dunn et al., 2013 and references therein). The increase in
86 the natural concentrations of nutrients (ammonium, nitrite, phosphate, dissolved inorganic
87 nitrogen) and changes in their seasonal pattern (Šestanović et al., 2016), thus in the most
88 extreme cases causing eutrophication phenomena. Enhanced nutrient supply provoked an
89 immediate increase in the abundance of both autotrophic and heterotrophic microbial
90 groups and chlorophyll *a*, often associated with negative consequences for benthic bacteria,
91 meiofauna and macrofauna (Šestanović et al., 2016 and references therein).

92

93 In the lagoons of the Northern Adriatic, aquaculture practices, especially fish farming, have
94 been developed since the 19th century in order to increase sustainment via the exploitation
95 of aquatic resources (Ravagnan, 1992). This change in the lagoon usage has been achieved
96 through several embankments which heavily alter the original morphology and
97 hydrodynamics, thus influencing the chemical state of organic matter and nutrients (D'Aiatti
98 et al., 2007). Fish farming makes use of local production (extensive) or external food supply
99 (intensive). The latter allows for reaching high productivity levels in relatively short times, is
100 more efficient and better controlled, but has a strong impact upon the environment.

101 In the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea), one of the most important fish
102 farms, known as Val Noghera, was recently characterised by D'Aiatti et al. (2007) in a one-
103 year monitoring study. The results highlighted high NH_4^+ levels in the water column, which is
104 toxic for fish. There is, however, still a lack of knowledge regarding nutrient cycling through
105 the SWI as well as the general trophic status in a closed lagoon ecosystem modified for

106 aquaculture purposes such as a fish farm. For these reasons, the aim of this work was to
107 explore the behaviour of nutrients (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}), inorganic and organic
108 carbon (DIC and DOC), dissolved oxygen (O_2) and hydrogen sulphide (H_2S) estimating benthic
109 and diffusive fluxes at the SWI at two different sites using an *in situ* deployed light benthic
110 chamber (Fig. 1). This approach has been widely employed in the Gulf of Trieste (Bertuzzi et
111 al., 1996, 1997; Covelli et al., 1999), Venice Lagoon (Sfriso et al., 1992; Sfriso et al., 1995;
112 Sfriso and Marcomini, 1997, 1999), Po delta lagoons (Barbanti et al., 1992 a,b; Viel et al.,
113 1991), and Grado and Marano Lagoon (De Vittor et al., 2012). The final object was to
114 evaluate the critical points in the management of the fish farm and to provide a series of
115 suggestions for improving the quality status of this aquatic environment.

116

117 **2. Materials and methods**

118 *2.1. Study area and sampling strategy*

119 The Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea, Italy) is located between the
120 Tagliamento and Isonzo River deltas and it extends for approximately 32 km reaching a
121 width of up to 5 km ($A = 160 \text{ km}^2$). Freshwater inputs are very scarce and mostly limited to
122 the western sector (Marano lagoon). The overall amount of average freshwater discharge
123 was estimated at about $70\text{--}80 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ on average, with a maximum peak of $100 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$
124 (Mosetti, 1983). In addition, thirty drainage pumps, mainly localised along the coastal plain,
125 contribute to water discharges from irrigation canals.

126 The Lagoon is one of the best conserved wetlands in the entire Mediterranean area. This
127 system is classified as a coastal microtidal lagoon of large dimensions (Italian Decree n.

128 131/08) and has been protected by the Ramsar Convention since 1971. Following the
129 implementation of the Habitats Directive (92/43/EC) it was also designated as a Site of
130 Community Importance (SCI - IT3320037) (Acquavita et al., 2015). The lagoon and the
131 neighbouring mainland host socio-economic activities (e.g., industrial sites, commercial
132 harbours, marinas, fishing, fish and clam farming, and tourism), which pose environmental
133 concerns in terms of priority pollutants (Ramieri et al., 2011).

134 The western sector of the lagoon (Marano), where nitrates (NO_3^-) from intensive agricultural
135 and other anthropogenic activities cause pollution, was designated as a NO_3^- vulnerable zone
136 (NVZ) where an action plan to address the reduction of NO_3^- leaching was initiated as
137 reported in Saccon et al. (2013). Recently, a 1-year cycle of physical and chemical
138 measurements (nutrients, chlorophyll *a*, dissolved oxygen, temperature and salinity) was
139 conducted in the whole lagoon area with the aim of assessing its trophic state (Acquavita et
140 al., 2015). The authors stated that considerable spatial and temporal variability of nutrients
141 occur mainly in the form of nitrogen (N) carried inland through river discharges in the
142 Marano basin. These inputs were compensated by the water exchange with the adjacent
143 open sea, which exerted a dynamic dilution effect, and induced low water residence time
144 thus limiting nutrient enrichment and accumulation for long time periods. The molar
145 Redfield ratio (DIN/SRP) was always higher than the optimum value of 16 (in some cases it
146 was up to 2,000), thus suggesting that the system is phosphorus (P) limited, as confirmed by
147 low chlorophyll *a* content, rare algal blooms and good water oxygenation. Trophic state
148 indices and threshold values were applied. A broad range of classes was found (from
149 oligotrophic to hypertrophic), thus suggesting that an over simplification of this complex
150 ecosystem should be avoided.

151 Regarding the primary production in the Marano and Grado Lagoon, Blasutto et al. (2005)
152 suggested that it depends upon the benthic microalgal community due to the inexhaustible
153 nutrient supply from the sediment porewater (Granéli and Sundbäck, 1985 and references
154 therein). The highest production rates were found in the more “marine” Grado Lagoon,
155 where the low salinity fluctuation rather than freshwater inputs favoured the establishment
156 of a more stable and less stressed microphytobenthic community, which were recently
157 determined as being mainly composed of diatoms (Bacillariophyceae), dominantly benthic
158 (82%), with a few indeterminate flagellates (Blasutto et al., 2005).

159 The Val Noghera fish farm (2.7 km² of extension) is located in the central sector of the
160 lagoon, where the construction of embankments has allowed the isolation of part of the
161 lagoon from the surrounding environment (Fig. 1). Several artesian wells provide fresh
162 waters which limit salinity, especially in summer, and they are also useful to mitigate water
163 temperatures during the cold season.

164 Taking into consideration the fish farm structure, two main sectors which strongly differ
165 from each other coexist (Fig. 1). The western sector (A=0.6 km²) was separated from the
166 surrounding lagoon environment at the end of the 19th century. Here, fish farming is only
167 based on extensive practice (the fish are not fed by the farm workers, instead feeding
168 naturally as they would in open water) and the water circulation is limited and accomplished
169 by a scarce exchange with external lagoon through two of the five sluice gates (C4 and C5,
170 Fig. 1). The eastern sector of the fish farm was created in the 1960’s. The water exchange
171 and circulation are assured by the periodic opening of two sluice gates: gate C1 is manually
172 opened in flood tide conditions to let the waters flow in, whereas the waters automatically
173 flow out through gate C2 sluice gate according to the ebb tide. Gate C1 is located near the

174 fish ponds (Fig. 1). Here, the feeding activities take place until the species, gilthead seabream
175 (*Sparus aurata*) and seabass (*Dicentrarchus labrax*), reach adequate commercial size (in one
176 or two years).

177 Based on these differences, two experimental sites were selected to evaluate the benthic
178 nutrient cycling at the SWI, one in the eastern sector (VN1) and the second one in the
179 western sector (VN3). Preliminary monitoring was carried out at each site (VN1 and VN3) by
180 employing a multiparameter probe (SMATCH) in order to assess the long-term variability of
181 the main environmental parameters. The multiparameter probe was located at VN1
182 (45°42'36.78"N 13°18'29.83"E) from September to October 2014 (03/09/14 to 07/10/14),
183 and at VN3 (45°42'49.80"N 13°17'15.27"E) from October to November 2014 (06/10-13/11).
184 The probe was placed at a depth of about 20-30 cm from the bottom to continuously
185 measure temperature, pH, Eh, conductivity, and dissolved oxygen in depth. The data were
186 registered every 30 minutes and then transferred through GPRS antenna to the ARPA FVG
187 server to be stored and processed. The main results are reported in section 3.1.

188

189 2.2. Sampling

190 A transparent *in situ* benthic chamber was successfully used in previous works conducted in
191 the Gulf of Trieste (Bertuzzi et al., 1997; Covelli et al., 1999) and in the Marano and Grado
192 Lagoon (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2012, 2016), to assess nutrient cycling at the SWI. A
193 detailed description of the apparatus is reported in Covelli et al. (2008). In this work three
194 campaigns were performed: July 2015, October/November 2015, and February/March 2016,
195 corresponding to summer, autumn, and winter seasonal conditions, respectively.

196 The benthic chamber was positioned by a scuba diver and the water samples were collected
197 with polypropylene syringes through a flexible polyethylene tube at about 2-h time intervals
198 (from $T_0 = 0$ to $T_f = 8$ h), filtered through 0.45 μm pore size Millipore Millex HA membrane
199 filters, and then stored in a fridge at 4 °C or frozen. At the same time, the main chemical and
200 physical parameters of water (pH, redox potential, dissolved oxygen, temperature, and
201 conductivity) were recorded using a multiparameter probe (Crison PH 25) inserted therein.
202 In order to prevent bacterial activities DIC samples were added with HgCl_2 (100 μL in 40 mL
203 sample), H_2S with Zn acetate (100 μL in 40 mL sample). In parallel to benthic chamber
204 experiments, two short sediment cores were collected in order to characterise the sediment,
205 extract pore waters and consequently, to calculate diffusive fluxes at the SWI.

206

207 *2.3. Analyses of solid phase*

208 Sediment cores were extruded and sectioned into five slices (0-1, 1-2, 2-3.5, 3.5-5 and 5-7
209 cm) in a N_2 -filled chamber to preserve the original redox conditions. The supernatant water
210 had also been collected previously before sectioning. Porewaters were obtained by
211 centrifugation at *in situ* temperature (3400 rpm; $t = 30$ min), filtered through membrane
212 filters (0.45 μm pore size, Millipore Millex HA), and stored at 4 °C for several days until
213 subsequent analyses following the specific reference methods. In parallel, solid-phase
214 samples were divided into aliquots for grain-size analyses, and carbon, nitrogen,
215 phosphorous, and sulphur determinations.

216 For grain-size analysis, an aliquot (15-20 g) of fresh sediment was treated with H_2O_2 (10%)
217 for a minimum of 24 h to eliminate most of the organic matter. Subsequently, the sediment

218 was wet sieved through a 2 mm sieve to remove coarse shell fragments. The resulting <2
219 mm fraction was analysed using a laser granulometer (Malvern Mastersizer, 2000).

220 Carbon, nitrogen, phosphorous, and sulphur were determined in freeze-dried (Scanvac,
221 CoolSafe 55-4) samples, ground with a mortar and pestle and sieved through a 420 μm
222 screen to be homogenised.

223 Total carbon (C_{tot}) and total nitrogen (N_{tot}) were determined using a Costech ECS 4010
224 Elemental Combustion System at a combustion temperature of 1020 °C, whereas organic
225 carbon (C_{org}) was determined at 920 °C (Hedges and Stern 1984), prior to progressive
226 acidification with 0.1-1.0 M HCl, using the same instrument. Acetanilide was used as a
227 standard compound for calibration. Analyses of total sulphur (S_{tot}) were performed using a
228 CHNS elemental MICRO CUBE analyser (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau,
229 Germany) at a combustion temperature of 1020 °C. The detection limit for C_{org} and C_{tot} was
230 0.1% and the precision for S_{tot} was 3%.

231 Total phosphorous (P_{tot}) was extracted from samples ignited at 550 °C for 2 h, and
232 subsequently treated with 1 M HCl for 16 h under continuous agitation. The organic fraction
233 (P_{org}) was calculated by the difference in P contents of 1 M HCl extracts after and before
234 ignition of samples as reported in Aspila et al. (1976). The analysis of the extracts was
235 conducted using standard methods for PO_4^{3-} as reported in the dissolved phase section.

236 Biopolymeric carbon (BPC, as sum of carbohydrate (CHO), protein (PRT), and lipid (LIP)
237 carbon) was determined according to the method used by De Vittor et al. (2016 and
238 references therein).

239

240 *2.4. Analyses of dissolved phase*

241 Nutrient analyses, including nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonium (NH_4^+), phosphate
242 (PO_4^{3-}) and silicate (SiO_4^{4-}), were performed using a segmented flow autoanalyser (Bran +
243 Luebbe Quattro) following the methods reported in Grasshoff et al. (1999) and modified for
244 the specific instrument. The detection limits calculated were $0.02 \mu\text{M}$ for NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- ,
245 and $0.01 \mu\text{M}$ for PO_4^{3-} . Certified standards (Inorganic Ventures Standard Solutions and
246 MOOS-2, NRC) were used to ensure the accuracy of the procedures. In addition, the
247 analytical performance was periodically checked through proficiency testing (PT) exercises
248 organised by the European network of PT providers (QUASIMEME programmers AQ1 and
249 AQ2).

250 H_2S was determined spectrophotometrically, after trapping with Zn acetate, as reported in
251 Grasshoff et al. (1999). The reproducibility of the method was 5%.

252 Dissolved inorganic (DIC) and organic (DOC) carbon were determined using the Shimadzu
253 TOC V-CSH analyser as reported in De Vittor et al. (2016). For DIC, samples were injected
254 into the instrument port and directly acidified with phosphoric acid (25%). For DOC analysis,
255 water samples were previously acidified (automatically into an instrument syringe, 2 % - 6 M
256 HCl) and after CO_2 elimination, the concentration was determined using a high temperature
257 catalytic method (Sugimura and Suzuki, 1988). Analyses showed a variation coefficient < 2%.
258 The reproducibility of the method was between 1.5 and 3%.

259

260

261

262 2.5. Diffusive and benthic fluxes calculations

263 Diffusive fluxes (F) represent an instantaneous measure of the flux of solutes diffusing from
264 sediment porewaters to the overlying water column (supernatant water) along a
265 concentration gradient. Positive values are indicative of an efflux, whereas negative values
266 represent influxes or scavenging from the water column to the sediment particles. The
267 calculation in this work follows Fick's first law and the details reported in De Vittor et al.
268 (2012). Benthic fluxes, obtained via benthic chamber sampling, were calculated as reported
269 in De Vittor et al. (2016).

270

271 3. Results and discussion

272 3.1. Monitoring campaigns of the water column before core sampling and benthic chamber 273 experiments

274 Some substantial differences in terms of environmental conditions were highlighted among
275 the two sites investigated.

276 Station VN1 demonstrated daily fluctuations of dissolved oxygen content (O_2) with the
277 minimum observed in the morning and increasing trends related to water temperature. This
278 behaviour is probably due to the photosynthetic processes of microphytobenthos, as shown
279 by significant peaks in the supersaturation of the water (Fig. S1). On the other hand,
280 moderate hypoxia conditions (O_2 about 2 - 5 mg L⁻¹) were recorded when temperature
281 decreased a maximum of 4°C, wind speed increased and the inflow of waters in the fish farm
282 stopped since the sluice gates were closed (data from OSMER ARPA FVG web site). Salinity
283 changes were also lower than those observed in the open lagoon system.

284 At VN3, four anoxic events persisting for four days were observed (Fig. S2), whereas in
285 response to an increase in wind intensity, the oxygen level increased and the water cooled.
286 When the temperature increased up to approximately 17°C, the anoxic episodes towards the
287 end of the recorded period occurred. Salinity was less variable than at VN1 and showed
288 marine characteristics (up to 32 units PSU). Overall, VN3 seems to be more conservative
289 than VN1 in relation to the scarce water exchange. Generally, chemical and physical
290 parameters are strongly influenced by atmospheric events, therefore temperature, wind
291 intensity and rainfall patterns were recorded a week before the experiment (Fig. S2).

292

293 *3.2. Occurrence of total, organic and biopolymeric Carbon, Nitrogen, Phosphorous and* 294 *Sulphur in the sediments*

295 According to Shepard textural classification (1954), VN1 and VN3 showed a predominance of
296 silt (about 70%) and sand (10 – 15%), whereas clay accounted for less than 10%. No clear
297 pattern was observed moving downcore, however sand contents were significantly higher at
298 VN3 ($p < 0.01$).

299 C_{tot} , C_{org} and N_{tot} contents were similar with depth and no differences were found year round
300 at VN1, whereas at VN3 significant variations were shown for C_{org} and N_{tot} , especially in
301 summer (from 3.99 to 1.55% and from 0.51 to 0.18%, respectively) moving downcore (Table
302 1) and in winter, when the highest values were found (3.42-4.38%) (Petranich et al., *in*
303 *press*). Also the N_{tot} showed the highest values at VN3 in the winter season (0.40-0.55%),
304 even if a decreasing trend was detected with depth at both sites, ranging between 0.14 and
305 0.31% at VN1 and between 0.18 and 0.55% at VN3. Gõni et al. (2003) established that a

306 C_{org}/N_{tot} molar ratio > 14 is typical of organic matter (OM) of a terrestrial origin depleted in
307 nitrogen-containing biochemicals and enriched in carbon (i.e. lignin and cellulose), whereas
308 a ratio < 10 can be associated with marine-derived OM (i.e. phytoplankton and
309 bacterioplankton), characterised by higher nitrogen content (Ogrinc et al., 2003). In this
310 work, the ratio was highest in autumn (mean 11.9 ± 0.79) and variable with depth at VN1.
311 Similar results were found at VN3, with the exception of summer ($C_{org}/N_{tot} = 20.4$, 5-7 cm
312 level) where faster nitrogen degradation may have occurred, thus suggesting that the OM is
313 mainly of autochthonous marine origin as already observed in other abandoned fish farms
314 (Covelli et al., 2008). In addition, the concentrations of all the parameters are notably higher
315 than those reported for superficial sediments of the open lagoon probably due to the
316 significant input of OM related to aquaculture activities and remineralisation of labile
317 organic detritus (De Vittor et al., 2012 and references therein). Generally, P_{tot} and P_{org}
318 content decreased with depth at both sites in all seasons with the highest values found
319 during the winter campaign, up to 0.044% and 0.031% at VN1 and up to 0.053% and 0.040%
320 at VN3, respectively. The average C_{org}/P_{org} molar ratios, which showed irregular trends
321 moving downcore, varied between 213 and 556 at VN1 and between 198 and 480 at VN3
322 (Table 1). The ratios were twice that of those found by De Vittor et al. (2012) in the Marano
323 Lagoon (175-251), thus suggesting a minor preservation of P in sediments of this fish farm,
324 which appeared depleted in P relative to the living marine organic matter, but lower than
325 those of the Grado Lagoon (maximum value, 973).

326 Regarding the S_{tot} content, high values (0.8-2%) were found compared to those of the Grado
327 Lagoon (Covelli et al., 2008), where values ranged between 0.19 and 0.69%. On the other
328 hand and as previously stated, these elevated S_{tot} contents may be originated by reduction

329 and degradation processes of the OM, which forms several low molecular weight S
330 compounds (Cutter and Krahforst, 1988) that accumulate at the SWI.

331 The sediment concentrations of biochemical compounds, CHO_{H2O} and CHO_{EDTA}, PRT, LIP, and
332 BPC (as a sum of the carbon of the four components) along the sediment depth differ
333 significantly among seasons at both stations (CHO_{H2O}: p<0.01; CHO_{EDTA}: p<0.01; PRT: p<0.01;
334 LIP: p<0.005; BPC: p<0.005) (Fig. S3). On average, and taking into consideration the entire
335 investigated period, surface sediments (0-1 cm) at station VN3 were characterised by a 1.5-
336 2.7 fold higher concentration of all components than at station VN1 with the exception of
337 CHO_{EDTA}, while similar values characterised the deeper layers. This could be related to the
338 scarce water exchange which favours accumulation of OM mainly due to the settlement of
339 organic rich fine sediments (Cividanes et al., 2002) and to the extremely anoxic conditions at
340 VN3 which cause a higher density of decaying infaunal organisms providing additional easily
341 degradable “fresh” OM to microbes (Riedel et al., 2013). As a consequence of the anoxic
342 mineralisation (Koron et al., 2013), porewater NH₄⁺ and PO₄³⁻ levels are also higher at
343 surface sediments at this station (Fig. 3). Even if the relative percentage composition slightly
344 differs among seasons and along the sediment depth, at both stations the BPC was
345 dominated by PRT (67.7 ± 10.7% and 67.4 ± 9.3%, at VN1 and VN3, respectively) followed by
346 LIP (15.4 ± 6.7% and 21.1 ± 6.7%) and CHO_{EDTA} (13.2 ± 3.3% and 7.8 ± 4.2%). CHO_{H2O}
347 contributed to total BPC only for 3.6 ± 1.8% and 3.8 ± 1.2% at VN1 and VN3, respectively.

348 At VN1, PRT ranged from 2,771 to 10,798 µg C g⁻¹ showing an increasing gradient with depth
349 in the first 5 cm, LIP ranged from 623 to 1,925 µg C g⁻¹ displaying irregular vertical profiles as
350 well as CHO_{EDTA} which varied between 745 and 2,015 µg C g⁻¹. CHO_{H2O} profiles were quite

351 uniform except for the maximum found at 1-2 cm in autumn, with concentrations ranging
352 from 183 to 554 $\mu\text{g C g}^{-1}$.

353 At VN3, PRT ranged from 1,901 to 11,474 $\mu\text{g C g}^{-1}$ (maximum was reached at the surface
354 during summer), LIP varied between 440 and 4,237 $\mu\text{g C g}^{-1}$ displaying a decreasing gradient
355 with depth, CHO_{EDTA} decreased with depth only in autumn while showing highly variable
356 vertical profiles during the other seasons with a concentration range of 212 –1,355 $\mu\text{g C g}^{-1}$.
357 $\text{CHO}_{\text{H}_2\text{O}}$ concentrations (range 113-658 $\mu\text{g C g}^{-1}$) decreased with depth in autumn and
358 summer, while a slight increase was found in winter at level 2-3.5 cm.

359 The dominance of proteins in the BPC pool has been previously reported for the sediments
360 of the North Adriatic Sea (Danovaro et al., 2000; Dell'Anno et al., 2003, Cibic et al., 2012) as
361 well as for several other coastal sediments (for a review, see Pusceddu et al., 2009) and is
362 considered a specific feature of eutrophic environments (Danovaro et al., 2000). Since
363 proteins are more readily utilised by bacteria than carbohydrates, a high PRT/CHO ratio
364 suggests the presence of OM recently generated and vice versa (Danovaro et al., 1993).
365 PRT/CHO ratios are significantly high at surface sediments (0-2 cm) at VN3 indicating the
366 presence of a high amount of living OM or newly-produced detritus probably due to the low
367 hydrodynamism.

368 BPC vertical profiles reflected patterns observed for protein concentrations. The BPC
369 represented, on average, the 46 ± 14 % of C_{org} at station VN1 and its contribution to C_{org}
370 generally increased with depth up to layer 3.5-5 cm.

371 At station VN3 the biopolymeric fraction constituted on average the 33 ± 15 % of the total
372 C_{org} showing significantly high variability in contribution both along the sediment depth and

373 among the seasons. Increasing accumulation of BPC in marine sediments is associated even
374 in highly productive systems (such as estuaries, ponds, and fish farm sediments) with low
375 algal carbon contributions to BPC. This suggests that in eutrophic sediments characterised by
376 high BPC concentrations and benthic algal biomass, algal carbon is progressively diluted in a
377 complex and heterogeneous organic matrix (Pusceddu et al., 2009).

378

379 *3.3. Dissolved inorganic and organic Carbon, hydrogen sulphide and nutrients in porewaters*

380 Porewater DIC concentrations were comparable, from 2.65 to 13.6 mM at VN1 and from
381 3.36 to 13.7 mM at VN3, and generally showed an increase from supernatant water with
382 depth at both sites, which was more evident during winter (Fig. 2). Since DIC represents the
383 ultimate product of C_{org} oxidation (Alperin et al., 1999), its increase may be mostly attributed
384 to processes associated with the decomposition of OM (Lojen et al., 2004) that occurs within
385 the sediment column. This behaviour was previously reported in both marine (De Vittor et
386 al., 2016) and lagoon (Covelli et al., 2008; De Vittor et al., 2012) areas. DOC profiles were
387 almost constant with depth with the exception of site VN1 in autumn where a value of 2.54
388 μM was reached at the deepest level (5-7 cm). These results indicate that DOC is prevalently
389 in macromolecular (humic) form, thus exhibiting a subsequent low mobility from the solid
390 phase (Burdige et al., 1992). Moreover, the absence of an irregular trend suggests that the
391 intensity of biological mixing is lower than that previously found at other lagoon sites
392 (Covelli et al., 2008; De Vittor et al., 2012).

393 Similarly, H_2S also showed a marked increase from supernatant to 1-2 cm level, more
394 evident in summer, then slightly decreased with depth at both sites. Site VN3 was

395 characterised by significantly ($p < 0.01$) higher values (up to 1,120 μM , 1-2 cm) than VN1.
396 Covelli et al. (2011) also observed a constantly increasing trend in sediment porewaters of
397 the Grado Lagoon, where H_2S showed concentrations much lower and in a narrow range,
398 from 1.5 to 15 μM , than those of this work, from 0.03 to 1,120 μM , respectively. The highest
399 concentrations found in the upper sediment levels could be explained by the degradation
400 and mineralisation of OM, mostly by sulphate reducing bacteria which typically occur when
401 the redox potential falls down to approximately -200 mV (Wildish et al., 1999). In our case, in
402 fact, the Eh exceeds -400 mV already in the first levels to remain constant with depth.
403 According to these processes, similar trends between H_2S and DIC were observed, with
404 significant direct correlations in VN1 porewaters in autumn ($r = 0.917$, $p < 0.05$) and in winter
405 ($r = 0.917$, $p < 0.05$). The H_2S decreasing trends with depth and NO_2^- , NO_3^- and DOC
406 throughout the core were observed and can be attributed to benthic bioturbation and to the
407 very quick reactions of reactive iron with sulphide, leading to FeS precipitation (Middelburg
408 and Levin, 2009), reducing the sulphide diffusion from the deepest anoxic sediment levels
409 (De Vittor et al., 2016).

410 Dissolved nutrients showed similar trends at both sites (Fig. 3). Taking into consideration the
411 dissolved inorganic nitrogen (DIN), NH_4^+ represented the predominant form ranging from
412 60.1 and 97.6% at VN1 and from 84.7 to 97.7% at VN3 (up to 1,259 and 1,075 μM ,
413 respectively), due to the reduced sediment conditions and it increased moving downcore
414 more markedly in summer and winter at VN3. Nitrite accounted for less than 2.5% of the
415 nitrogen compounds, thus the oxidised forms are depicted as their sum ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$). A steep
416 positive gradient was found from the supernatant water to the first level (0-1 cm) analysed,
417 whereas moving downcore the concentrations remained almost constant probably due to

418 the equilibrium between early diagenesis of OM and nitrification processes enhanced by
419 infaunal bioturbation activity (De Vittor et al., 2012). Ammonium profiles paralleled those for
420 the DIC at both sites, also showing a direct correlation in the winter season ($r = 1.000$, $p <$
421 0.001) due to active OM degradation (Ogrinc and Faganeli, 2006), as evidenced by Eh values
422 found in the deepest levels (Table 1) and by the H_2S vertical profiles. The nitrogen pool,
423 however, was notably higher than that reported for other lagoon areas (De Vittor et al.,
424 2012).

425 Phosphates showed a net increase downcore at both sites as observed for NH_4^+ (Fig. 3).
426 These species were strongly correlated both at VN1 and VN3 during all seasons. The PO_4^{3-}
427 concentrations were always higher than those observed in the Artalina fish farm (2.6-20
428 μM), the Grado (average 4.25 μM) and Marano (average 20.7 μM) Lagoon. The ratio
429 between NH_4^+ and PO_4^{3-} can provide information about the processes of release/uptake of
430 the latter from/in the solid phase (Anschutz et al., 2007; De Vittor et al., 2016). This ratio
431 varied from 16.6 to 352 at VN1 and from 8.9 to 70 at VN3. This suggests that the
432 mineralisation of OM alone cannot explain the profiles and that in the surface sediments
433 reactions involving P removal, such as adsorption on Fe-oxides (De Vittor et al., 2012),
434 precipitation as authigenic P mineral, and biological uptake within the sedimentary column
435 occurred (Belias et al., 2007). The decrease in the ratio with depth confirmed the release of
436 PO_4^{3-} from reduced Fe-oxides and the anaerobic mineralisation of organic P (Sundby et al.,
437 1992).

438 Similarly, SiO_4^{4-} concentrations also increased with depth at both sites, showing values
439 higher than those found in the Marano Lagoon ($< 500 \mu M$, in De Vittor et al., 2012), and
440 other coastal systems (Belias et al., 2007; De Vittor et al., 2012, 2016). This could originate

441 from the dissolution of biogenic Si of the protective coating of diatom siliceous structures
442 accumulated over time (Zhang et al., 2013). As already observed for PO_4^{3-} and NH_4^+ , similar
443 trends were depicted between SiO_4^{4-} and PO_4^{3-} and between SiO_4^{4-} and NH_4^+ , also showing
444 significant direct correlations in autumn at site VN1 ($r = 0.917$ $p < 0.01$ and $r = 1.000$, $p <$
445 0.001 , respectively).

446

447 *3.4. Diffusive fluxes at the sediment-water interface*

448 Diffusive fluxes calculated for solutes at both sites are reported in Table 2. Positive values
449 indicate net fluxes from the porewater to the upper column (effluxes), whereas the negative
450 ones are representative of net influxes. Generally, a net efflux involved most of the solutes
451 considered, which was more marked at VN3 especially in summer and winter periods (seen
452 in bold type in Table 2).

453 DIC and DOC generally showed effluxes, with the exception of summer at both sites for DOC
454 (-0.15 and -0.30 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at VN1 and VN3, respectively). This evidence suggests that
455 DOC was utilised as fast as it was produced (De Vittor et al., 2012, 2016). The effluxes of
456 NH_4^+ were up to four times higher than the NO_3^- effluxes, while the corresponding NO_2^-
457 fluxes were almost negligible. As reported by Berner (1980), the increase in microbial
458 reactions is capable of enhancing the molecular diffusion rate. In our case, the reduction of
459 NO_3^- to NH_4^+ could be the result of both denitrification processes and dissimilatory NO_3^-
460 reduction that release NH_4^+ in sediment porewaters, which quickly diffuses along a
461 concentration gradient towards the upper water column (Lerat et al., 1990).

462 PO_4^{3-} and SiO_4^{4-} also showed the highest effluxes in summer at both sites. Anoxic conditions,
463 attested to by the H_2S effluxes (Middelburg and Levin, 2009), are the main cause of the
464 biomass degradation by anaerobic bacteria, which releases water soluble forms of N and P
465 and eventually some Si. Phosphate effluxes were very low ($0.003\text{-}0.024 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) similar
466 to that reported by De Vittor et al. (2012), and an influx occurred at VN3 ($-0.23 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
467 in autumn. In a similar manner, SiO_4^{4-} influxes were found in autumn and winter probably in
468 relation to Si uptake by benthic microalgae. It could be hypothesised that Si, originated from
469 the dissolution of protective coatings of diatom siliceous structures accumulated in sediment
470 and dissolved in porewaters, is moved along the concentration gradient accumulating in the
471 supernatant water (Belias et al., 2007). Moreover, McManus et al. (1995) suggested that the
472 dominant process controlling porewater silicate could be the solubility of the bulk biogenic
473 silica, the solubility of the most soluble biogenic silica fraction, or surface silica reactions
474 involving aluminium (Li and Schoonmaker, 2003).

475

476 *3.5. Benthic chamber experiments*

477 It is noteworthy that the first sampling took place outside the chamber possibly near the
478 SWI. Conversely, the other water samples were collected inside the chamber at
479 approximately 15 cm from the SWI. This choice was necessary in order to avoid possible
480 interference due to the re-suspension of sediments, which could occur immediately after the
481 positioning of the chamber by scuba divers.

482 The dissolved oxygen variability showed different seasonal patterns at VN1 (Fig. 4) as already
483 observed at another fish farm (Covelli et al., 2008). During summer, a constant increase from

484 61.6 to 102 μM ($1.97\text{-}3.27 \text{ mg L}^{-1}$) was observed during the incubation period, likely due to
485 the daily photosynthetic activity. Conversely, the winter and autumn results were
486 characterised by a decrease, thus suggesting that the microbial respiration prevails over the
487 dissolved O_2 production by photosynthesis (De Vittor et al., 2012). At VN3, despite the low
488 dissolved O_2 concentrations, it was possible to identify a net decrease from 103 to 3.44 μM
489 ($3.3\text{-}0.11 \text{ mg L}^{-1}$) only in winter. Regarding H_2S , seasonal variations were found at both sites,
490 whereas the highest levels were measured at VN3 (up to 215 μM). At VN1, clear opposite
491 trends were observed with respect to dissolved O_2 , especially in winter ($r = -0.333$), although
492 correlations were not statistically significant ($p > 0.05$) considering each season. On the
493 contrary, due to the dissolved O_2 depletion in the benthic chamber, the relationship at VN3
494 was less evident.

495 Similar and constant trends of DIC were found at both sites (2.23-2.51 and 2.43-4.29 mM at
496 VN1 and VN3 respectively) in all seasons, only excluding the autumn campaign at VN3,
497 where a marked increase (from 2.84 to 10.2 mM) was observed. An inverse trend between
498 diurnal O_2 and DIC variations was commonly found (Covelli et al., 2008; De Vittor et al.,
499 2012, 2016), due to the coupling between photosynthetic and respiration processes. Here, a
500 decoupling between DIC and dissolved O_2 at both sites was observed probably due to
501 habitat-dependent factors such as the non-photosynthetic incorporation of CO_2 ,
502 chemosynthetic removal of dissolved O_2 (Johnson et al., 1981), and carbonate precipitation
503 (Cermelj et al., 2001). DOC patterns demonstrated marked differences seasonally at both
504 sites with concentrations up to one order of magnitude lower than DIC. Similar DIC/DOC
505 patterns were observed only at VN3 (autumn period), but no significant correlation was
506 found (Fig. 4). This behaviour could be justified by the anaerobic decomposition of OM at

507 the SWI, which causes the release of DIC to the water column and DOC after degradation of
508 its macromolecular (i.e. humic acid) components (Burdige et al., 1992; Alperin et al. 1999).
509 No correlation was found either for DOC or dissolved O₂, as previously reported for the
510 Grado and Marano Lagoon (Covelli et al., 2008; De Vittor et al., 2012). This is typical of the
511 lagoon environment where the simultaneous presence of different biological processes
512 occasionally occurs. The increase in primary production does not directly lead to net
513 accumulation of DOC, which instead might be due to other biological activities. For instance,
514 DOC might originate from organic substance aerobic degradation and from dissolved organic
515 matter (DOM) benthic release or by extracellular photosynthetates (Ogawa et al., 2003).

516 Taking nutrients into consideration, it should be noted that at VN3, which was characterised
517 by extremely anoxic conditions, a high level of NH₄⁺ was found and that this exceeded the
518 first measure conducted inside the chamber (Fig. 5). Both NO₂⁻ and NO₃⁻ represented the
519 minor fraction of the dissolved inorganic nitrogen (DIN) pool. However, at VN1 where less
520 extreme redox conditions occurred, NO₃⁻ accounted for about 42% of the pool and nitrite
521 contents were almost negligible. For this reason, these oxidised forms have been considered
522 together as a sum (NO₂⁻+NO₃⁻) in the graphic representation (Fig. 5). During summer, these
523 forms were undetectable at both sites, whereas they reached the highest levels at VN3 (98
524 μM) in autumn. It is noteworthy that despite the NO₃⁻ seasonal variations (< lod-98 μM),
525 NO₂⁻ was never completely consumed. This most likely indicates the coexistence of two
526 processes: (1) the complete consumption of NO₃⁻ could be due to autotrophic uptake during
527 diurnal incubations and, (2) the presence of NO₂⁻ is the result of denitrification processes by
528 NO₃⁻ reducing bacteria, which is the preferred bacterial metabolic pathway for energy
529 production favoured by decreasing O₂ levels (Belias et al., 2007). Ammonium represented

530 almost the total of the DIN pool (96-99.9%) at both sites in summer, showing high
531 percentages in other seasons as well (54-99 %), mostly at site VN3 (91-99%). Excluding the
532 first steep decrease, all N forms showed poor variability over time, excluding the autumn
533 sampling at VN3 inside the chamber. The variations of NH_4^+ inside the chamber show a slight
534 increase, and $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ an opposite trend, which could be associated with denitrification
535 processes. However, faster oxidation during sampling operations in the field could justify the
536 increase in $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ levels at VN3 in autumn, where NH_4^+ values could even be
537 underestimated. When trends moved in the same direction, a simultaneous influence of
538 denitrification (sediment)/nitrification (oxygenated water) processes and algal uptake can be
539 hypothesised (De Vittor et al., 2016). In addition, several biogeochemical processes including
540 the uptake by phytoplankton and benthic microalgae, excretion by zooplankton and
541 bacterial remineralisation, which play an important role in nitrogen cycling, can also occur
542 (Roselli et al., 2009). Similar trends among these nitrogen forms are described in De Vittor et
543 al. (2012) in the Val Artalina fish farm located in the Grado Lagoon.

544 Generally, phosphate levels found in this study were very low and varying in a narrow range
545 ($< \text{lod} - 0.20 \mu\text{M}$), with the exception of the autumn period at VN3 and the summer period at
546 VN1, where increasing (from 0.04 to $22.2 \mu\text{M}$) and decreasing (from $0.09 \mu\text{M}$ to $< \text{lod}$) trends
547 were observed respectively. These results are comparable to those previously obtained by
548 Covelli et al. (2008) and De Vittor et al. (2012) in the Grado Lagoon (from $< \text{lod}$ to $0.49 \mu\text{M}$).
549 These exceptions are probably due to different dissolved O_2 trends highlighted at each site.
550 At VN1, in fact, the increase of dissolved O_2 probably caused the oxidation of Fe (II) to Fe (III)
551 with the subsequent formation of insoluble FePO_4 and adsorption or coagulation to
552 precipitating into colloidal iron hydroxides $[\text{Fe}(\text{OH})_x]$ (Scoullou et al., 1987). On the contrary,

553 at VN3 where anoxia increased, the opposite reaction (Fe (III) to Fe (II) reduction) caused the
554 release of PO_4^{3-} into the overlying water (Scoullou et al., 1987; Waldeback et al., 1988).

555 The DIN/ PO_4^{3-} ratio, calculated where the PO_4^{3-} values were not < lod, was always higher
556 than the proposed Redfield ratio (16:1) (Redfield et al., 1963), varying from 25 to 251, at VN1
557 and from 45 to 432, at VN3. These values suggest that P is the limiting nutrient for microalgal
558 production for the majority of the year. A similar situation was also found by Bertuzzi et al.
559 (1997) in the sediments of the Gulf of Trieste and by Sundback et al. (2000) in microtidal
560 shallow-water sediments. Moreover, Ogrinc and Faganeli (2006) support that high DIN/ PO_4^{3-}
561 ratios could also be attributed to PO_4^{3-} precipitation as phosphate minerals, e.g. apatite.

562 Silicate values were 80 times higher in VN3 (9.61-517 μM) than VN1 (6.26-15.4 μM). As
563 already stated in the paragraph on diffusive fluxes, anoxic conditions accelerate the
564 dissolution of biogenic Si from diatom siliceous structures accumulated in the sediment
565 (Belias et al., 2007). At both sites, SiO_4^{4-} trends were comparable with those of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
566 and NH_4^+ in all seasons, showing a marked increase at VN3 in autumn similar to PO_4^{3-} . Only
567 during autumn campaigns was a significant correlation between SiO_4^{4-} and NH_4^+ found at
568 VN3 ($r = 1.000$, $p < 0.05$) and between SiO_4^{4-} and $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ at both sites ($r = 1.000$, $p < 0.01$
569 and $r = 1$, $p < 0.05$, at VN1 and VN3, respectively), thus suggesting that benthic diatoms
570 preferentially assimilate NH_4^+ rather than NO_3^- . On the other hand, the fact that NH_4^+ trends
571 follow that of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ in some cases (even if not significantly correlated, $p > 0.05$)
572 suggests that nutrient fluxes are also controlled by external factors, such as the bioirrigation
573 rate (Berelson et al., 2013).

574

575 3.6. Benthic fluxes at the sediment-water interface

576 Benthic fluxes were calculated by excluding the first water sample collection for two
577 reasons: first, because they were collected out of the chamber near the bottom sediments,
578 and secondly because they depend on the hypoxic and anoxic conditions found at VN1 and
579 VN3, respectively, which may have been influenced by subsequent treatments of these
580 samples in the field (i.e. probable oxygenation during filtration) and laboratory (oxygenation
581 during analysis).

582 Fluxes calculated from chamber experiments calculated as daily total fluxes (Rasheed et al.,
583 2006) differed substantially from the diffusive ones (Table 3), resulting in three orders of
584 magnitude higher. The fluxes of dissolved O₂, DIC and DOC were found to be close to
585 positive (i.e., directed to the water column), with the exception of dissolved O₂ in autumn (-
586 26 mmol m⁻²d⁻¹) and in winter (-5 mmol m⁻²d⁻¹) at VN1, and in winter at VN3 (-15 mmol m⁻²d⁻¹).
587 The highest O₂ fluxes were found at both sites in summer whereas DIC and DOC in
588 autumn, excluding DOC at VN3 that shows the maximum value in the summer season (33
589 mmol m⁻²d⁻¹). During the warmest period DIC and DOC fluxes were found to be positive,
590 most likely because respiration and photosynthesis processes were in balance and DOC
591 product was most likely not in the labile form. On the other hand, in autumn the O₂ influxes
592 corresponded to high DIC and DOC effluxes at both sites, which could be due to respiration
593 processes and phytoplankton and benthic microalgae metabolism as well as the plasmolysis
594 of algae that can cause DOC production (Naudin et al., 2001; Vignudelli et al., 2004), as
595 found by De Vittor et al. (2012).

596 H₂S fluxes were found to be negative in summer and in autumn and positive in winter at
597 both sites with the maximum values at VN3. The comparison between H₂S and dissolved O₂

598 fluxes, which clearly showed the opposite behaviour, as water depleted in O₂ is
599 accomplished by an increase in H₂S, even if they were not significantly correlated ($p > 0.05$),
600 probably due to the onset of the hypoxic/anoxic conditions that stimulate the reduction
601 processes at the SWI.

602 Nitrite and nitrate fluxes were quite variable at both sites in all seasons, with the highest
603 fluxes obtained in autumn at VN3 (2,082 and 50,834 mmol m⁻²d⁻¹, respectively), which also
604 demonstrated the highest NH₄⁺ efflux (528,317 mmol m⁻²d⁻¹). This occurs when
605 denitrification and remineralisation processes dominate over nitrification, although NO₂⁻ and
606 NO₃⁻ in this case did not show a negative flux. The NH₄⁺ effluxes were observed at both sites
607 in all campaigns, indicating degradation of sedimentary organic N (Belias et al., 2007; De
608 Vittor et al., 2012). Only in summer at VN1 was an influx obtained (-400 mmol m⁻²d⁻¹), which
609 could be due to a high O₂ efflux oxidising NH₄⁺ (nitrification). At both sites during the
610 summer PO₄³⁻ influxes were observed, while in autumn at VN3 a high efflux was calculated
611 (10,480 mmol m⁻²d⁻¹). The fluxes equal to 0 mmol m⁻²d⁻¹ are due to undetectable PO₄³⁻
612 values. Under oxic conditions, phosphate is bound to sediments in Fe-Mn-phosphate
613 complexes, as occurred in summer which are rapidly desorbed under anoxic conditions. The
614 release during periods of good oxygenation, as shown by dissolved O₂ efflux at VN3 in
615 autumn, is the result of fast and short periods of high respiration and subsequent nutrient
616 regeneration, since high NO₂⁻ and NO₃⁻ effluxes were also observed. The PO₄³⁻ flux variations
617 are also linked to organic P degradation, as observed in the sediments from the Gulf of
618 Trieste (Ogrinc and Faganeli, 2006), to authigenic formation of P minerals and to P utilisation
619 by phytoplankton, bacteria and benthic microalgae, since P is recognised as a limiting
620 nutrient in the northern Adriatic Sea (Degobbis et al., 2005). Phosphate release, the

621 regeneration of which from sediments is a slow process (Liu et al., 2004) and the exchanges
622 of which are largely controlled by the oxygen status of the sediment (Rizzo, 1990), was
623 observed only at VN3 probably due to degradation of sedimentary organic P than at VN1.
624 The SiO_4^{4-} benthic fluxes were governed by microbial and chemical dissolution of opal
625 (Canfield et al., 2005), dependent on redox conditions, assimilation by benthic diatoms and
626 flocculation and coprecipitation of silicon polymers and clay minerals with Fe (III) (Belias et
627 al., 2007). The highest SiO_4^{4-} effluxes were measured at site VN3, especially in autumn
628 ($265,786 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$), while at VN1, an efflux was observed only in winter ($462 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$).
629 The release SiO_4^{4-} from the sediment is probably associated to dissolution processes of
630 biogenic Si, as already observed with the high diffusive fluxes. The influxes at VN1 conversely
631 could be due to the benthic diatom silicate uptake.

632

633 *3.7 Recommendations on management of the fish farm in the lagoon environment*

634 Persistent anoxic events ($\text{O}_2 < 1 \text{ mg L}^{-1}$), which are not mitigated by rainfalls and wind, and
635 the high temperature occurring during summer with the formation of algal blooms can
636 create critical environmental conditions not only for the benthic community but also for the
637 entire aquatic food chain. In addition, the high occurrence of dissolved NH_4^+ concentration,
638 which is a toxic species, should not be underestimated. The primary recommendation that
639 arises from this study is that the accumulation of nutrients in the fish farm and the
640 biogeochemical processes involved in their remineralisation should be mitigated by better
641 hydrodynamism in order to improve the quality status of this aquatic system. Possible
642 solutions could be simple adjustments such as mechanical aeration systems inside the
643 channels and the fish ponds coupled with the construction of new sluice gates to increase

644 water renewal. This could help to increase the oxygenation of the water column thus
645 reducing the hypoxic-anoxic events along with the negative effects on the biogeochemical
646 cycles of nutrients in the fish farm. In addition, a parallel study conducted on mercury cycling
647 (Petranich et al., *in press*) in the same fish farm demonstrated that bottom sediments,
648 especially in anoxic conditions, are a significant source of methylmercury, the most toxic
649 organic form, into the water column where it eventually accumulates and may be
650 bioavailable to be transferred into the aquatic food chain. Enhancing water dynamics in the
651 fish farm could also mitigate those environmental conditions which are more suitable for
652 mercury methylation and bioaccumulation.

653

654 **4. Conclusions**

655 The long-term *in situ* monitoring of the water column showed that the western sector of the
656 fish farm suffers events of oxygen depletion at the SWI due to the scarce water exchange
657 with the open lagoon and the limited vertical mixing of the water column. Rainfalls and
658 strong winds are presently the only natural factors which can help in improving the general
659 quality status of the aquatic environment. The importance of processes associated to the
660 decomposition of organic matter may be inferred from the distribution of nutrients in
661 porewaters. The extremely high levels of H₂S (up to 1,250 μM) and NH₄⁺ (more than 95% of
662 nitrogen species) are in agreement with the sediment reducing conditions. Benthic fluxes
663 showed a strong remineralisation which produced high effluxes from the SWI for NH₄⁺
664 (528,317 μmol m² d⁻¹), H₂S (9,257 mmol m² d⁻¹) and SiO₄⁴⁻ (265,786 μmol m² d⁻¹) especially
665 where hydrodynamics conditions are critical.

666 In summary, the scarce water renewal and the enrichment of organic matter and nutrients
667 may cause persistent eutrophication phenomena in the water column and an intense
668 remineralisation at the sediment-water interface. The field experimental approach applied
669 to a lagoon fish farm clearly indicates that the magnitude and timing of these
670 biogeochemical processes are significantly amplified in a confined lagoon environment.
671 Possible mitigation procedures could and should be considered in this context for better
672 management of the fish farm and to improve the environmental quality.

673

674 **Acknowledgements**

675 This study was supported by the University of Trieste (Finanziamento di Ateneo per progetti
676 di ricerca scientifica - FRA 2014, ref. Stefano Covelli) and it was partially carried out
677 in the framework of the “RITMARE—*la Ricerca Italiana per il MARE* (2012–2016)” Flagship
678 Project, financed by the Italian Ministry of University and Research (MIUR). This research is
679 part of the Ph.D. thesis written by Elisa Petranich at the University of Trieste. Stefano Cirilli
680 and Stefano Sponza from the University of Trieste, along with Federico Lonzar and Gabriele
681 Crevatin are warmly acknowledged for their technical assistance during sampling operations.
682 Special thanks to Federico Pittaluga and Massimo Celio from ARPA FVG for data collection
683 with the multiparameter probe. We acknowledge Matteo Bazzaro and Federica Relitti for
684 DIC, DOC and BPC analysis. We are grateful to Claudio Furlanut for his valuable support and
685 kind hospitality at the fish farm during field work. We warmly thank Karry Close for
686 proofreading the manuscript. Two anonymous reviewers are warmly acknowledged for their
687 thorough reviews and useful suggestions which improved the earlier version of the
688 manuscript.

689 **References**

- 690 Acquavita, A., Aleffi, I.F., Benci, C., Bettoso, N., Crevatin, E., Milani, L., Tamberlich, F.,
691 Toniatti, L., Barbieri, P., Licen, S., Mattassi, G., 2015. Annual characterization of the
692 nutrients and trophic state in a Mediterranean coastal lagoon: The Marano and Grado
693 Lagoon (northern Adriatic Sea). *Reg. Stud. Mar. Sci.* 2, 132–144.
- 694 Alperin, M.J., Martens, C.S., Albert, D.B., Suayah, I.B., Benninger, L.K., Blair, N.E., Jahnke,
695 R.A., 1999. Benthic fluxes and porewater concentration profiles of dissolved organic
696 carbon in sediments from the North Carolina continental slope. *Geochim. Cosmochim.*
697 *Acta* 63, 427–448.
- 698 Anschutz, P., Chaillou, G., Lecroart, P., 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau
699 Lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 447–456.
- 700 Aspila, K.I., Agemian, H., Chau, A.S., 1976. A semi-automated method for the determination
701 of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101, 187–197.
- 702 Barbanti, A., Frascari, F., Paltrinieri, D., Rosso, G., 1992 a. Transport of nutrients in rivers:
703 Investigations on the Po River (Italy). *Sci. Total Environ. (SUPPL)*, 337–344.
- 704 Barbanti, A., Ceccherelli, V.U., Frascari, F., Rosso, G., Reggiani, G., 1992b. Nutrient release
705 from sediments and the role of bioturbation in the Goro Lagoon (Italy). *Sci. Total*
706 *Environ. (SUPPL)*, 475–487.
- 707 Belias, C., Bikas, V., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2003. Environmental Impacts of Coastal
708 Aquaculture in Eastern Mediterranean Bays. The Case of Astakos Gulf, Greece. *ESPR–*
709 *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (5), 287–295.

710 Belias, C., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2007. Study of the N, P and Si fluxes between fish
711 farm sediment and seawater. Results of simulation experiments employing a benthic
712 chamber under various redox conditions. *Mar. Chem.* 103, 266–275.

713 Berelson, W.M., McManus, J., Severmann, S., Reimers, C.E., 2013. Benthic flux of oxygen and
714 nutrients across Oregon/California shelf sediments. *Cont. Shelf Res.* 55, 66–75.

715 Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis*. Princeton University Press, Princeton, USA, p. 241.

716 Bertuzzi, A., Faganeli, J., Brambati, A., 1996. Annual Variation of Benthic Nutrient Fluxes in
717 Shallow Coastal Waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Mar. Ecol.* 17 (1-3),
718 261–278.

719 Bertuzzi, A., Faganeli, J., Welker, C., Brambati, A., 1997. Benthic fluxes of dissolved inorganic
720 carbon, nutrients and oxygen in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic). *Water Air Soil*
721 *Pollut.* 99, 305–314.

722 Blasutto, O., Cibic, T., De Vittor, C., Fonda Umani, S., 2005. Microphytobenthic primary
723 production and sedimentary carbohydrates along salinity gradients in the lagoons of
724 Grado and Marano (Northern Adriatic Sea). *Hydrobiologia* 550, 47–55.

725 Burdige, D.J., Alperin, M.J., Homstead, J., Martens, C.S., 1992. The role of benthic fluxes of
726 dissolved organic carbon in oceanic and sedimentary carbon cycling. *Geophysical*
727 *Research Letters* 19, 1851–1854.

728 Canfield, D.E., Thamdrup, B., Kristensen, E., 2005. Aquatic Geomicrobiology. In: *Advances in*
729 *Marine Biology* (Vol. 48). Elsevier, Amsterdam, p. 636.

730 Cermelj, B., Ogrinc, N., Faganeli, J., 2001. Anoxic mineralization of biogenic debris in near-
731 shore marine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic). *Sci. Total Environ.* 266,
732 143–152.

733 Cibic, T., Franzo, A., Celussi, M., Fabbro, C., Del Negro, P., 2012. Benthic ecosystem
734 functioning in hydrocarbon and heavy-metal contaminated sediments of an Adriatic
735 lagoon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 458, 69–87.

736 Cividanes, S., Incera, M., López, J., 2002. Temporal variability in the biochemical composition
737 of sedimentary organic matter in an intertidal flat of the Galician coast (NW Spain).
738 *Oceanol. Acta* 25, 1–12.

739 Cloern, J.E., 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem.
740 *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 210, 223–253.

741 Covelli, S., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic
742 flux of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea).
743 *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 415–428.

744 Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M., 2008. Benthic
745 fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic
746 Sea, Italy). *Appl. Geochem.* 23 (3), 529–546.

747 Covelli S., Emili A., Acquavita A., Koron N., Faganeli J., 2011. Benthic biogeochemical cycling
748 of mercury in two contaminated northern Adriatic coastal lagoons. *Cont. Shelf Res.* 31,
749 1777–1789.

750 Cutter, G.A., Krahforst, C.F., 1988. Sulfide in surface waters of the western Atlantic Ocean.
751 *Geophys. Res. Lett.* 15 (12), 1393–1396.

752 Danovaro, R., Fabiano, M., Della Croce, N., 1993. Labile organic matter and microbial
753 biomasses in deep-sea sediments (Eastern Mediterranean Sea). *Deep-Sea Res.* 5, 953–
754 965.

755 Danovaro, R., Gambi, C., Manini, E., Fabiano, M., 2000. Meiofauna response to a dynamic
756 river plume front. *Mar. Biol.* 137, 359–370.

757 D’Aietti, A., Altobelli, A., Cabrini, M., 2007. La Vallicoltura nella laguna di Grado: impatti e
758 problematiche di due valli da pesca.

759 Degobbis, D., Precali, R., Ferrari, C.R., Djakovac, T., Rinaldi, A., Ivancic, I., Gismondi, M.,
760 Smodlaka, N., 2005. Changes in nutrient concentrations and ratios during mucilage
761 events in the period 1999e2002. *Sci. Total Environ.* 353 (1-3), 103–114.

762 De Vittor, C., Faganeli, J., Emili, A., Covelli, S., Predonzani, S., Acquavita, A., 2012. Benthic
763 fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado lagoon (Northern
764 Adriatic sea, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 57–70.

765 De Vittor, C., Relitti, F., Kralj, M., Covelli, S., Emili, A., 2016. Oxygen, carbon, and nutrient
766 exchanges at the sediment–water interface in the Mar Piccolo of Taranto (Ionian Sea,
767 southern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 12566–12581.

768 Dell’Anno, A., Incera M., Mei, M.L., Pusceddu, A. 2003. Mesoscale variability of organic
769 matter composition in NW Adriatic sediments. *Chem. Ecol.* 19, 33-45.

770 Dunn, R.J.K., Robertson, D., Teasdale P.R., Waltham N.J., Welsh D.T., 2013. Benthic
771 metabolism and nitrogen dynamics in an urbanised tidal creek: Domination of DNRA
772 over denitrification as a nitrate reduction pathway. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 131, 271–
773 281.

774 Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Žižek, S., Fajon, V.,
775 2012. Benthic flux measurements of Hg species in a northern Adriatic lagoon
776 environment (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 71–84.

777 Emili, A., Acquavita, A., Covelli, S., Spada, L., Di Leo, A., Giandomenico, S., Cardellicchio, N.,
778 2016. Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in
779 situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy).
780 Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 12582–12595.

781 Goñi, M.A., Teixeira, M.J., Perkey, D.W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a
782 river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). Estuar. Coast. Shelf Sci. 57, 1023–
783 1048.

784 Granéli, E., K. Sundbäk, 1985. The response of planktonic and microbenthic algal
785 assemblages to nutrient enrichment in shallow coastal waters, Southwest Sweden. J.
786 Exp. Mar. Biol. Ecol. 85, 253–268.

787 Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., 1999. Methods of Seawater Analyses. Verlag
788 Chemie, Weinheim, p. 419.

789 Grenz, C., Denis, L., Pringault, O., Fichez, R., 2010. Spatial and seasonal variability of
790 sediment oxygen consumption and nutrient fluxes at the sediment water interface in a
791 sub-tropical lagoon (New Caledonia). Mar. Pollut. Bull. 61, 399–412.

792 Hedges, J.I., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing
793 solids. Limnol. Oceanogr. 29, 657–663.

794 Hines, M.E., Faganeli, J., Planinc, R., 1997. Sedimentary anaerobic microbial biogeochemistry
795 in the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea: Influences of bottom water oxygen
796 depletion. Biogeochemistry 39, 65–86.

797 Johnson, K.M., Burney, C.M., Seiburth, J.McN., 1981. Enigmatic marine ecosystem
798 metabolism by direct diel CO₂ and O₂ flux in conjunction with DOC release and uptake.
799 Mar. Biol. 65, 49–60.

800 Kemp, W.M., Smith, E.M., Marvin-Dipasquale, M., Boynton, W.R., 1997. Organic carbon
801 metabolism in Chesapeake Bay. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 150, 229–248.

802 Koron, N., Ogrinc, N., Metzger, E., Riedel, B., Faganeli, J., 2015. The impact of induced redox
803 transitions on nutrient diagenesis in coastal marine sediments (Gulf of Trieste,
804 northern Adriatic Sea). *J. Soils Sedim.* 15, 2443–2452.

805 Lerat, Y., Lasserre, P., Le Corre, P., 1990. Seasonal changes in porewater concentrations of
806 nutrients and their diffusive fluxes at the sediment-water interface. *J. Exp. Mar. Biol.*
807 *Ecol.* 135, 135–160.

808 Liu, S.M., Zhang, J., Li, D.J., 2004. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow
809 Seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 59, 209–218.

810 Lojen, S., Ogrinc, N., Dolenc, T., Vokal, B., Szaran, J., Mihelčić, G., Branica, M., 2004.
811 Nutrient fluxes and sulfur cycling in the organic-rich sediment of Makirina Bay (Central
812 Dalmatia, Croatia). *Sci. Total Environ.* 327, 265–284.

813 McGlathery, K.J., Anderson, I.C., Tyler, A.C., 2001. Magnitude and variability of benthic and
814 pelagic metabolism in a temperate coastal lagoon. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 216, 1–15.

815 McManus, J., Berelson, W.M., Hammond, D.E., Kilgore, T.E., DeMaster, D.J., Ragueneau, O.,
816 Collier, R., 1995. Early diagenesis of biogenic silica: dissolution rates, kinetics, and
817 paleoceanographic implications. *Deep-Sea Res. II* 42, 871–903.

818 Middelburg, J.J., Levin, L.A., 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry.
819 *Biogeosciences* 6, 1273–1293.

820 Mosetti, F., 1983. Sintesi sull'idrologia del Friuli-Venezia Giulia. *Quaderni dell'Ente Tutela*
821 *Pesca* 6, 1–295.

822 Naudin, J.J., Cauwet, G., Fajon, C., Oriol, L., Terzic, S., Devenon, J.L., Broche, P., 2001. Effect
823 of mixing on microbial communities in the Rhone River plume. *J. Marine Syst.* 28, 203–
824 227.

825 Nowicki, B.L., Nixon, S.W., 1985. Benthic community metabolism in a coastal lagoon
826 ecosystem. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 22, 21–30.

827 Li, Y.-H., Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine
828 sediments, pp. 1-35. In *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks* (ed. F.T.
829 Mackenzie) Vol. 7 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian),
830 Elsevier-Pergamon, Oxford.

831 Ogawa, H., Usui, T., Koike, I., 2003. Distribution of dissolved organic carbon in the East China
832 Sea. *Deep-Sea Research II* 50, 353–366.

833 Ogrinc, N., Faganeli, J., Pezdic, J., 2003. Determination of organic carbon remineralization in
834 near shore marine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic) using stable carbon
835 isotopes. *Org. Geochem.* 34, 681–692.

836 Ogrinc, N., Faganeli, J., 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine
837 sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 67, 579–
838 588.

839 Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, S., Faganeli, J., Horvat, M., Contin, M., 2017. Evaluation
840 of mercury biogeochemical cycling at the sediment-water interface in
841 anthropogenically modified lagoon environments. *J. Environ. Sci.*
842 doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.014.

843 Pusceddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M., Danovaro, R., 2009. Quantity and bioavailability of
844 sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*
845 375, 41-52

846 Ramieri, E., Barbanti, A., Picone, M., Menchini, G., Bressan, E., Dal Forno, E., 2011. Integrated
847 plan for the sustainable management of the Lagoon of Marano and Grado. *Littoral*
848 <http://dx.doi.org/10.1051/litt/201105008>.

849 Ram, A., Zingde, M.D., 2000. Interstitial water chemistry and nutrients fluxes from tropical
850 intertidal sediment. *Indian J. Geo-Marine Sci.* 29, 310–318.

851 Rasheed, M., Al-Rousan, S., Manasrah, R., Al-Horani, F., 2006. Nutrient fluxes from deep
852 sediment support nutrient budget in the oligotrophic waters of the Gulf of Aqaba. *J.*
853 *Oceanogr.* 62, 83–89.

854 Redfield, A.C., Ketcum, B.A., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms in the
855 composition of seawater. In: Hill, M.N. (Ed.), *The Sea: Ideas and Observations on*
856 *Progress in the Study of the Seas (Vol. 2)*. Interscience, New York, pp. 26–77.

857 Rizzo, W.M., 1990. Nutrient exchange between the water column and the subtidal benthic
858 microalgal community. *Estuaries* 13, 219–226.

859 Riedel, B., Pados, T., Pretterebner, K., Schiemer, L., Steckbauer, A., Haselmair, A., Zuschin,
860 M., Stachowitsch, M., 2014. Effect of hypoxia and anoxia on invertebrate behaviour:
861 ecological perspectives from species to community level, *Biogeosciences* 11, 1491–
862 1518.

863 Roselli, L., Fabbrocini, A., Manzo, C., D'Adamo, R., 2009. Hydrological heterogeneity, nutrient
864 dynamics and water quality of a non-tidal lentic ecosystem (Lesina Lagoon, Italy).
865 *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* 84, 539–552.

866 Saccon, P., Marca, A., Campisi, L., Böttcherd, M.E., Savarinoc, J., Escherd, P., Eisenhauere A.,
867 Erblandc, J., 2013. Multi-isotope approach for the identification and characterisation of
868 nitrate pollution sources in the Marano lagoon (Italy) and parts of its catchment area.
869 *Appl. Geochem.* 34, 75–89.

870 Scoullou, M., Zeri, C., Dassenakis, M., Kaberi, E., 1987. Study of nutrients' behavior under
871 extreme oxidative conditions. B'Hellenic Symposium of Fisheries and Oceanography,
872 Athens, 11–15 May, 1987 (in Greek).

873 Šestanović, S., Peković, J., Matijević, S., Ninčević Gladan, Z., 2016. Effects of fish farming on
874 microbial planktonic communities in the middle Adriatic sea. *Aquac. Res.* 47 (4), 1040–
875 1054.

876 Sfriso, A., Pavoni, B., Marcomini, A., Orio, A.A., 1992. Macroalgae, nutrient cycles, and
877 pollutants in the Lagoon of Venice. *Estuaries* 15, 517–528.

878 Sfriso, A., Marcomini, A., Pavoni, B., 1995. Nutrient distributions in the surface sediment of
879 the central lagoon of Venice. *Sci. Total Environ.* 172 (1), 21–35.

880 Sfriso, A., Marcomini, A., 1997. Macrophyte production in a shallow coastal lagoon. Part I:
881 Coupling with chemico-physical parameters and nutrient concentrations in waters.
882 *Mar. Environ. Res.* 44 (4), 351–375.

883 Sfriso, A., Marcomini, A., 1999. Macrophyte production in a shallow coastal lagoon. Part II:
884 Coupling with sediment, SPM and tissue carbon, nitrogen and phosphorus
885 concentrations. *Mar. Environ. Res.* 47 (3), 285–309.

886 Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand–silt–clay ratios. *J. Sediment. Petrol.* 24,
887 151–158.

- 888 Soetaert, K., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., 1996. Dynamic response of deep-sea
889 sediments to seasonal variations: a model. *Limnol. Oceanogr.* 41, 1651–1668.
- 890 Sundback, K., Miles, A., Eva Goransson, E., 2000. Nitrogen fluxes, denitrification and the role
891 of microphytobenthos in microtidal shallow-water sediments: an annual study. *Mar.*
892 *Ecol.-Prog. Ser.* 200, 59–76.
- 893 Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N., Mucci, A., 1992. The phosphorus cycle in coastal marine
894 sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37 (6), 1129–1145.
- 895 Viel, M., Barbanti, A., Langone, L., Buffoni, G., Paltrinieri, D., Rosso, G., 1991. Nutrient
896 profiles in the pore water of a deltaic lagoon: Methodological considerations and
897 evaluation of benthic fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 33 (4), 361–382.
- 898 Vignudelli, S., Santinelli, C., Murro, E., Nannicini, L., Seritti, A., 2004. Distributions of
899 dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in
900 coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 60, 133–
901 149.
- 902 Waldeback, M., Rydin, E., Markides, K., 1988. Use of accelerated solvent extraction for
903 determination of ecological important phosphorus in lake sediments. *Int. J. Environ.*
904 *Anal. Chem.* 72 (4), 257–266.
- 905 Wildish, D., Lassus, P., Martin, J., Saulnier, A., Bardouil, M., 1999. Effect of the PSP-causing
906 dinoflagellate, *Alexandrium* sp. on the initial feeding response of *Crassostrea gigas*.
907 *Aquat. Living Resour.* 11 (1), 35–43.
- 908 Zhang, L., Wang, L., Yin, K., Lü, Y., Zhang, D., Yang, Y., Huang, X., 2013. Pore water nutrient
909 characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and
910 adjacent waters, China. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 133, 182–192.

911

912 **List of abbreviations.**

Abbreviations	
BPC	Biopolymeric carbon
C _{org}	Organic carbon
C _{tot}	Total carbon
C-CHO	Carbohydrate carbon
C-LIP	Lipid carbon
C-PRT	Protein carbon
DIC	Dissolved inorganic carbon
DIN	Dissolved inorganic nitrogen
DOC	Dissolved organic carbon
H ₂ S	Hydrogen sulphide
N ₂	Nitrogen
N _{tot}	Total nitrogen
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO ₂ ⁻	Nitrite
NO ₃ ⁻	Nitrate
O ₂	Dissolved oxygen
OM	Organic matter
P _{org}	Organic phosphorous
P _{tot}	Total phosphorous
PO ₄ ³⁻	Orthophosphate
S	Salinity
SiO ₄ ⁻	Orthosilicate
SWI	Sediment-water interface
T	Temperature

913

914

915 **Figure captions**

916 Fig. 1. The study area: the Val Noghera fish farm. The investigated sites (VN1 and VN3) in
917 two primary channels and the sluice gates are reported.

918

919 Fig. 2. Season vertical profile in the sediment porewaters of DIC, DOC and H₂S at sites VN1
920 and VN3.

921

922 Fig. 3. Season vertical profile in the sediment porewaters of NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ and SiO₄⁴⁻
923 at sites VN1 and VN3.

924

925 Fig. 4. Daily variations of DIC and DOC in mM, H₂S and dissolved O₂ in μM in the benthic
926 chamber at sites VN1 and VN3 in different seasons. Note that DIC and H₂S concentrations
927 are reported using different scales between the two sites.

928

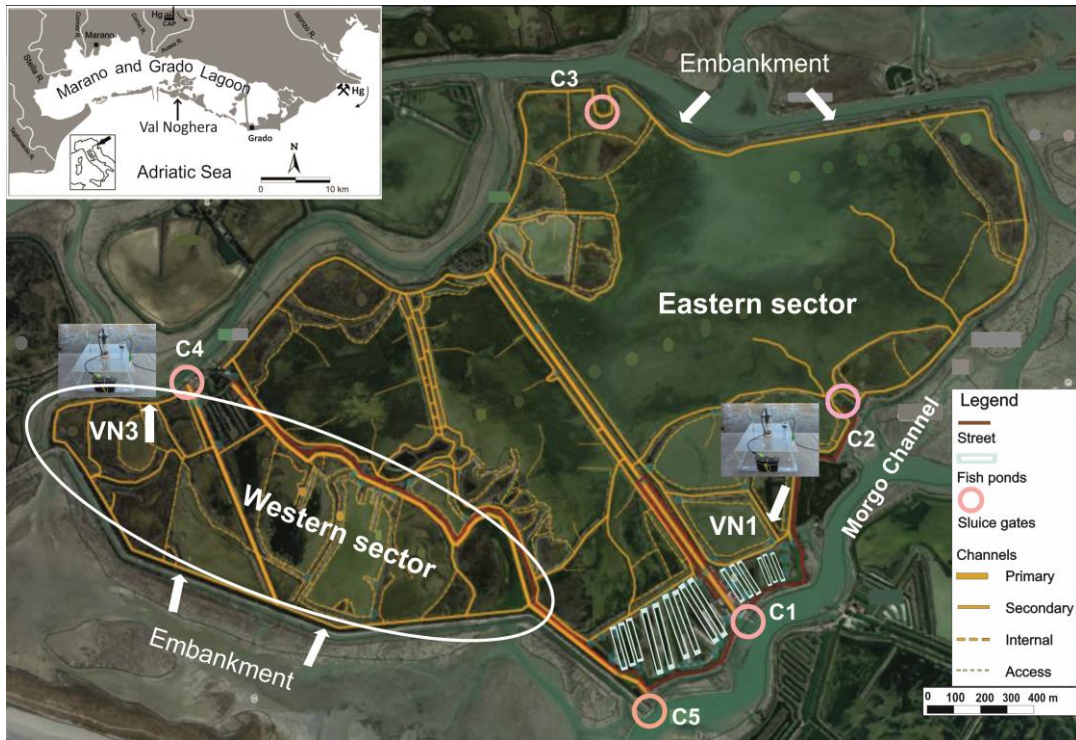
929 Fig. 5. Daily variations of NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ and SiO₄⁴⁻ in the benthic chamber at sites
930 VN1 and VN3 in different seasons.

931

932

933

934

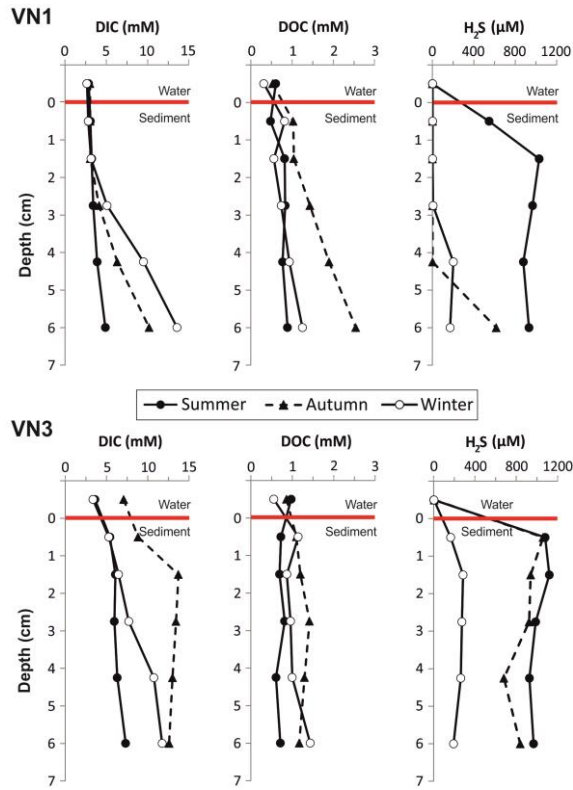


935

936 Fig. 1

937

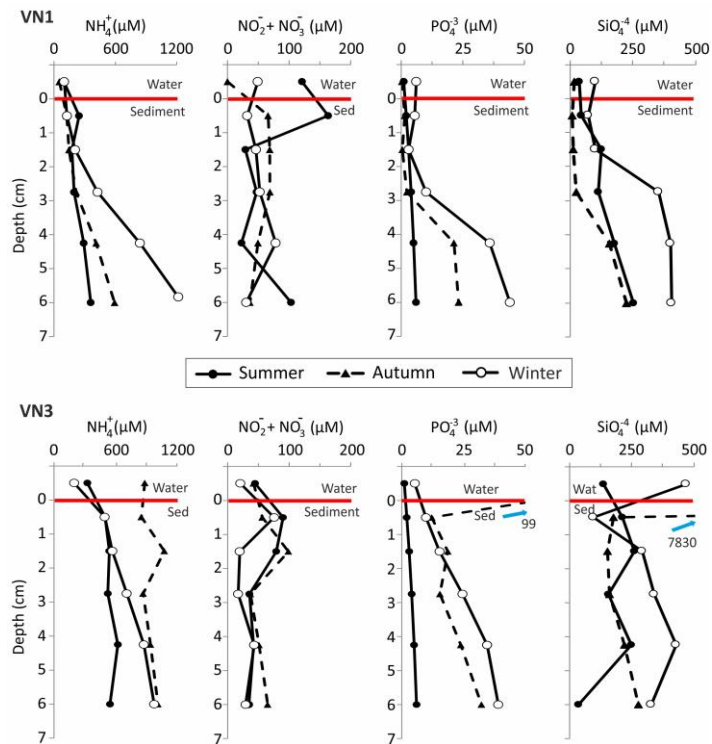
938



939

940 Fig. 2

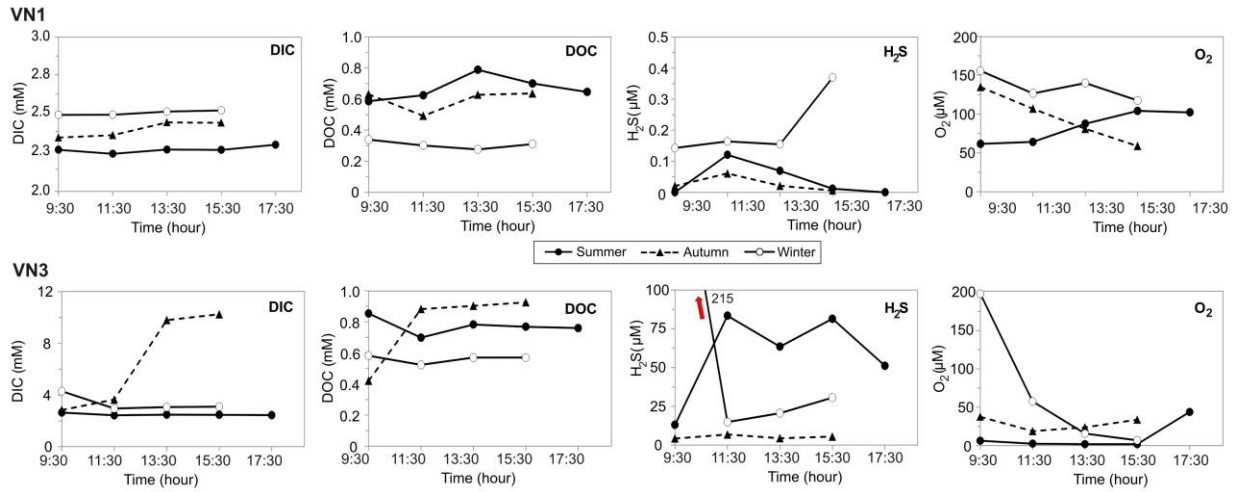
941



942

943 Fig. 3

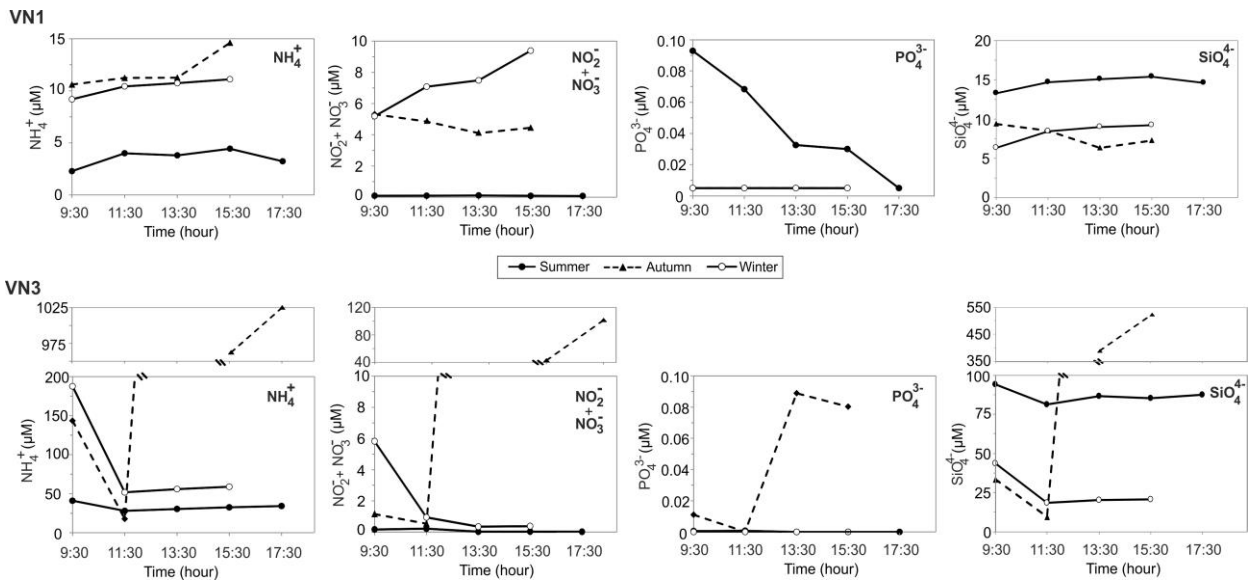
944



945

946 Fig. 4

947



948

949 Fig. 5

950

951 **Table captions**

952 Table 1 Redox potential, total and organic carbon (C_{tot} , C_{org}) and phosphorous (P_{tot} , P_{org}),
953 total nitrogen (N_{tot}) and sulphur (S_{tot}) and C_{org}/N_{tot} and C_{org}/P_{tot} molar ratio in the sediments
954 of the two investigated sites. C_{tot} , C_{org} and N_{tot} values were determined in two replicates for
955 each sample. P and S were analysed on a single replicate. Data of S_{tot} from VN3 are missing
956 as the last level of VN1 in the winter season, therefore they are identified with n.d. (not
957 determined).

958

959 Table 2 Diffusive fluxes at sites VN1 and VN3.

960

961 Table 3 In situ benthic fluxes at sites VN1 and VN3.

962

963

964

965

Site	Season	Level (cm)	Eh (mV)	C _{tot} (%)	C _{org} (%)	N _{tot} (%)	C _{org} /N _{tot}	P _{tot} (%)	P _{org} (%)	C _{org} /P _{org}	S _{tot} (%)
VN1	Summer	0-1	-417	6.16	2.09	0.25	9.75	0.034	0.017	321	0.93
		1-2	-424	5.87	2.07	0.23	10.5	0.040	0.021	252	1.10
		2-3.5	-427	5.65	1.85	0.21	10.5	0.037	0.017	278	1.05
		3.5-5	-436	5.68	2.34	0.30	9.10	0.043	0.024	256	1.08
		5-7	-439	5.59	2.57	0.31	9.83	0.028	0.012	556	0.97
	Autumn	0-1	87	6.01	1.98	0.21	11.0	0.031	0.017	301	0.82
		1-2	-35	5.86	2.11	0.22	11.4	0.036	0.022	251	1.17
		2-3.5	-360	5.91	2.02	0.20	11.8	0.039	0.024	213	1.74
		3.5-5	-370	6.14	1.73	0.16	12.6	0.030	0.017	260	1.04
		5-7	-438	6.58	1.55	0.14	12.9	0.028	0.015	262	1.03
	Winter	0-1	-259	5.74	2.73	0.25	12.7	0.036	0.024	299	1.03
		1-2	-428	5.44	2.57	0.30	10.0	0.039	0.027	250	1.25
		2-3.5	-448	5.43	2.61	0.29	10.7	0.044	0.031	218	1.26
		3.5-5	-434	5.52	2.46	0.27	10.8	0.042	0.029	219	1.27
		5-7	-435	5.44	2.58	0.29	10.5	0.042	0.029	226	n.d.*
VN3	Summer	0-1	-401	7.42	3.99	0.51	9.22	0.054	0.035	291	1.49
		1-2	-387	6.66	2.08	0.39	6.30	0.044	0.027	198	1.50
		2-3.5	-367	6.00	1.85	0.25	8.79	0.036	0.021	229	1.53
		3.5-5	-372	5.83	1.95	0.19	11.9	0.032	0.017	288	1.55
		5-7	-383	5.77	3.14	0.18	20.4	0.032	0.017	480	1.53
	Autumn	0-1	-398	6.11	2.95	0.33	10.6	0.039	0.026	299	1.89
		1-2	-401	6.01	2.90	0.30	11.3	0.039	0.026	292	1.99
		2-3.5	-402	5.83	2.66	0.29	10.9	0.037	0.025	279	1.19
		3.5-5	-403	5.51	2.43	0.25	11.6	0.039	0.027	236	1.88
		5-7	-405	5.56	2.40	0.24	11.9	0.035	0.023	265	1.92
	Winter	0-1	-419	7.27	4.31	0.55	9.13	0.053	0.040	276	n.d.*
		1-2	-422	6.77	3.42	0.46	8.77	0.051	0.039	229	n.d.*
		2-3.5	-425	6.62	3.60	0.42	10.0	0.047	0.034	271	n.d.*
		3.5-5	-426	6.71	4.38	0.50	10.2	0.047	0.037	309	n.d.*
		5-7	-425	6.02	3.44	0.40	10.2	0.044	0.033	266	n.d.*

968 n.d.* = not determined

970 Table 2

Site	Season	DIC	DOC	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ⁴⁻	H ₂ S
		Diffusive fluxes (mmol m ⁻² d ⁻¹)								
VN1	Summer	1.12	-0.15	1.35	0.019	0.36	0.38	0.024	0.05	28.56
	Autumn	0.10	0.53	0.61	0.011	0.52	0.52	0.003	-0.04	0.011
	Winter	0.83	0.54	0.22	-0.003	-0.14	-0.14	-0.002	-0.11	-0.001
VN3	Summer	10.22	-0.30	1.62	0.003	0.42	0.42	0.024	0.37	55.5
	Autumn	8.84	0.26	-0.28	0.016	0.10	0.12	-0.229	-34.9	49.6
	Winter	11.37	0.75	2.96	0.000	0.53	0.53	0.014	-1.99	1.14

971

972 Table 3

Benthic fluxes					
Site	Parameters		Photoperiod		
			Summer	Autumn	Winter
VN1	O ₂	mmol m ² d ⁻¹	20	-26	-5
	DIC	mmol m ² d ⁻²	31	45	16
	DOC	mmol m ² d ⁻²	11	79	5
	H ₂ S	μmol m ² d ⁻²	-63	-30	117
	N-NH ₄ ⁺	μmol m ² d ⁻²	-400	1,840	390
	N-NO ₂ ⁻	μmol m ² d ⁻²	-9	-66	8
	N-NO ₃ ⁻	μmol m ² d ⁻²	0	-153	1,300
	N-(NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻)	μmol m ² d ⁻²	-9	-219	1,310
	P-PO ₄ ³⁻	μmol m ² d ⁻²	-33	0	0
	SiO ₄ ⁴⁻	μmol m ² d ⁻²	-40	-683	462
VN3	O ₂	mmol m ² d ⁻¹	11	4	-15
	DIC	mmol m ² d ⁻²	8	3,450	81
	DOC	mmol m ² d ⁻²	33	23	28
	H ₂ S	μmol m ² d ⁻²	-17,070	-713	9,260
	N-NH ₄ ⁺	μmol m ² d ⁻²	3,250	528,320	4,190
	N-NO ₂ ⁻	μmol m ² d ⁻²	-104	2,080	78
	N-NO ₃ ⁻	μmol m ² d ⁻²	0	50,830	-404
	N-(NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻)	μmol m ² d ⁻²	-104	52,920	-327
	P-PO ₄ ³⁻	μmol m ² d ⁻²	-104	10,480	0
	SiO ₄ ⁴⁻	μmol m ² d ⁻²	3,252	265,786	1,240

973

974

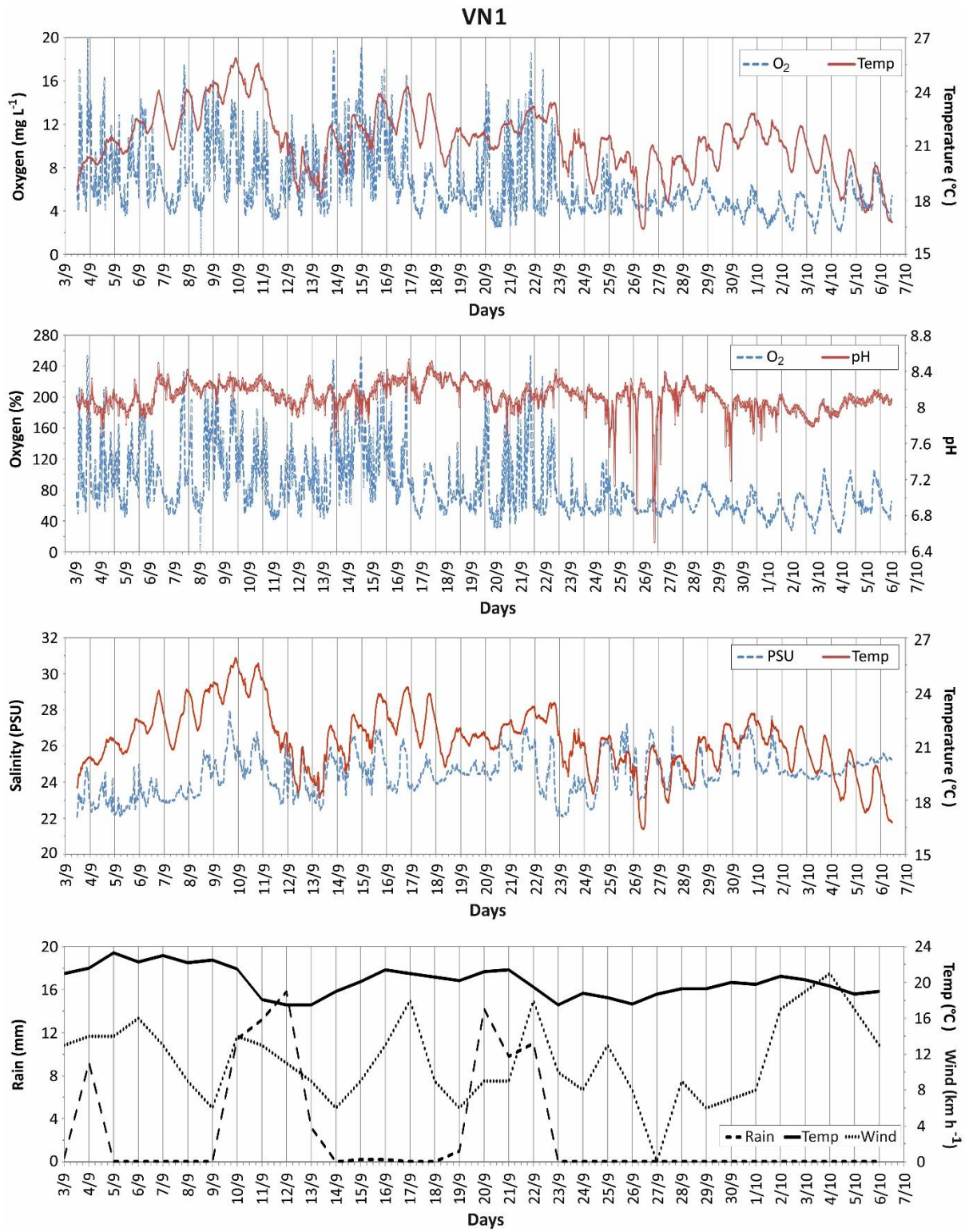
975 **Supplementary material captions**

976 Fig. S1. Water chemical parameters registered by the multiparameter probe deployed at site
977 VN1 in the first three graphics. The last graph reports data obtained from OSMER ARPA web
978 site (the weather forecasts Department of the Environmental Protection Regional Agency,
979 <http://www.osmer.fvg.it>).

980 Fig. S2. Water chemical parameters registered by the multiparameter probe deployed at site
981 VN3 in the first three graphics. The last graph reports data obtained from OSMER ARPA web
982 site (the weather forecasts Department of the Environmental Protection Regional Agency,
983 <http://www.osmer.fvg.it>).

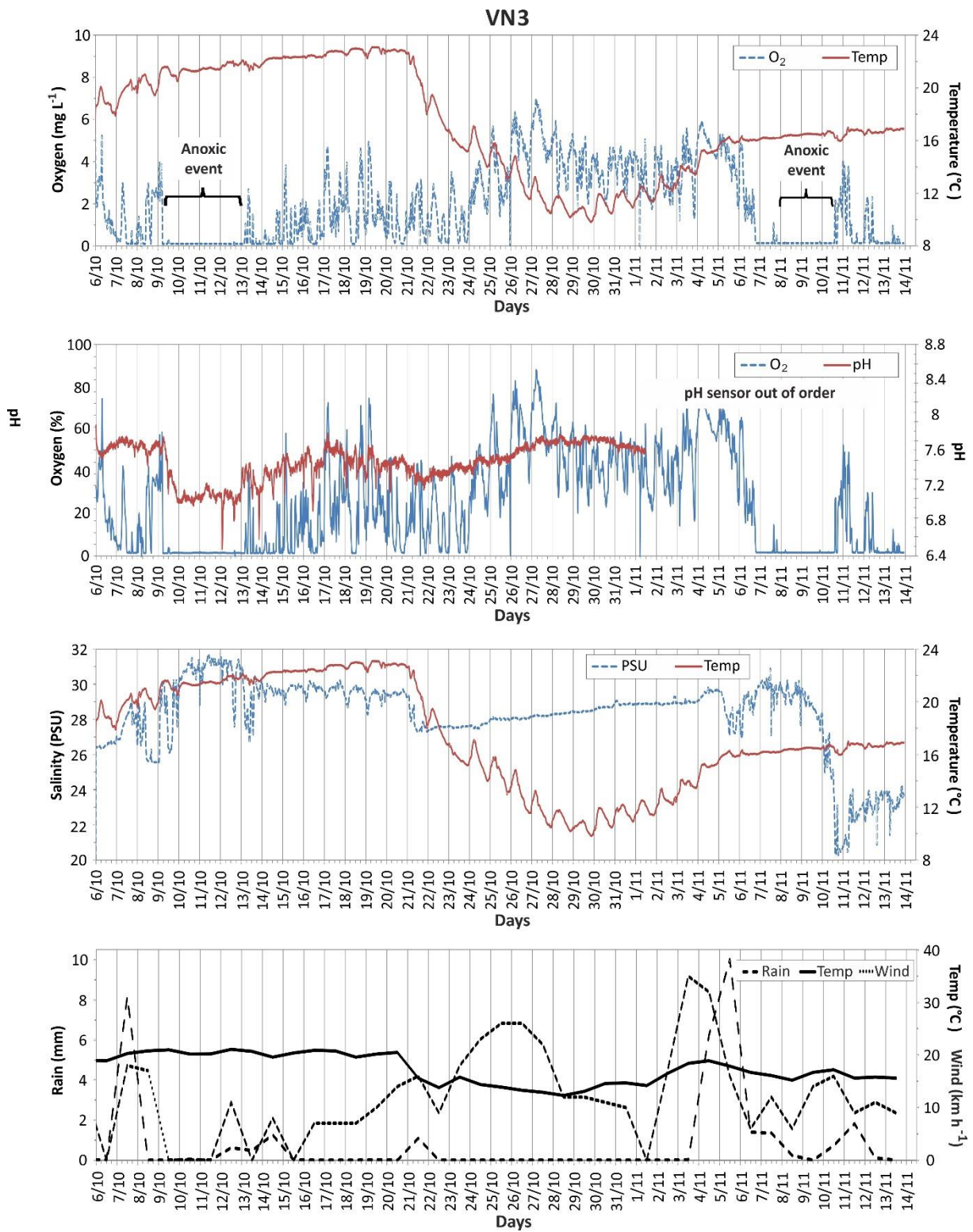
984 Fig. S3. Depth profiles of C-CHO_{H₂O} (water-soluble carbohydrates), C-CHO_{EDTA} (EDTA
985 extractable carbohydrates), C-LIP (lipids), C-PRT (proteins) and BPC (biopolymeric carbon) in
986 the experimental sites VN1 and VN3.

987



988

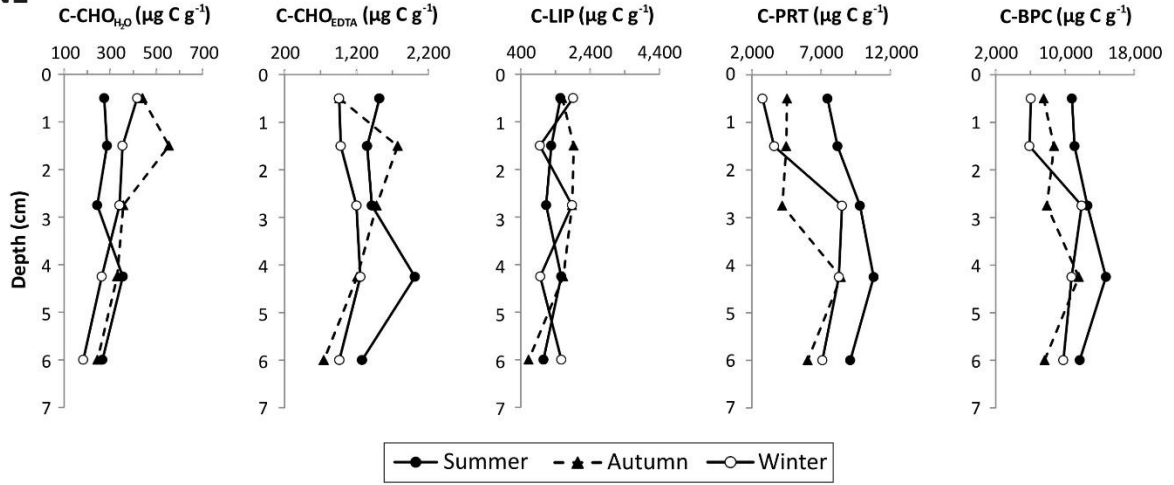
989 Fig. S1



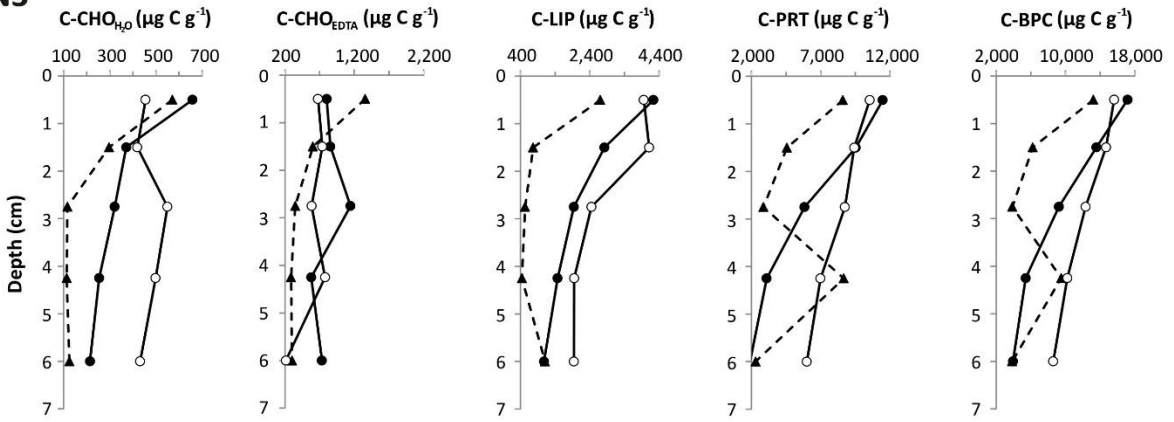
990

991 Fig. S2

VN1



VN3



992

993 Fig. S3

4.5 Il mercurio e i nutrienti in colonna d'acqua e input e output attraverso le chiaviche

A seguito degli esperimenti all'interfaccia acqua-sedimento realizzati con la camera bentica *in situ*, negli stessi siti investigati (VN1 e VN3) sono stati fatti dei campionamenti lungo la colonna d'acqua, dalla superficie al fondo di ciascun canale, con l'obiettivo di valutare la distribuzione delle specie mercurifere e dei nutrienti (Figura 19). I campionamenti sono stati eseguiti stagionalmente: luglio 2016 (estate), novembre 2016 (autunno) e febbraio 2017 (inverno).

In aggiunta sono stati anche valutati gli input di provenienza lagunare e gli output vallivi degli stessi elementi scegliendo due chiaviche presso le quali campionare l'acqua in entrata e in uscita (Figura 19). Anche in questo caso sono state portate a termine tre campagne: giugno 2016, novembre 2016 e ottobre 2017.



Figura 19. Campionamenti della colonna d'acqua nei siti VN1 e VN3 (prima foto a sinistra) e presso le chiaviche di carico (C1) e scarico (C2) (la seconda e terza foto a destra).

Le chiaviche scelte per questo studio sono quelle impiegate per il ricambio idrico del settore orientale della valle (Figura 2). La scelta è dipesa dal fatto che queste sono le uniche vie di comunicazione tra la valle e la laguna ad essere effettivamente operative e giornalmente utilizzate nella gestione valliva. Presso la chiavica C1 è stata campionata l'acqua in ingresso (input), la cui apertura e chiusura viene operata direttamente dal gestore della valle durante la fase di marea crescente, ovvero quando il livello idrico lagunare è maggiore di quello vallivo. Alla chiavica C2 è stata campionata l'acqua in uscita dalla valle attraverso, come precedentemente introdotto, una porta vinciana che si apre e chiude autonomamente in base al ciclo di marea. Durante la fase di marea calante, l'abbassamento del livello dell'acqua lagunare consente l'apertura della chiavica permettendo così all'acqua valliva, che presenta un livello idrico superiore, di uscire.

- Operazioni in campo

I campionamenti in colonna d'acqua nei canali sono stati eseguiti su tre quote: superficie, intermedio fondo. A livello delle chiaviche sono stati effettuati due/tre prelievi durante la fase di marea crescente presso la chiavica C1 (acqua che entra in valle) e due/tre prelievi durante la fase di marea calante alla chiavica C2 (acqua in uscita dalla valle).

I campioni d'acqua sono stati raccolti utilizzando una bottiglia Van Dorn (capacità di 2L), che ha permesso di eseguire un campionamento orizzontale. Ad ogni campionamento sono stati misurati i principali parametri chimico-fisici (temperatura, pH, Eh, conducibilità, salinità e ossigeno disciolto) (Figura 20). Ciascun campione è stato poi suddiviso in quattro aliquote: una per la determinazione del Hg totale disciolto (DHg, 100 mL), una per il Hg legato al particolato in sospensione (PHg, 2 litri), una terza per il MeHg disciolto (DMeHg, 100 mL) e un'ultima per l'analisi dei nutrienti (N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} e SiO_4^{4-} , 20 mL). Tutte le aliquote sono state trattate e conservate con le stesse metodiche viste nel precedente paragrafo (paragrafo 4.4).

Il PHg è stato campionato solo alle chiaviche mentre il DMeHg è stato determinato solo nei campioni relativi alla colonna d'acqua nei siti studio VN1 e VN3.



Figura 20. Campionamento dell'acqua, misurazione dei parametri chimico-fisici e divisione in aliquote.

- Metodologie analitiche

Le procedure riguardanti il trattamento, la conservazione e le successive determinazioni analitiche del DHg, del DMeHg e dei nutrienti sono state precedentemente riportate nei paragrafi 4.3 e 4.4.

Di seguito è stata invece fornita una dettagliata descrizione in merito alla fase di preparazione e analisi del PHg.

Filtrazione del particolato in sospensione.

I campioni d'acqua a volume noto sono stati filtrati con un sistema di pompe a vuoto spinto su filtro Millipore HA (0.45 μm) per raccogliere il materiale particolato. Terminata la filtrazione, i filtri

sono stati lasciati ad asciugare all'aria e successivamente inseriti nei deumidificatori per 48 ore prima di essere pesati su microbilancia (precisione 10^{-6} g) e solubilizzati con una miscela di acidi forti (Loring e Rantala, 1992) in un sistema chiuso a microonde (Milestone, MLS 1200).

In dettaglio, i filtri sono stati introdotti all'interno di contenitori in PTFE (Teflon bomb) e sono stati aggiunti 4 mL di acqua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) e 1 mL di acqua Milli-Q secondo quanto riportato dal Metodo EPA 3051 (2007) e successive modifiche. I contenitori, chiusi ermeticamente, sono stati posti nel microonde e sottoposti ad un ciclo di riscaldamento predefinito (Multiwave PRO, Anton Paar). Le soluzioni ottenute sono state trasferite in matracci tarati, portate a volume noto ($V = 50$ mL) con Milli-Q e trasferite in contenitori pretrattati in PE fino al momento delle analisi in CV-AFS (Analytic Jena, Mercur).

- Risultati e discussione

Profili verticali della colonna d'acqua nei siti VN1 e VN3

Allo scopo di avere un quadro esaustivo delle condizioni ambientali che potrebbero influenzare le caratteristiche della colonna d'acqua, sono state prese in considerazione alcune variabili meteorologiche (precipitazioni e vento) relative alla settimana antecedente la campagna di campionamento (Sito OSMER, ARPA FVG). È emerso che alcuni episodi di precipitazione autunnale ed invernale potrebbero aver sensibilmente influenzato, in termini di caratteristiche chimico-fisiche della colonna d'acqua, i risultati ottenuti.

Sulla base delle concentrazioni di ossigeno disciolto, le acque possono essere classificate in: anossiche ($\text{O}_2 < 1 \text{ mg L}^{-1}$), in ipossia spinta ($\text{O}_2 1-2 \text{ mg L}^{-1}$), in ipossia moderata ($\text{O}_2 2-5 \text{ mg L}^{-1}$) o in buono stato di ossigenazione ($\text{O}_2 > 5 \text{ mg L}^{-1}$). Il sito VN1 è caratterizzato da un'ipossia moderata (estate e inverno), mentre in autunno è in buono stato di ossigenazione (Tabella 1), con valori più elevati in superficie, laddove in profondità prevalgono caratteristiche sensibilmente più saline.

VN3 si trova in uno stato di ipossia moderata in estate e in condizioni ossiche in autunno e in inverno, con concentrazioni crescenti verso la superficie (Tabella 2). Sempre in queste due stagioni sono stati misurati i più bassi valori di salinità, probabilmente legati agli episodi di partecipazione occorsi nei gironi precedenti al campionamento.

Tabella 1. Parametri chimico-fisici stagionali della colonna d'acqua misurati al sito VN1.

Sito	Estate 2016							
	Profondità	T	pH	Eh	Conducibilità	Salinità	O ₂	
	metri	°C		mV	mS cm ⁻¹		mg L ⁻¹	%
VN1	Superficie	26.0	8.27	92.4	50.0	32.2	3.87	48.1
	Centro	25.4	8.30	91.4	49.5	32.4	3.75	46.2
	Fondo	24.9	8.29	89.5	49.4	34.4	3.82	46.8
	Autunno 2016							
	Superficie	14.3	8.13	55	27.5	16.9	8.31	80.8
	Centro	14.8	8.04	64	27.7	17.0	6.38	62.8
	Fondo	14.9	7.97	46	27.7	17.0	5.48	54.4
	Inverno 2017							
	Superficie	13.9	8.15	85	19.5	13.7	5.04	48.9
	Centro	13.8	8.22	92	19.6	13.7	4.01	38.7
	Fondo	14.0	8.20	101	20.2	13.4	3.98	38.2

Tabella 2. Parametri chimico-fisici stagionali della colonna d'acqua misurati al sito VN3.

Sito	Estate 2016							
	Profondità	T	pH	Eh	Conducibilità	Salinità	O ₂	
	metri	°C		mV	mS cm ⁻¹		mg L ⁻¹	%
VN3	Superficie	26.2	8.25	144	54.2	35.2	3.85	48.3
	Centro	26.3	8.29	144	55.3	35.8	3.54	44.7
	Fondo	26.2	8.18	151	55.2	35.9	3.36	41.9
	Autunno 2016							
	Superficie	14.5	7.92	63	24.7	14.9	7.80	75.70
	Centro	17.0	7.65	50	27.5	16.9	11.6	122.10
	Fondo	17.7	7.43	18	27.3	16.9	6.59	71.40
	Inverno 2017							
	Superficie	17.3	7.97	63	20.3	17.9	4.95	51.6
	Centro	18.3	8.13	61	24.9	18.6	6.40	67.9
	Fondo	18.6	8.03	67	25.7	19.2	5.91	62.7

I valori più elevati di DHg (Tabella 3), sono stati riscontrati nella stagione estiva in entrambi i siti, sensibilmente maggiori al sito VN1 (escludendo un massimo invernale di 98.4 ng L⁻¹). In colonna d'acqua non emergono particolari gradienti di concentrazione, ma sia il DHg che il DMeHg sono più elevati in superficie in entrambi i siti, più precisamente nel livello centrale dei canali in estate e in superficie in autunno. Nella stagione invernale, invece, sia il DHg che il DMeHg sono piuttosto costanti lungo la colonna d'acqua in entrambi i siti, eccezion fatta per VN1, dove il DHg raggiunge in superficie la concentrazione massima di 98.4 ng L⁻¹.

Tabella 3. Profili verticali stagionali della colonna d'acqua in termini di Hg e MeHg nei siti studio VN1 e VN3.

Sito	Livello del canale	Estate		Autunno		Inverno	
		DHg	DMeHg	DHg	DMeHg	DHg	DMeHg
		ng L ⁻¹					
VN1	Superficie	21.9	1.29	31.5	0.62	98.4	0.61
	Centro	42.4	1.53	11.2	0.39	5.71	0.73
	Fondo	28.6	1.38	21.0	0.58	4.24	0.93
VN3	Superficie	8.25	1.52	10.7	1.49	3.56	0.06
	Centro	13.2	2.10	7.41	1.02	5.45	0.02
	Fondo	5.83	1.77	8.98	0.92	3.53	0.02

Se confrontiamo i risultati ottenuti da questi campionamenti stagionali della colonna d'acqua a VN1 e VN3 con i dati relativi agli esperimenti condotti *in situ* con la camera bentica negli stessi siti (Petranich et al., *in press*), si osservano risultati estremamente diversi (Tabella 6).

Al sito VN1, sia il DHg che il DMeHg sono risultati più elevati nelle acque di fondo relative al campionamento verticale della colonna d'acqua, anche se non si discostano poi così tanto da quelli trovati nella camera bentica che, solo nella stagione invernale, mostrano invece le maggiori concentrazioni di DHg (fino a 179 ng L⁻¹ nel primo prelievo, Petranich et al., *in press*). Al contrario, al sito VN3, in tutte le stagioni, le specie mercurifere sono risultate di gran lunga superiori nella camera bentica, con valori quasi cento volte maggiori rispetto a quelli della colonna d'acqua, specialmente in termini di DMeHg (Tabella 6).

Per quanto riguarda i nutrienti (N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻ e SiO₄⁴⁻) in colonna d'acqua, sono state riscontrate situazioni molto diverse sia confrontando tra loro i due siti sia stagionalmente che all'interno dello stesso sito (Tabelle 4 e 5).

Il sito VN1 è risultato piuttosto omogeneo in termini di forme azotate e fosfato nella stagione estiva, mentre si evidenzia un marcato aumento dei silicati dal fondo (10.4 μM) alla superficie (161 μM). Anche nella stagione invernale non si evidenziano trend particolari, anche se in questo caso è il N-NO₃⁻ a mostrare un aumento verso la superficie (da 1.13 a 52.9 μM). Nella campagna autunnale, invece, un sensibile andamento inverso è stato osservato per tutti i nutrienti (Tabella 4).

Escludendo dalle discussioni i valori quasi irrilevanti dei nitriti (N-NO₂⁻), le altre due forme azotate non presentano differenze significative tra estate e autunno, mostrando un certo equilibrio tra forma ossidata e ridotta (Tabella 4). Nella stagione invernale, invece, i valori più elevati di N-NO₃⁻ e i più bassi di N-NH₄⁺ potrebbero indicare un incremento dei processi di nitrificazione rispetto a quelli di denitrificazione. Inoltre, la buona ossigenazione (4-5 mg L⁻¹) favorisce certamente la presenza di specie ossidate a scapito di quelle ridotte. Le concentrazioni più elevate di Si-SiO₄⁴⁻, invece, che raggiungono in superficie i 75 μM nella stagione estiva, potrebbero essere attribuite ai processi di dissoluzione di gusci ed esoscheletri silicei di diatomee e molluschi che avvengono

prevalentemente nei sedimenti ipossici/anossici (Belias et al., 2007); ipotesi peraltro supportata anche dallo stato di ipossia moderata misurata in queste acque.

Tabella 4. Profili verticali stagionali della colonna d'acqua in termini nutrienti in VN1.

Sito	Livello del canale	N-NO ₃ ⁻ (μM)	N-NO ₂ ⁻ (μM)	N-NH ₄ ⁺ (μM)	P-PO ₄ ³⁻ (μM)	SiO ₄ ⁴⁻ (μM)	
Estate 2016							
VN1	Superficie	4.67	0.23	4.38	< LOD	48.9	
	Centro	4.07	0.24	4.57	< LOD	47.9	
	Fondo	4.06	0.27	4.03	< LOD	3.17	
	Autunno 2016						
	Superficie	5.95	0.49	8.99	< LOD	5.43	
	Centro	6.08	0.44	8.04	< LOD	8.24	
	Fondo	7.33	0.66	11.1	0.05	14.6	
	Inverno 2017						
	Superficie	43.1	0.30	0.70	0.15	1.09	
Centro	52.9	0.28	0.65	0.16	1.64		
Fondo	1.13	0.14	0.65	0.05	1.17		

Al sito VN3 un sensibile gradiente di concentrazione crescente dal fondo alla superficie è stato riscontrato per tutti i nutrienti, in maniera più marcata per il N-NO₃⁻. Questo andamento potrebbe essere attribuito allo stesso trend dell'O₂ disciolto che, favorendo l'ossidazione di alcune specie ridotte all'interfaccia acqua-sedimento, potrebbe aver prodotto un flusso di specie ossidate verso la superficie. Questa situazione è risultata molto evidente nella stagione invernale, dove alle maggiori concentrazioni di N-NO₃⁻ e alle minori concentrazioni di N-NH₄⁺ corrispondono i valori più elevati di O₂ (Tabella 5). Lo stesso discorso vale per le altre stagioni che, seppur con concentrazioni inferiori rispetto a quelle invernali, mostrano la stessa tendenza.

Tabella 5. Profili verticali stagionali della colonna d'acqua in termini nutrienti in VN3.

Sito	Livello del canale	N-NO ₃ ⁻ (μM)	N-NO ₂ ⁻ (μM)	N-NH ₄ ⁺ (μM)	P-PO ₄ ⁻³ (μM)	SiO ₄ ⁴⁻ (μM)	
Estate 2016							
VN3	Superficie	11.8	0.42	2.19	< LOD	3.86	
	Centro	12.0	0.50	3.09	< LOD	5.55	
	Fondo	5.80	0.43	8.51	< LOD	5.32	
	Autunno 2016						
	Superficie	8.46	0.76	13.7	0.11	8.71	
	Centro	5.13	0.31	5.40	< LOD	6.13	
	Fondo	4.17	0.30	2.76	0.02	8.32	
	Inverno 2017						
	Superficie	40.1	0.19	1.16	0.17	n.d.	
Centro	24.5	0.14	1.05	0.09	0.63		
Fondo	2.09	0.21	0.85	0.09	n.d.		

Un altro importante aspetto da considerare è il calcolo del rapporto molare N:P, utilizzato per valutare i fattori limitanti nella produzione primaria (Conley, 2000). Un N:P > 16, valore ottimale stimato per la crescita del fitoplancton (Redfield et al., 1963), suggerisce che l'ambiente si trova in P-limitazione. Nel caso dei siti studio anche in conseguenza del fatto che il P-PO₄³⁻ è risultato sempre minore o con valori prossimi al LOD, il sistema è risultato fortemente in P-limitazione (Petranich et al., *revised version submitted*).

Considerando il pool di N inorganico, la specie prevalente in VN1 è rappresentata dall'N-NH₄⁺ (Tabella 4) (47-58%, in estate e autunno rispettivamente). Al contrario, in VN3 prevale il N-NO₃⁻, che varia stagionalmente da un 37% (autunno) ad un 82% (estate). La forma N-NO₂⁻ rappresenta soltanto il 3% in entrambi i siti.

I valori di N-NH₄⁺ riscontrati in entrambi i siti sono tipici di ambienti confinati dal punto di vista morfologico, come già osservato in altri corpi idrici fortemente modificati, e superiori ai valori medi osservati per l'intera Laguna (3.98±3.43 μM; Acquavita et al., 2015). La seconda forma prevalente è invece rappresentata dall'N-NO₃⁻, i cui valori sono mediamente bassi (4.06-12.0 μM) e di uno o due ordini di grandezza inferiori a quelli registrati nei settori della Laguna soggetti agli input di N dal bacino scolante (fino a 368 μM). Le variazioni dei silicati (es. in estate a VN1) possono invece essere attribuite ai fenomeni di rimineralizzazione che avvengono all'interfaccia acqua-sedimento, dove frustoli di diatomee, gusci ed esoscheletri di molluschi ricchi di silice e carbonati accumulati al fondo possono venir degradati e rilasciare in colonna d'acqua una gran quantità di SiO₄⁴⁻.

Come per il mercurio, anche per i nutrienti è stato fatto un confronto tra i dati relativi al profilo verticale della colonna d'acqua con i risultati prodotti dagli esperimenti eseguiti con la camera benthica negli stessi siti (Petranich et al., *revised version submitted*) (Tabella 6).

Tabella 6. Confronto tra i risultati ottenuti a seguito degli esperimenti con la camera bentica (Petranich et al., *revised version submitted*) e quelli derivanti dal campionamento della colonna d'acqua nei due siti studio.

Sito	Stagione	Prelievo	DHg (ng L ⁻¹)	DMeHg (ng L ⁻¹)	N-NO ₃ (μM)	N-NO ₂ ⁻ (μM)	N-NH ₄ ⁺ (μM)	P-PO ₄ ⁻³ (μM)	SiO ₄ ⁴⁻ (μM)
VN1	Estate	Bentica	11.9-24.4	0.80-1.16	< LOD	0.07-0.10	2.28-4.43	< LOD-0.09	13.3-15.4
		Fondo	28.6	1.38	4.06	0.27	4.0	< LOD	3.17
	Autunno	Bentica	5.35-14.2	0.10-0.18	3.67-4.73	0.43-0.60	10.6-14.6	< LOD	6.26-9.38
		Fondo	21.0	0.58	7.33	0.66	11.09	0.1	14.6
	Inverno	Bentica	109-179	0.33-0.56	4.59-8.65	0.60-0.74	9.18-11.1	< LOD	6.28-9.22
		Fondo	4.24	0.93	1.13	0.14	0.65	0.05	1.17
VN3	Estate	Bentica	47.2-51.9	17.4-32.1	< LOD	0.02-0.22	28.0-41.0	< LOD-0.20	81.2-93.9
		Fondo	5.83	1.77	5.8	0.43	8.5	< LOD	5.32
	Autunno	Bentica	308-757	1.39-16.3	<LOD-98	0.02-4.0	17.7-1027	0.04-22.2	9.61-517
		Fondo	8.98	0.92	4.17	0.30	2.76	0.02	8.32
	Inverno	Bentica	83.2-247	8.86-39.2	<LOD-0.70	0.25-5.82	51.8-188	< LOD	18.5-43.5
		Fondo	3.53	0.02	2.09	0.21	0.85	0.09	n.d.

Le concentrazioni dei nutrienti analizzate nella camera bentica sono risultati di gran lunga maggiori, specialmente nel sito VN3, dove sia le specie mercurifere che l'ammonio sono anche di due ordini di grandezza superiori nelle stagioni più fredde (Tabella 6). Questa situazione potrebbe trovare risposta nelle diverse condizioni ambientali trovate in valle durante i campionamenti verticali dei canali (2016-2017); meno critiche dal punto di vista dei parametri chimico-fisici delle acque e dello stato trofico del sistema rispetto al biennio precedente (2015-2016) nel quale sono stati portati a termine gli esperimenti all'interfaccia acqua-sedimento. Basti solo osservare, ad esempio, i dati relativi alla concentrazione di O₂ disciolto che, nell'ultimo anno, non scendendo mai al sotto dei 3 mg L⁻¹ hanno permesso di classificare le acque come ossigenate (O₂ > 5 mg L⁻¹) e moderatamente ipossiche (2 < O₂ < 5 mg L⁻¹). Persino in VN3, considerato come sito estremante anossico e riducente (O₂ < 1 mg L⁻¹) in camera bentica, è stato registrato un massimo di 6.59 mg L⁻¹ al fondo nella campagna autunnale (Tabella 2).

Questa situazione dimostra come le caratteristiche delle acque di valle possano variare da una stagione all'altra come anche di anno in anno, influenzando lo stato trofico del sistema e la concentrazione e, di conseguenza la biodisponibilità, del mercurio. Le trasformazioni del mercurio, infatti, possono essere guidate e/o influenzate proprio da questi cambiamenti, in grado di favorire la presenza di una forma chimica, ad esempio quella organica (MeHg), piuttosto che un'altra.

Input e output di mercurio attraverso le chiaviche

Per quanto riguarda i risultati relativi agli input lagunari e agli output vallivi, confrontando le misure dei principali parametri chimico-fisici dell'acqua eseguite ad ogni prelievo nelle tre campagne di campionamento, non sono emerse rilevanze significative, anche se qualche differenza è stata riscontrata osservando i dati relativi alla conducibilità e all'ossigeno disciolto (Tabella 7). Da queste misure risulta che l'acqua in ingresso dalla chiavica C1 è più salina e sensibilmente più ossigenata di quella in uscita dalla chiavica C2. Tale discrepanza potrebbe essere attribuita da una parte all'influenza marina in laguna, responsabile dell'aumento dei valori della salinità, e dall'altra, le maggiori concentrazioni di ossigeno potrebbero essere imputabili alla movimentazione in termini di circolazione delle correnti e rimescolamento che caratterizza l'acqua lagunare.

Tabella 7. Parametri chimico-fisici dell'acqua presso le chiaviche C1 e C2.

Campagna	Sito	Prelievo	Ora	pH	Eh (mV)	T (°C)	Cond (g L ⁻¹)	O ₂ (mg L ⁻¹)	O ₂ (%)
GIUGNO 2016	Input (C1)	T ₀	16:40	7.92	70	27.4	29.0	7.88	100
		T ₁	17:20	7.87	56	27.2	29.4	8.20	104
		T ₂	18:00	7.80	58	27.8	29.4	8.25	108
	Output (C2)	T ₀	10:00	8.10	95	25.3	24.5	7.22	88.1
		T ₁	11:00	8.0	87	25.7	24.5	7.03	87.0
		T ₂	12:00	7.88	62	26.4	24.3	7.09	89.3
NOVEMBRE 2016	Input (C1)	T ₀	11:00	8.21	70	15.7	31.3	8.90	89.1
		T ₁	12:50	8.05	70	15.2	30.8	9.29	92.0
	Output (C2)	T ₀	15:15	7.27	49	14.6	27.5	7.87	77.0
		T ₁	16:05	7.40	65	14.5	27.6	8.53	73.1
OTTOBRE 2017	Input (C1)	T ₀	08:50	8.38	170	13.0	31.5	8.94	84.2
		T ₁	10:00	8.35	193	13.8	31.1	9.13	87.8
	Output (C2)	T ₀	13:40	8.26	192	14.2	28.4	9.41	91.5
		T ₁	15:00	8.30	174	14.2	28.6	9.91	96.5

Per quanto riguarda le analisi delle diverse forme mercurifere indagate alle chiaviche, anche se in alcuni casi, sia in input che output, la fase disciolta e quella particellata sono risultate comparabili (Tabella 8), è il PHg a mostrare le concentrazioni più elevate, specialmente nelle fasi di output. Il DHg, invece, non mostra sostanziali differenze tra input e output in termini di concentrazione, anche se valori sensibilmente superiori, ad entrambe le chiaviche, sono state rinvenute durante il campionamento estivo.

Risulta pertanto evidente che ci sono sia input lagunari che output vallivi di Hg attraverso le chiaviche indipendentemente dalla forma fisica con la quale il metallo si presenta.

Tabella 8. Parametri chimico-fisici dell'acqua presso le chiaviche C1 e C2.

Periodo	Sito	Prelievo	DHg (ng L ⁻¹)	PHg (ng L ⁻¹)	PHg (µg g ⁻¹)	Particellato (mg L ⁻¹)
GIUGNO 2016	Input (C1)	T ₀	38.5 ± 0.01	34.0	3.78	9.00
		T ₁	3.50 ± 0.00	32.3	3.30	9.80
		T ₂	< lod	24.0	2.06	11.6
	Output (C2)	T ₀	< lod	36.9	2.86	12.9
		T ₁	41.6 ± 0.14	48.4	3.28	14.9
		T ₂	24.9 ± 0.24	38.3	3.40	11.3
NOVEMBRE 2016	Input (C1)	T ₀	12.8 ± 0.48	16.4	2.01	8.17
		T ₁	39.1 ± 0.28	14.5	1.57	9.29
	Output (C2)	T ₀	19.2 ± 0.12	26.9	2.83	9.51
		T ₁	3.67 ± 0.30	40.7	4.10	9.91
OTTOBRE 2017	Input (C1)	T ₀	6.67 ± 0.14	16.1	1.07	15.1
		T ₁	1.80 ± 0.01	15.6	1.39	11.2
	Output (C2)	T ₀	17.6 ± 0.1	13.9	1.89	7.38
		T ₁	30.6 ± 0.3	10.8	1.56	6.90

Le concentrazioni di PHg (ng L⁻¹) sono paragonabili a quelle evidenziate da una recente ricerca condotta nel sottobacino di Grado (Turritto et al., *in press*), volta ad indagare e quantificare gli apporti di Hg associati al particolato in sospensione, considerato veicolo di trasporto del metallo in associazione ai flussi tidali che agiscono su questa bocca lagunare. In tal studio il valore medio più elevato è stato rinvenuto in marea calante (49.0 ng L⁻¹), laddove in marea crescente era risultato pari a 33.3 ng L⁻¹, indicando una maggiore uscita di PHg dalla Laguna, suggerendo una provenienza lagunare associabile all'erosione dei sedimenti barenicoli e delle velme, ricchi in Hg, appartenenti al sottobacino di Grado.

Inoltre, confrontando i valori del PHg ottenuti a seguito di questo studio con quelli riscontrati a livello regionale nelle aree limitrofe alla Laguna di Grado (Covelli et al., 2006a; 2007), sono risultati molto elevati e talvolta superiori da uno a due ordini di grandezza rispetto ai valori riportati per l'intero Mar Adriatico (Allegato 7).

Analogamente, anche le concentrazioni di PHg su peso secco riscontrati alle chiaviche, in media pari a 2.92±0.82 mg kg⁻¹, sono dello stesso ordine di grandezza di quelle trovate durante le fasi di marea presso la bocca tidale gradese (3.11±2.62 mg kg⁻¹), ma estremamente elevate rispetto al background locale stimato da Covelli et al. (2006b) per i sedimenti del Golfo di Trieste (0.13±0.04 mg kg⁻¹) e a quello dei sedimenti marini del Mar Mediterraneo (0.1 mg kg⁻¹, Bacci, 1989).

Input e output dei nutrienti attraverso le chiaviche non evidenziano grosse differenze (Tabella 9) mostrando, generalmente, valori più elevati rispetto a quelli della colonna d'acqua. I valori di N-NO₃⁻ sono risultati in concentrazioni sempre maggiori rispetto a NH₄⁺, grazie alle condizioni ossiche che caratterizzano i due siti (Tabella 7). Le concentrazioni di P-PO₄³⁻ (risultati < lod o prossimi a questo valore) e di SiO₄⁴⁻ riscontrati in fase di input rispecchiano quelle stagionali della colonna

d'acqua al sito VN1 (Tabella 4), eccezion fatta per i valori di SiO_4^{4-} nella fase di input estiva risultati di gran lunga inferiori.

Tabella 9. Concentrazione dei nutrienti presso le chiaviche C1 e C2.

Periodo	Sito	Prelievo	N- NO_3^- (μM)	N- NO_2^- (μM)	N- NH_4^+ (μM)	P- PO_4^{3-} (μM)	Si- SiO_4^{4-} (μM)
ESTATE 2016	Input (C1)	T ₀	17.7	1.09	11.69	0.15	19.2
		T ₁	5.76	0.28	3.89	< lod	19.6
		T ₂	6.72	0.26	3.13	< lod	19.2
	Output (C2)	T ₀	7.70	0.23	2.46	< lod	7.18
		T ₁	6.15	0.51	3.03	< lod	6.24
		T ₂	5.95	0.52	3.10	< lod	5.26
AUTUNNO 2016	Input (C1)	T ₀	5.15	0.50	2.58	< lod	15.6
		T ₁	4.57	0.25	4.29	< lod	13.0
	Output (C2)	T ₀	3.87	0.42	2.96	< lod	13.5
		T ₁	4.24	0.25	3.25	< lod	47.0
AUTUNNO 2017	Input (C1)	T ₀	25.8	0.45	1.01	0.15	2.39
		T ₁	29.2	1.33	0.87	0.14	2.53
	Output (C2)	T ₀	28.8	1.02	0.70	0.14	1.50
		T ₁	23.8	0.28	0.70	0.20	1.05

- Considerazioni finali

I risultati relativi alla colonna d'acqua dei due siti investigati, VN1 e VN3, dimostrano come le caratteristiche delle acque della valle posso variare da un anno all'altro, influenzando lo stato trofico del sistema e la concentrazione e la biodisponibilità del mercurio.

Un sensibile gradiente di concentrazione di DHg e DMeHg dal fondo verso la superficie è stato evidenziato in ciascun canale, a supporto degli efflussi benthici calcolati in entrambi i siti (Petranich et al, *in press*). Per quanto riguarda invece gli input e output delle due forme mercurifere indagate alle chiaviche, non è stata evidenziata una netta prevalenza di una o dell'altra forma fisica, anche se, nella maggior parte dei casi, è il PHg a mostrare le concentrazioni più elevate, specialmente nelle fasi di output.

Il fatto di aver riscontrato il mercurio e il metil-mercurio in colonna d'acqua e, allo stesso tempo, evidenziato una sorta di "bilancio" tra gli apporti lagunari e gli esporti vallivi, dimostra come questo metallo sia ben insediato nell'ambiente di valle e rappresenta, pertanto, un aspetto fondamentale del quale si deve tener conto ai fini della gestione dell'attività di allevamento. Considerando, inoltre, che la linea di confine tra la forma inorganica e quella organica (più tossica

perché facilmente bioaccumulabile dal biota) è molto sottile, sono sufficienti anche piccoli cambiamenti delle condizioni chimico-fisiche del sistema a favorirne l'una o l'altra forma.

Dai risultati ottenuti dall'analisi dei nutrienti emerge che la valle ha le caratteristiche tipiche di un corpo idrico fortemente modificato ad alto grado di confinamento, che potrebbe giovare di una maggiore circolazione d'acqua indotta dall'apertura più frequente delle chiaviche essendovi alcune criticità osservate riguardanti il possibile accumulo di N-NH_4^+ prodotto *in situ* dai processi metabolici a carico del sistema, e fatto ancora più fondamentale, riducendo le condizioni anossiche-ipossiche del sistema.

4.6 Il mercurio elementare gassoso all'interfaccia acqua-aria

Nel comparto atmosferico si distinguono generalmente tre forme mercurifere: il mercurio gassoso elementare (GEM), il mercurio gassoso reattivo (RGM) ed il mercurio legato al materiale particolato (PM). Il GEM rappresenta la frazione più abbondante (>98%) (Acquavita et al., 2017 e citazioni) ed è stato oggetto di studio negli stessi siti di indagine all'interno della Val Noghera (VN1 e VN3). Lo scopo era quello di fornire una valutazione preliminare del grado di evasione del GEM all'interfaccia acqua-aria misurato *in situ* ed espresso come flusso orario ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$). I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti in un sito esterno all'ambiente di valle, ovvero una piccola marina sita a Grado.

- Operazioni in campo

Gli esperimenti sono stati condotti nei mesi di luglio (31/07 a Grado) e agosto (29/08 in VN1 e 30/08 in VN3) 2017. Durante le misurazioni *in situ* lo strumento portatile in grado di misurare il GEM presente nell'aria, il Lumex (RA-915M), è stato collegato ad una camera in plexiglass trasparente, denominata camera flottante, che è in grado di galleggiare sull'acqua (Figura 21) e accumula al suo interno il GEM evaso dalla matrice acquosa (Bagnato et al., 2013).



Figura 21. Misurazioni del GEM all'interfaccia acqua-aria utilizzando il Lumex RA-915M e la floating chamber nei tre siti investigati.

Parallelamente alle misure di flusso all'interno della camera sono state condotte anche misurazioni al di fuori, allo scopo di valutare il valore reale del Hg aerodisperso nei siti investigati. In entrambi i casi, i cicli di misurazione sono stati impostati pari a 10 minuti. Prima di iniziare con le sperimentazioni nei siti studio, all'inizio di ogni giornata di misurazione si è proceduto a verificare la pulizia della camera flottante effettuando una misurazione a terra e posizionando la parte inferiore della camera a contatto con un foglio di plastica rigida bianco. Le misurazioni sono state

condotte in modo da considerare un ciclo diurno (circa 5-6) durante il quale l'entità della radiazione solare incidente dovrebbe favorire un rilascio importante di GEM. Ad ogni misurazione sono stati anche raccolti campioni d'acqua per determinare la concentrazione del Hg totale disciolto e misurati i principali parametri chimico-fisici (pH, Eh, ossigeno disciolto, temperatura e conducibilità). I flussi orari di GEM (F_{GEM} , $ng\ m^{-2}\ h^{-1}$) sono stati calcolati secondo la formula proposta da Bagnato et al. (2013):

$$F_{GEM} = ((t_f - t_i) * Q) / A$$

dove Q è il flusso del Lumex (convertito da $L\ min^{-1}$ a $m^3\ h^{-1}$), A (m^2) la superficie occupata dalla camera, t_i e t_f rispettivamente la media delle misure del primo e del decimo minuto.

- Metodologia analitica

Le misure del GEM (espresso in $ng\ m^{-3}$) sono state eseguite utilizzando uno spettrometro ad assorbimento atomico portatile, il LUMEX RA-915M, dotato di correzione Zeeman (ZAAS-HFM) necessaria ad eliminare le interferenze e gli effetti dovuti alle impurità (Sholupov et al., 2004).

Lo strumento permette una misura diretta del GEM ($ng\ m^{-3}$) con un intervallo pari ad un secondo e con uno spettro di concentrazione estremamente ampio (da 2 a 30,000 $ng\ m^{-3}$), operando con un flusso continuo pari a $20\ L\ min^{-1}$. Il limite di rilevabilità è pari a $2\ ng\ m^{-3}$. L'intervallo di misura pari ad un secondo permette di ottenere un numero di dati statisticamente significativo e, allo stesso tempo, di cogliere in maniera più apprezzabile le variazioni puntuali del GEM durante gli esperimenti in esame. Tale tecnica è stata impiegata in numerosi lavori condotti a livello internazionale (es. Higuera et al., 2014, Acquavita et al., 2017).

In dettaglio, l'aria viene aspirata in continuo, filtrata ed introdotta nella cella di lettura. Il vapore atomico viene irradiato dal raggio emesso da una lampada di Hg e la quantità della radiazione assorbita alla $\lambda=254\ nm$ è proporzionale alla concentrazione del Hg secondo la legge di Lambert-Beer. La calibrazione dello strumento avviene autonomamente con un metodo interno. Accoppiata alla cella di lettura vi è una cella accessoria contenente una quantità definita di Hg a temperatura ambiente: nel momento in cui viene richiamata la calibrazione il Hg all'interno della cella viene posto sotto agitazione e liberato, in quantità prestabilita, nella cella di lettura. Lo strumento calcola direttamente la deviazione standard relativa alla misura reale rispetto a quella teorica accettando una deviazione massima del 20%. Tale misura viene effettuata all'inizio ed alla fine di ogni giornata di campionamento. La raccolta dei dati in continuo viene ottenuta attraverso l'utilizzo di un datalogger il quale permette di scaricare i valori registrati in laboratorio e la loro elaborazione mediante l'utilizzo di un software dedicato (DL View 1.0.53). L'analisi statistica dei valori puntuali è stata effettuata mediante il software freeware Paleontological Statistics (PAST).

- Risultati e discussione

I risultati ottenuti nelle misurazioni effettuate fuori dalla camera rappresentano i valori reali presenti nel comparto atmosferico. Mediamente i valori ottenuti sono paragonabili a quelli che si possono osservare nell'intero areale della Laguna di Marano e Grado e a livello del territorio regionale, escludendo il sito industriale di Torviscosa (Acquavita et al., 2017). In questo contesto possiamo affermare che, malgrado il livello di contaminazione presente nei siti investigati, i valori di GEM rappresentano un valore di fondo naturale che è tipico anche di aree incontaminate (Higueras et al., 2014).

In tutti i siti investigati i flussi di GEM calcolati all'interfaccia acqua-aria incrementano durante la giornata, essendo più elevati nel primo pomeriggio (T_4 e T_5), che corrisponde, indicativamente, alle ore 14:00 nei siti della valle e alle ore 15:00 a Grado (Tabella 10). Questi risultati suggeriscono che l'intensità della radiazione solare rappresenta il fattore principale per la formazione del GEM e la sua evasione verso l'atmosfera.

Tabella 10. Flusso orario di GEM (F_{GEM}) e Hg totale disciolto (DHg) nei tre siti investigati.

Misura	Grado			VN1			VN3		
	Ora	F_{GEM} ($ng\ m^{-2}\ h^{-1}$)	DHg ($ng\ L^{-1}$)	Ora	F_{GEM} ($ng\ m^{-2}\ h^{-1}$)	DHg ($ng\ L^{-1}$)	Ora	F_{GEM} ($ng\ m^{-2}\ h^{-1}$)	DHg ($ng\ L^{-1}$)
T_0	08:47	71.1	2.62 ± 0.00	08:36	n.d.	10.4 ± 0.19	09:00	52.01	27.1 ± 0.28
T_1	10:30	68.8	3.68 ± 0.04	09:30	66.3	9.38 ± 0.15	10:00	51.47	38.1 ± 0.53
T_2	12:08	97.4	1.63 ± 0.58	10:30	53.6	10.6 ± 0.16	11:00	36.42	22.7 ± 0.11
T_3	13:50	78.7	2.18 ± 0.10	12:15	60.8	5.91 ± 0.31	12:00	50.27	19.3 ± 0.05
T_4	15:13	83.5	1.31 ± 0.04	13:15	86.8	3.42 ± 0.02	13:00	53.09	18.2 ± 0.18
T_5	/	/	/	14:15	83.2	4.10 ± 0.06	14:00	63.97	13.5 ± 0.08

Per poter spiegare questa situazione è necessario considerare anche le caratteristiche chimico-fisiche dei tre siti investigati. Partendo dalla considerazione che sia l'intensità della radiazione solare ad influenzare maggiormente l'evasione di GEM, le più alte temperature misurate in colonna d'acqua nel sito di Grado (oltre $28^\circ C$) potrebbero giustificare i valori più elevati di flusso misurati in questo sito.

In dettaglio, dal calcolo dei flussi emerge che i valori corrispondenti al sito di Grado sono compresi tra 68.8 e $97.4\ ng\ m^{-2}\ h^{-1}$, mentre VN1 e VN3 sono caratterizzati da range $60.8-86.8\ ng\ m^{-2}\ h^{-1}$ e $36.4-64.0\ ng\ m^{-2}\ h^{-1}$ (Figura 22).

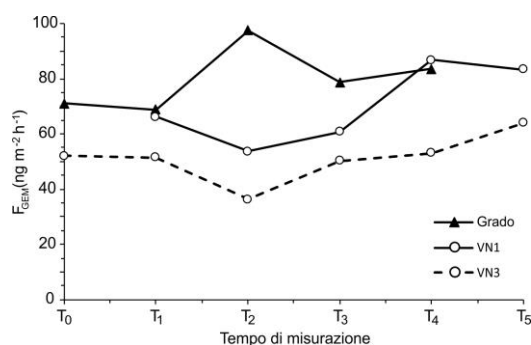


Figura 22. Andamento del flusso giornaliero di GEM nei tre siti investigati.

Prendendo in considerazioni anche la concentrazione di Hg totale disciolto (DHg) dei campioni di acqua superficiale raccolti ad ogni tempo di misurazione di GEM, da T₀ a T₅ (o T₄ nel caso di Grado), la situazione risulta essere del tutto capovolta: VN3 > VN1 > Grado (Tabella 10).

Bassi flussi di GEM associati a concentrazioni più elevate di DHg in colonna d'acqua possono essere spiegati prendendo in considerazione le caratteristiche chimico-fisiche dei tre siti investigati (Tabella 11). Ad esempio, VN3 che ha elevate concentrazioni di DHg ed è fondamentalmente un sito anossico (Petranich et al., *in press*), presentando anche un elevato grado di torbidità, è probabile che la radiazione solare non riesca a penetrare in profondità limitando i processi di foto-riduzione del mercurio dalla forma ionica (Hg²⁺) a quella elementare gassosa (Hg⁰).

Tabella 11. Parametri chimico-fisici dell'acqua superficiale e temperature di aria, interno camera e acqua.

Sito	Misura	T aria (°C)	T camera (°C)	T acqua (°C)	Conducibilità (g L ⁻¹)	pH	Eh (mV)
Grado	T ₀	30.3	38.7	28.1	31.5	n.d.	n.d.
	T ₁	30.0	37.4	28.1	31.6	n.d.	n.d.
	T ₂	30.4	39.3	28.8	31.4	n.d.	n.d.
	T ₃	30.8	37.5	28.2	32.0	n.d.	n.d.
	T ₄	30.9	34.0	27.8	32.2	n.d.	n.d.
VN1	T ₀	26.1	27.2	24.3	37.0	7.94	-26
	T ₁	28.0	39.8	24.7	36.9	7.94	53
	T ₂	28.9	41.3	25.5	37.7	7.92	29
	T ₃	29.1	43.4	26.9	35.7	7.95	19
	T ₄	30.8	42.9	27.4	34.5	7.99	23
	T ₅	25.5	39.6	28.1	34.4	8.01	14
VN3	T ₀	27.2	40.8	25.4	37.9	8.21	-91
	T ₁	26.9	40.6	26.6	38.3	8.27	-311
	T ₂	27.5	38.2	27.3	37.0	8.20	-18
	T ₃	29.5	39.1	27.8	37.8	8.22	52
	T ₄	29.2	40.2	28.2	36.3	8.17	53
	T ₅	29.9	40.1	29.5	36.7	8.20	48

Considerazioni finali

Questi risultati preliminari verranno in seguito verificati effettuando ulteriori campagne stagionali allo scopo di delucidare l'entità di questi processi al variare delle condizioni climatiche che insistono in definitiva sulla colonna d'acqua. È probabile che un'ulteriore valutazione del contorno microbico del sistema sia estremamente utile allo scopo di definire l'entità dei processi biogeochimici alla base della formazione del mercurio gassoso.

4.7 Il mercurio nella componente biologica

Come anticipato nel capitolo introduttivo, l'attività della Val Noghera si basa principalmente sull'allevamento dell'orata, del branzino, di alcune specie di cefalo e dell'anguilla inizialmente improntato sulla pratica estensiva. Nel corso degli ultimi vent'anni però, l'attività si è spostata sempre più verso una pratica semi-intensiva tendente all'intensivo, dove la somministrazione di mangimi è risultata l'aspetto fondamentale ai fini della produttività commerciale.

Il passaggio da una pratica prettamente estensiva ad una semi-intensiva è dovuto sostanzialmente alla presenza del Hg in alcune delle specie allevate, nelle quali la concentrazione del metallo superava il limite massimo dei 0.5 mg kg^{-1} stabiliti dal Reg. No 1881/2006 CE. Di conseguenza, la gestione della valle, per mitigare tale problematica, si è vista costretta a cambiare pratica di allevamento. Durante il primo anno di vita il novellame, una volta entrato in valle o acquistato, viene raccolto in apposite vasche e allevato attraverso l'impiego dei mangimi. Dal secondo anno, i pesci sono lasciati liberi di alimentarsi nell'ambiente vallivo con le risorse trofiche ivi insite fino a quando, prima di venire commercializzati, vengono nuovamente convogliati nelle vasche dove un'ulteriore somministrazione di mangimi prende piede fino al pieno raggiungimento della taglia commerciale (circa 300-400 g).

I primi e unici risultati in merito alle concentrazioni di Hg nella componente ittica di alcune valli da pesca della Laguna di Grado, inclusa la Val Noghera, sono quelli derivanti dal lavoro di Brambati (1997). La sua ricerca ha prodotto informazioni non solo riguardanti il Hg nelle specie allevate, ma ha anche fornito un quadro generale sulla contaminazione da Hg nella Laguna di Marano e Grado: dai sedimenti alle comunità bentoniche, zooplanctoniche e algali fino alle specie predatrici che si trovano all'apice della rete trofica, inclusa l'avifauna e l'uomo. Dagli anni successivi ad oggi, infatti, non ci sono state ulteriori ricerche che abbiano approfondito tale problematica.

Questo lavoro di tesi risulta essere, pertanto, il primo studio ad aver investigato non solo in maniera dettagliata il ciclo biogeochimico del Hg all'interno di una valle da pesca, ma anche ad aver prodotto i primi dati di concentrazione di questo metallo in alcune specie ittiche ivi allevate. Ai fini dello studio, sono state scelte solo quelle specie aventi un'importanza esclusivamente commerciale, in particolare alcune specie di cefalo, l'orata e il branzino, allo scopo di analizzarne il contenuto di Hg nelle parti eduli (muscolo). Il fine ultimo è stato quello di poter confrontare i risultati derivanti dalle specie che vengono allevate con la pratica semi-intensiva con quelli delle stesse specie ma viventi libere nell'ambiente di valle.

In prospettiva futura, si porterà avanti questo tipo di ricerca come fatto a suo tempo da Brambati (1997), ricostruendo dapprima la rete trofica valliva e studiando poi la biomagnificazione del Hg.

- Metodologia analitica

Nel biennio 2015-2016 sono state raccolte sia le specie destinate ai mercati ittici, quindi quelle allevate con la pratica semi-intensivo (alimentazione alternata tra quella naturale valliva e quella basata su mangimi), sia quelle che vivono libere in valle che non hanno più un risvolto commerciale.

A seguito della raccolta in valle di un certo numero di individui, su ciascun campione sono state eseguite le misure biometriche: lunghezza totale (L-tot, dalla punta della bocca alla coda), lunghezza standard (L-std, dalla punta della bocca alla base della pinna caudale) peso e, dove possibile, la determinazione del contenuto stomacale. A seguito, sono state prelevate le carni dorsali di ambo i lati per mezzo di un bisturi sterile e lasciate asciugare su carta assorbente prima di procedere con le analisi al DMA-80 per determinare il contenuto totale di Hg su peso fresco. I risultati sono stati ottenuti mediando tre repliche dello stesso campione e la precisione della misura è stata accertata attraverso l'analisi di un campione di riferimento certificato di materiale biologico (*CRM tuna fish*, $5.24 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$).

L'obiettivo finale è stato quello di confrontare da un lato i dati ottenuti da questo studio con quelli pregressi (Brambati, 1997), e dall'altro evidenziare le differenze tra il pascolo estensivo e l'allevamento semi-intensivo praticato in Val Noghèra.

- Risultati e discussione

Il lavoro di Brambati (1997) ha reso disponibili i primi dati di concentrazione di Hg bioaccumulato da diverse specie commestibili di alcune valli da pesca praticanti l'allevamento estensivo insite nella Laguna di Marano e Grado, confrontandoli con quelli riscontrati nelle medesime specie di mare aperto (Tabella 12). Le analisi sono state effettuate sul muscolo e sul fegato degli organismi.

Tabella 12. Confronto tra le concentrazioni di Hg nel muscolo e nel fegato di alcune specie presenti nelle valli da pesca gradesi (Brambati, 1997) con quelle di mare aperto.

Specie	Valle Francamela		Val Artalina		Gorgo	Ravaiaraina	Ara Storta	mare aperto
	Hg (mg kg^{-1}) su peso fresco							
	Muscolo	Fegato	Muscolo	Fegato	Muscolo	Muscolo	Muscolo	Muscolo
Branzino	6.20	5.50	2.79	3.74	2.55	/	3.28	0.41
Orata	2.80	2.17	4.27	/	/	/	/	/
Anguilla	1.42	1.55	2.63	/	/	1.34	1.76	/
Latterino	1.5	/	/	2.72	0.44	/	/	0.80
Granchio	1.23	/	/	/	/	1.47	1.44	/
Gamberetto	0.92	/	/	0.68	0.54	0.58	/	/
Cefalo	/	/	/	/	/	/	0.29	/
Passera	/	/	/	/	/	0.55	0.94	0.33
Gobius	/	/	1.39	/	/	0.83	/	0.54

In generale, osservando i dati di concentrazione del Hg, tutte le specie di valle mostrano valori di gran lunga superiori al limite massimo di 0.5 mg kg⁻¹ su peso fresco stabilito dalla legislazione italiana per le parti eduli (Reg. No 1881/2006 CE). I valori maggiori sono stati riscontrati nell'orata e nel branzino, probabilmente legate alle loro esigenze trofiche che ne fanno, accanto all'anguilla, i consumatori finali di tutta la rete trofica lagunare, a meno che non intervenga la predazione da parte degli uccelli o dell'uomo. Simili anomalie erano state anche riscontrate nelle specie dei corrispettivi bacini lagunari, con riferimento specifico a quelli della Laguna di Grado (Brambati, 1997). Nelle specie di mare aperto, invece, pur essendo di regola i valori di gran lunga inferiori, sono state riscontrate concentrazioni elevate nel latterino (0.80 mg kg⁻¹) e nel Gobius (0.54 mg kg⁻¹), discretamente bassi invece nel branzino (0.41 mg kg⁻¹).

Ulteriori e specifiche verifiche sono state effettuate sul branzino nelle valli Artalina, Ara Storta, Francamela, Noghera, Corso e del Lovo, prendendo questa specie come indicatrice del livello di contaminazione da Hg essendo all'apice delle reti trofiche lagunari (Tabella 13).

Tabella 13. Contenuto di Hg totale su peso fresco (espresso in mg kg⁻¹) nel *Dicentrarchus labrax* di alcune valli da pesca della Laguna di Marano e Grado.

Valle da pesca	<i>D. labrax</i>	Peso	Hg (mg kg ⁻¹)	
	N. individuo	(g)	Muscolo	Fegato
Valle Artalina	1	250	2.46	/
	2	385	3.23	//
	3	445	5.14	7.22
	4	380	2.62	5.0
	5	1700	4.50	9.38
Valle del Lovo	1	900	0.16	0.46
	2	450	0.29	/
	3	480	0.21	/
Valle Oltre Gorgo	1	120	1.44	2.56
Valle Francamela	1	1850	2.97	5.56
Valle Ara Storta	1	48.6	0.89	1.96
	2	56.8	1.06	/
	3	70.0	2.01	/
Valle La Noghera	1	1000	2.30	4.48

Le analisi hanno rilevato elevati tenori di Hg, mettendo in evidenza il tendenziale incremento del Hg dal settore orientale della Laguna di Marano (valli del Corso e del Lovo) a quello occidentale della Laguna di Grado (valli Francamela, Noghera, Ara Storta e Artalina) (foce Isonzo), seguendo lo stesso trend riscontrato per i sedimenti (Brambati, 1997), con valori particolarmente notevoli in Valle Artalina.

Questa parte della ricerca ha voluto dimostrare come gli ambienti vallivi riflettano le condizioni ambientali dei bacini lagunari di appartenenza, risaltando le caratteristiche trofiche peculiari ed il trasferimento del Hg dal sedimento ai livelli finali della rete trofica che, purtroppo, sono tutti rappresentati da specie di rilevanza commerciale.

Per quanto riguarda questo lavoro di tesi, invece, i risultati ottenuti, incentrati perlopiù sul Hg bioaccumulato da orata e branzino, evidenziano una sostanziale differenza tra il pascolo estensivo e la pratica semi-intensiva attualmente impiegata (Tabella 14).

Tabella 14. Confronto tra le concentrazioni di Hg totale (su peso fresco) trovate in 3 individui di *Dicentrarchus labrax* e in 5 individui di *Sparus aurata* allevati con la pratica semi-intensiva con quelli del pascolo estensivo.

Specie - 2016	N. individui (circa 2 anni)	Semi-intensivo		Estensivo	
		Peso (g)	Hg (mg kg ⁻¹)	Peso (g)	Hg (mg kg ⁻¹)
<i>D. labrax</i>	Individuo_1	295.6	0.071 ± 0.011	217.4	5.53 ± 0.09
	Individuo_2	215.7	0.107 ± 0.006	215.9	4.80 ± 0.13
	Individuo_3	207.2	0.127 ± 0.004	236.6	5.46 ± 0.45
<i>S. aurata</i>	Individuo_1	271.7	0.050 ± 0.007	241.3	2.07 ± 0.20
	Individuo_2	224.4	0.028 ± 0.011	237.8	3.65 ± 0.21
	Individuo_3	138.4	0.038 ± 0.011	110.3	3.15 ± 0.08
	Individuo_4	178.1	0.035 ± 0.008	240.4	1.88 ± 0.09
	Individuo_5	189.2	0.042 ± 0.009	235.6	2.98 ± 0.04

Tutte le specie allevate con il semi-intensivo mostrano concentrazioni di Hg al di sotto dei 0.5 mg kg⁻¹ su peso fresco previsti dalla legislazione nazionale (Reg. No 1881/2006 CE). Al contrario, a parità di peso, le specie del pascolo estensivo hanno concentrazioni di Hg anche cento volte superiori rispetto a quelle allevate, eccedendo di gran lunga il limite di legge.

A fine informativo, un'analisi di Hg è stata anche eseguita su un campione di mangime fornito direttamente dal gestore della valle. Ciò che ne risulta è una concentrazione media pari a 0.028 ± 0.006 mg kg⁻¹, probabilmente perché lo stesso mangime che viene somministrato alle specie allevate è composto da farine di pesce.

In aggiunta, al fine di comprendere se il Hg viene accumulato anche da specie che non si trovano all'apice della rete trofica, l'analisi è stata eseguita anche su organismi che vivono liberi nell'ambiente vallivo, come le tre specie di cefalo (*Chelon labrusus*, *Liza saliens* e *Liza aurata*), sui quali sono state anche prese le misure biometriche (Allegato 8), il latterino (*Atherina boyeri*), l'anguilla (*Anguilla anguilla*), il gamberetto (*Paleomon elegans*), la gambusia (*Gambusia affinis*) e il granchio (*Carcinus aestuarii*) (Tabella 15).

I risultati hanno evidenziando concentrazioni di Hg in tutte le specie investigate, con valori crescenti con la taglia e l'età della specie; l'orata, ad esempio, mostra valori già molto elevati ancor prima di raggiungere il primo anno di vita (Allegato 9).

Concentrazioni al di sopra del limite di legge sono state persino trovate nel latterino e nel gamberetto (Tabella 15), classificate come specie "preda" all'interno della rete trofica, che in parte spiegano gli elevati valori di Hg riscontrati in orata e branzino.

Tabella 15. Età e concentrazioni di Hg totale, espressi come media ed intervalli, di specie appartenenti al pascolo estensivo in Val Noghera.

Pascolo estensivo					
Anno	Nome comune	Nome scientifico	Età (anni)	Media Hg (mg kg ⁻¹) su singolo individuo	Range Hg (mg kg ⁻¹) per <i>n</i> individui
2015	Orata	<i>Sparus aurata</i>	1	/	0,92 - 2,69
			2	4.35 ± 0.20	/
	Branzino	<i>Dicentrarchus labrax</i>	1	2.66 ± 0.11	/
			2	5.12 ± 0.20	/
	Cefalo dorato	<i>Liza aurata</i>	1	0.24 ± 0.03	/
			2	0.26 ± 0.04	/
	Cefalo bosega	<i>Chelon labrosus</i>	1	0.20 ± 0.04	/
			2	0.48 ± 0.08	/
Latterino	<i>Atherina boyeri</i>	n.d.	1.05 ± 0.72	/	
		n.d.	0.52 ± 0.24	/	
Anguilla	<i>Anguilla anguilla</i>	n.d.	0.60 ± 0.13	/	
Gamberetto	<i>Palaemon elegans</i>	n.d.	0.56 ± 0.38	/	
Gambusia	<i>Gambusia affinis</i>	n.d.	0.09 ± 0.05	/	
2016	Orata	<i>Sparus aurata</i>	1	/	1,52 - 4,07
			2	/	1,74 - 4,58
	Branzino	<i>Dicentrarchus labrax</i>	2	/	3,31 - 5,53
	Cefalo bosega	<i>Chelon labrosus</i>	2	/	0,25 - 0,36
	Cefalo verzelata	<i>Liza saliens</i>	2	/	0,08 - 0,17
	Cefalo dorato	<i>Liza aurata</i>	2	/	0,75 - 1,12
	Granchio	<i>Carcinus aestuarii</i>	n.d.	0.42 ± 0.20 (*)	

(*) Concentrazione media di un campione composito ottenuto accorpando 10 individui.

I dati di Hg relativi al pascolo estensivo sono simili a quelli trovati a suo tempo da Brambati (1997) per questa valle, anche paragonabili a quelli derivanti dalle stesse specie allevate in altre valli da pesca gradesi. Pertanto, questi risultati confermano l'impossibilità attuale di praticare un allevamento di tipo estensivo in questa valle.

- Considerazioni finali

I risultati ottenuti hanno evidenziato l'impraticabilità attuale di un allevamento di tipo estensivo in Val Noghera, essenzialmente dovuto alla presenza del Hg nell'ambiente vallivo. Concentrazioni di Hg crescenti con la taglia e l'età sono infatti state trovate sia nelle specie preda, rappresentate da gamberetto, granchio, latterino e cefalo, che in quelle predatrici occupanti gli ultimi livelli della rete trofica, come il branzino, manifestando inoltre valori superiori al limite dei 0.5 mg kg^{-1} ancor prima di raggiungere il primo anno di età (orata).

Al contrario, la pratica semi-intensiva impiegata ha dato buoni risultati, anche se, d'altro canto, risulta essere più dispendiosa dal punto di vista economico in merito agli elevati costi legati all'acquisto dei mangimi.

Per migliorare l'attuale gestione, sia in termini di attività di allevamento e qualità del prodotto commercializzato sia in termini economici, si vedono necessari alcuni interventi volti a mitigare il problema del Hg in valle. Si potrebbe investire, ad esempio, su opere ingegneristiche ad hoc in grado di inibire tutti quei fattori che sono coinvolti nei processi biogeochimici che favoriscono il bioaccumulo e la conseguente biomagnificazione del Hg lungo la rete trofica. In aggiunta, o in alternativa, date le grandi dimensioni della valle, e da qui, anche la difficoltà dei possibili interventi, si può pensare di individuare solo alcune zone di valle, intervenire su queste con attività mirate (ad es. con decorticamento dei fondali, ripristino degli argini, costruzione di barene artificiali con il sedimento dragato, ecc.) e costanti interventi di manutenzione, al fine di poterle utilizzare per un allevamento di tipo estensivo. Un'altra ipotesi gestionale potrebbe essere quella di allevare in aree controllate con semi-intensivo spinto le specie più facilmente oltre parametro (orata e branzino) e sfruttare, al contempo, l'intero bacino con un sistema tradizionale estensivo per tutte le specie ad accumulo ridotto (cefali).

Apportando queste modifiche si riuscirebbe ad usufruire maggiormente dell'ambiente di valle limitando, contemporaneamente, i tempi e i costi legati all'attività intensiva, come ad esempio la somministrazione dei mangimi. L'obiettivo è quello di spingere l'attività verso un ritorno, se non totale almeno prevalente, della pratica estensiva, migliorando di conseguenza la gestione e la produttività della valle stessa.

5 CONCLUSIONI

I risultati ottenuti da questo studio hanno permesso di definire il complesso ciclo biogeochimico del mercurio in un ambiente lagunare significativamente contaminato e fortemente modificato dall'uomo in seguito all'insediamento di una attività produttiva di tipo tradizionale quale la vallicoltura.

A questo scopo è stato necessario porre particolare attenzione a tutti i comparti ambientali. Sono stati investigati dettagliatamente i sedimenti con le loro acque interstiziali, la colonna d'acqua, il comparto atmosferico e, infine, quello biologico in riferimento alla fauna ittica.

Nei sedimenti superficiali i livelli di mercurio totale evidenziano un gradiente positivo dal settore orientale (2-3 mg kg⁻¹) a quello occidentale (8-9 mg kg⁻¹) e sono caratterizzati prevalentemente (in media 76% del Hg totale) da una forma, in termine di speciazione, legata alla sostanza organica, ai carbonati e agli ossidi-idrossidi ("*bound*"). Il resto del mercurio corrisponde probabilmente a cinabro, conseguenza degli apporti isontini dilavanti il distretto minerario di Idria (Slovenia), e a mercurio metallico. Analogamente, i valori più elevati nei sedimenti profondi sono stati riscontrati nel settore occidentale, specialmente sotto i 30 cm (fino a 22 mg kg⁻¹), dove inizia a prevalere la componente cinabrifera. È da notare che il valore di background naturale stimato per l'area (0.13±0.04 mg kg⁻¹) è stato raggiunto solo nelle carote VN-12 e VN-20 rispettivamente a 30 e a 40 cm di profondità. Questi risultati evidenziano che la maggior parte del mercurio presente nel sedimento è potenzialmente mobile e, perciò, sensibile ad alterazioni chimico-fisiche che ne possono modificare la biodisponibilità per la rete trofica acquatica.

La preliminare registrazione in continuo, mediante sonde multiparametriche fisse, dei principali parametri chimico-fisici nelle acque dei due canali principali della valle, ha permesso di identificare i due siti (VN1 e VN3) nei quali portare a termine lo studio dei processi biogeochimici. Per questa fase sono stati condotti esperimenti *in situ* mediante camera benthica volti allo studio dei processi che avvengono all'interfaccia acqua-sedimento coinvolgenti il mercurio, la sua forma organica più tossica, il metil-mercurio, e i nutrienti, quali indicatori dello stato di trofia dell'ambiente.

I risultati ottenuti hanno evidenziato come condizioni di ipossia severa/anossia (O₂ disciolto < 1 mg L⁻¹), elevate concentrazioni di H₂S, disponibilità di sostanza organica ed alte temperature, siano i principali responsabili della produzione di metil-mercurio nei sedimenti, specialmente al sito VN3. Qui sono stati anche calcolati i più elevati valori di efflussi benthici (262 e 46 µg m⁻² d⁻¹) se comparati a quelli di un'altra valle da pesca della Laguna di Grado e nell'area lagunare aperta. I risultati relativi ai nutrienti, dove sono state misurate elevate concentrazioni di N-NH₄⁺ nelle acque di fondo (1,027 µM), sottolineano l'importanza dei processi associati alla decomposizione della sostanza organica. Anche in questo caso, le condizioni ambientali in VN3 sono risultate più critiche rispetto a VN1; anossia persistente e alte temperature estive hanno causato anche la formazione di *bloom* algali che possono interferire non solo con le comunità bentoniche ma anche con l'intera rete trofica.

Le indagini del profilo verticale della colonna d'acqua negli stessi due siti dimostrano la variabilità stagionale e inter annuale nelle caratteristiche delle acque e, quindi, come questa influenzi lo stato trofico del sistema e la concentrazione e la biodisponibilità del mercurio. I valori di mercurio e metil-mercurio in colonna d'acqua sono circa due ordini di grandezza inferiori a quelli osservati con gli esperimenti di camera benthica. Dal punto di vista trofico la valle presenta caratteristiche tipiche di un corpo idrico fortemente modificato ad alto grado di confinamento, dove il possibile accumulo di N-NH_4^+ prodotto *in situ* dai processi metabolici potrebbe accentuare le condizioni anossiche-ipossiche già riscontrate. Pertanto, l'accumulo di nutrienti e i processi biogeochimici coinvolti nella rimineralizzazione della sostanza organica potrebbero essere mitigati da un miglior idrodinamismo del sistema. Un esempio gestionale potrebbe essere rappresentato dall'apertura di nuove vie di comunicazione tra la valle e l'ambiente lagunare, dal momento che, dall'analisi delle acque fluenti dalle chiaviche, è stato evidenziato "bilancio" tra input lagunari e output vallivi sia in termini di mercurio che di nutrienti.

Un ultimo aspetto legato al ciclo biogeochimico del mercurio riguarda l'evasione dall'interfaccia acqua-aria della sua forma elementare gassosa (GEM) stimata come flusso orario. Dall'unica campagna estiva è emerso che la radiazione solare è uno dei processi che più influenzano l'evasione del GEM dalla colonna d'acqua. Tuttavia, in situazioni di elevata torbidità, sono state riscontrate limitazioni nei processi di foto-riduzione del mercurio dalla forma ionica (Hg^{2+}) a quella elementare gassosa (Hg^0) e, di conseguenza, tassi di evasione minori.

Le analisi di mercurio condotte sulla fauna ittica hanno confermato le criticità rilevate dagli studi sperimentali eseguiti nella valle. Nelle specie che vivono libere nella valle, e che quindi supportano la loro alimentazione con le risorse trofiche ivi presenti, sono state riscontrate concentrazioni crescenti e superiori al limite legislativo di 0.5 mg kg^{-1} sia negli organismi che occupano i livelli più bassi della rete trofica (granchi, molluschi, cefali) che in quelli posti al vertice (orata e branzino). Viceversa, la pratica semi-intensiva impiegata ha dato buoni risultati, anche se, d'altro canto, risulta essere più dispendiosa dal punto di vista economico in relazione ai costi dei mangimi forniti.

I risultati ottenuti da questo studio multidisciplinare sono estremamente importanti per quanto concerne la comune pratica gestionale di questo importante ecosistema vallivo. L'impraticabilità attuale di un allevamento di tipo estensivo è dovuto sostanzialmente alla presenza e alla biodisponibilità del mercurio nelle acque e nei sedimenti, che si ripercuote in un suo bioaccumulo a livello della rete trofica. L'insufficiente ricambio idrico e la scarsa circolazione dovuta alla costruzione degli argini altera certamente i normali processi biogeochimici che avvengono in condizioni naturali, modificando così il sistema in una specie di incubatore dove i processi biogeochimici risultano notevolmente spinti.

Alcune strategie potrebbero pertanto essere adottate per migliorare lo stato di trofia e la gestione della valle stessa. Ad esempio, l'installazione di sistemi di aereazione all'interno dei canali principali e secondari, accoppiati anche con l'apertura di nuove chiaviche, possono favorire e garantire una maggior ossigenazione e ricircolo dell'acqua, riducendo gli eventi di ipossia/anossia che influenzano la produzione di forme ridotte come effetto della rimineralizzazione della sostanza

organica che avvengono all'interfaccia acqua-sedimento, e mitigando le condizioni chimico-fisiche che attualmente stimolano la metilazione del mercurio ed il suo bioaccumulo.

Ai fini dell'allevamento in sé e per una spinta al ritorno dell'allevamento estensivo, abbassando così anche i costi di gestione, alcuni interventi mirati in zone prescelte della valle e costanti interventi di manutenzione, ad esempio dragaggi del fondale, riutilizzando del sedimento per la costruzione di argini interni e barene artificiali, sarebbero auspicabili.

6 PROSPETTIVE FUTURE

I risultati di questo studio triennale costituiscono una base di partenza per ulteriori attività ricerche volte all'approfondimento in merito alla biomagnificazione del mercurio lungo la rete trofica acquatica. Pertanto, la ricostruzione della rete trofica valliva ed un suo confronto con quella lagunare risultano fondamentali per soddisfare tale obiettivo.

Vista la produzione di metil-mercurio nelle acque interstiziali e profondi nei canali della valle, risulta di particolare interesse indagare i processi antagonisti, quelli coinvolti nella demetilazione del metil-mercurio. Una maggiore ossigenazione dell'ambiente potrebbe infatti favorire questo tipo di processo a scapito della metilazione che risulterebbe inibita.

Infine, potrebbero essere allestiti alcuni esperimenti con eventuali ammendanti quali, ad esempio, il *biochar*, ovvero "carbone attivo", che grazie all'elevata area specifica è in grado di trattenere al suo interno molte molecole di altre sostanze. Si potrebbe testare tale materiale, verosimilmente, in aree dalla superficie limitata come le peschiere per verificare se la mobilità del mercurio nel sedimento risulti inibita dalle elevate capacità adsorbenti del *biochar* così come la sua disponibilità ad essere metilato.

7 BIBLIOGRAFIA

- Acquavita, A., Covelli, S., Emili, A., Berto, D., Faganeli, J., Giani, M., Horvat M., Koron N., Rampazzo F., 2012a. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea): Sources, distribution and speciation. *Estuar. Coast. Shelf S.* 113, 32-40.
- Acquavita, A., Emili, A., Covelli, S., Faganeli, J., Predonzani, S., Koron N., Carrasco, L., 2012b. The effects of resuspension on the fate of Hg in contaminated sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy): Short-term simulation experiments. *Estuar. Coast. Shelf S.* 113, 20-31.
- Acquavita, A., Biasiol, S., Lizzi, D., Mattassi, G., Pasquon, M., Skert, N., Marchiol, L., 2017. Gaseous Elemental Mercury Level and Distribution in a Heavily Contaminated Site: the Ex-chlor Alkali Plant in Torviscosa (Northern Italy). *Water Air Soil Pollut.* 228 (2), 62.
- Allard, B., Arsenie, I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system — an important process for the mercury cycle. *Water Air Soil Poll.* 56 (1), 457-464.
- Asmus, H., Asmus, R.A., Zubillaga, G.F., 1995. Do mussel beds intensify the phosphorus exchange between sediment and tidal waters. *Ophelia* 41, 37–5.
- Bacci, E., 1989. Mercury in the Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 20 (2), 59-63.
- Bagnato, E., Sproveri, M., Barra, M., Bitetto, M., Bonsignore, M., Calabrese, S., Di Stefano, V., Oliveri, E., Parello, F., Mazzola, S., 2013. The sea–air exchange of mercury (Hg) in the marine boundary layer of the Augusta basin (southern Italy): Concentrations and evasion flux. *Chemosphere* 93, 2024-2032.
- Barkay, T., Gillman, M., Turner, R.R., 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4267-4271.
- Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 355-384.
- Barkay, T., Wagner-Dobler, I., 2005. Microbial transformations of mercury: potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Adv. Appl. Microbiol.* 57, 1-52.
- Belias, C., Bikas, V., Dassenakis, M., Scoullous, M., 2003. Environmental impacts of coastal aquaculture in Eastern Mediterranean Bays. The case of Astakos Gulf, Greece. *Environ. Sci. Pollut Res.* 10 (5), 287-295.
- Belias, C., Dassenakis, M., Scoullous, M., 2007. Study of the N, P, and Si fluxes between fish farm sediment and seawater. Results of simulation experiments employing a benthic chamber under various redox conditions. *Mar. Chem.* 103, 266-275.

- Belzile, N., Lang, C.-Y., Chen, Y.-W., Wang, M., 2008. The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. *Sci. Tot. Environ.* 405 (1-3), 226-238.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.F., Riedel, G.S., Sullivan, K., 1998. Mercury cycling in the Patuxent River and Estuary, MD, USA. *Biogeochem.* 40, 249-265.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., 1999a. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria. *Environ Toxicol. Chem.* 18, 2138-2141.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A., 1999b. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability in sediment pore waters. *Environ Sci. Technol.* 33, 951-957.
- Benoit, J., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P., Miller, C., 2003. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements: ACS Symposium Series #835*. Y. Chai, O.C. Braids, (eds.) American Chemical Society, Washington, D.C., 262-297.
- Berner, R.A., 1971. *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York, 240 pp.
- Biester, H., Scholz, C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 233-239.
- Boatto V., Signora W., 1985. *Le valli da pesca della laguna di Venezia*. Università degli studi di Padova. Istituto di economia e politica agraria, Padova: 232 pp
- Aiken, G., Haitzer, M., Ryan, J. N., Nagy, K., 2003. Interactions between dissolved organic matter and mercury in the Florida Everglades. *J. Phys. IV* 107, 29-32.
- Borja, A., Bricker, S.B., Dauer, D.M., Demetriades, N.T., Ferreira, J.G., Forbes, A.T., Hutchings, P., Jia, X., Kenchington, R., Marques, J.C., Zhu, C., 2008. Overview of integrative tools and methods in assessing ecological integrity in estuarine and coastal systems worldwide. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 1519-1537.
- Brambati, A., 1970. Provenienza, trasporto e accumulo dei sedimenti recenti nelle lagune di Marano e di Grado e nei litorali tra i fiumi Isonzo e Tagliamento. *Memorie della Società Geologica Italiana* 9, 281-329.
- Brambati, A., 1997. *Metalli pesanti nelle lagune di Marano e Grado. Piano di studi finalizzato all'accertamento di sostanze persistenti nelle Lagune di Marano e Grado ed al loro risanamento*. (RFVG) Direzione Regionale dell'Ambiente, Servizio dell'Idraulica, Trieste, 174 pp.
- Brambati, A., 2001. Coastal sediments and biota as indicators of Hg contamination in the Marano and Grado Lagoons. *RMZ: Mater. Geoenviron.* 48, 165-171.

- Brambati, A., Covelli, S., Piani, R., Fanzutti, G.P., Predonzani, S., Del Negro, M., Acquavita, A., De Vittor, C., Tamberlich, F., 2005. Rimobilizzazione e biodisponibilità del mercurio in ambienti lagunari e fluviali regionali. Progetto di ricerca biennale – Relazione conclusiva, Regione Friuli-Venezia Giulia – Direzione Regionale Formazione, Ricerca e Università, 191 pp.
- Chen, C.Y., Driscoll, C.D., Lambert, K.F., Mason, R.P., Rardin, L.R., Serrell, N., Sunderland E.M., 2013. Marine mercury fate: from sources to seafood consumers. *Environ. Res.* 119, 1-2.
- Cheng, H., Hu, Y., 2010. China needs to control mercury emission from municipal solid waste (MSW) incineration. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7994-7995.
- Clarkson, T.W., Magos, L., 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36(8), 609-662.
- Compeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate reducing bacteria: principles methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 498-502.
- Conley, D.J., 2000. Biogeochemical nutrient cycles and nutrient management strategies. *Hydrobiologia*, 410, 87-96.
- Cosolo, M., Sponza, S., Fattori, U., 2015. La laguna di Marano e Grado: un mosaico di biodiversità - un patrimonio da preservare. Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Udine, 52 pp.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea). *Appl. Geochem.* 16, 541-558.
- Covelli, S., Piani, R., Kotnik, J., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 2006a. Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: The Isonzo River mouth (northern Adriatic Sea). *Sci. Tot. Environ.* 368 (1), 210-223.
- Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006b. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Mar. Geol.* 230, 29-51.
- Covelli, S., Piani, R., Acquavita, A., Predonzani, S., Faganeli, J., 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated to a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Mar. Pollut. Bull.* 55, 436-450.
- Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M., 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Appl. Geochem.* 23 (3), 529-546.
- Covelli, S., Acquavita, A., Piani, R., Predonzani, S., De Vittor, C., 2009. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 82, 273-284.

- Covelli, S., Langone, L., Acquavita, A., Piani R., Emili, A., 2012. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Est Coast Shelf Sci* 13:7–19.
- Covelli, S., Petranich, E., Langone, L., Emili, A., Acquavita, A., 2017. Historical sedimentary trends of mercury and other trace elements from two saltmarshes of the Marano and Grado lagoon (northern Adriatic Sea). *J Soils Sediments* 17, 1972-1985.
- Crise, A., Kaberi, H., Ruiz, J., Zatsepin, A., Arashkevich, E., et al. 2015. A MSFD complementary approach for the assessment of pressures, knowledge and data gaps in Southern European Seas: The PERSEUS experience. *Mar. Pollut. Bull.* 95, 28-39.
- D'Aiotti, A., Altobelli, A., Cabrini, M., 2007. La Vallicoltura nella laguna di Grado: impatti e problematiche di due valli da pesca.
- Dahlback, B., Gunnarson, L.a.H., 1981. Sedimentation and Sulfate Reduction Under a Mussel Culture. *Mar Biol.* 63, 269-275.
- De Vittor, C., Faganeli, J., Emili, A., Covelli, S., Predonzani, S., Acquavita, A., 2012. Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado lagoon (Northern Adriatic sea, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 57-70.
- Drovenik M, 1990. Importance of Idrija mine for understanding of mineral deposits. *Idrijski razgledi* 34, 12-16.
- Ebinghaus, R., Turner, R.R., Lacerda, D., Vasiliev, O., Salomons, W., 1999. Mercury contaminated sites-characterization, risk assessment and remediation. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Environmental Science, Springer Verlag, 538 pp.
- Emili, A., Carrasco, L., Acquavita, A., Covelli S., 2014. 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.* 21, 4124-4133.
- Faganeli, J., Horvat, M., Covelli, S., Fajon, V., Logar, M., Lipej, L., Cermelj, B., 2003. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Sci. Tot. Environ.* 304, 315-326.
- Fent, K., 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 1-117.
- Fernández-Martínez, R., Larios, R., Gómez-Pinilla, I., Gómez-Mancebo, B., López-Andrés, S., Ioredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, I., 2015. Mercury accumulation and speciation in plant and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma* 253-254, 30-38.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., 1986. Mercury in the Mediterranean Basin. *Mar. Pollut. Bull.* 17, 533-534.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., 1992. Mercury concentration in the water, particulate matter, plankton and sediment of the Adriatic Sea. *Mar. Chem.* 38, 237-249.

- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., 2007a. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chem. Rev.* 107 (2), 641-662.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Heinrich, D.H., Karl, K.T., 2007b. Geochemistry of mercury in the environment. *Treatise on geochemistry*. Oxford: Pergamon; 1-47 p.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 457-464.
- Frignani, M., Langone, L., 1991. Accumulation rates and ^{137}Cs distribution in sediments off the Po River delta and the Emilia-Romagna coast (northwestern Adriatic Sea, Italy). *Cont. Shelf Res.*, 11, 525-542.
- Frignani, M., Langone, L., Albertazzi, S., Ravaioli, M., 1993. Cronologia di sedimenti marini. Analisi di ^{210}Pb via ^{210}Po per spettrometria alfa. IGM-CNR Technical Report n. 28, 24 pp.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, N.A., Luedtke, G.R., Heath, G.R., Cullen, C., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 43, 1075-1090.
- Frost, T.M., Montz, P.K., Kratz, T.K., Badillo, T., Brezonik, P.L., Gonzalez, M.J., Rada R.G, Watras C.J., 1999. Multiple stresses from a single agent: diverse responses to the experimental acidification of Little Rock Lake, Wisconsin. *Limnol. Oceanogr.* 44, 784-794.
- Gatto F., Marocco R., 1992. Caratteri geomorfologici ed antropici della Laguna di Grado (Alto Adriatico). *Gortania – Atti del Museo Friulano di Storia Naturale* 14, 19-39.
- Gatto, F., Marocco, R., 1992. Caratteri morfologici ed antropici della laguna di Grado (Alto Adriatico). *Gortania* 14, 19-42.
- 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. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 116-125.
- Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulphate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2281-2287.
- Gilmour, C.C., Krabbenhoft, D., Orem, W., Aiken, G., Roden, E., 2007 Appendix 3B-2: status report on ACME studies on the control of mercury methylation and bioaccumulation in the Everglades. Volume I, The South Florida environment. The South Florida Water Management District and Florida Department of Environmental Protection, West Palm Beach, FL.

- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Ederington, M.C., Bell, J.T., Benoit, J.M., Gill, G.A., Stordal, M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern verglades. *Biogeochemistry* 40, 327-345.
- Golding, G.R., Kelly, C.A., Sparling, R., P. C. Loewen, P.C., Rudd, J.W.M., Barkay, T., 2002. Evidence for facilitated uptake of Hg(II) by *Vibrio anguillarum* and *Escherichia coli* under anaerobic and aerobic conditions. *Limnol. Oceanogr.* 47, 967-975.
- Goñi, M.A., Teixeira, M.J., Perkey, D.W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 57, 1023-1048.
- Gosar, M., Pirc S., Bidovec, M., 1997a. Mercury in the Idrija River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *J. Geochem. Explor.* 58, 125-131.
- Gosar, M., Pirc, S., Bidovec, M., 1997b. Distribution of mercury in the atmosphere over Idrija, Slovenia. *Environ. Geochem. Health.* 19, 101-110.
- Haitzer, M., Aiken, G.R., Ryan, J.N., 2003. Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37:2436–2441. Crossref,
- Haitzer, M., Aiken, G.R., Ryan, J.N., 2003. Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37 (11), 2436-2441.
- Halpern, B.S., Selkoe, K. a., Micheli, F., Kappel, C. V., 2007. Evaluating and ranking the vulnerability of global marine ecosystems to anthropogenic threats. *Conserv. Biol.* 21, 1301-1315.
- Harmon, S.M., King, J.K., Gladden J.B., Chandler, G.T., Newman L.A., 2004. Methylmercury formation in a wetland mesocosm amended with sulphate. *Environ. Sci. Technol.* 38, 650-656.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Kotnik, J., Esbrí, J. M., Martínez-Coronado, A., Horvat, M., López-Berdonces, M. A., Llanos, W., Vaselli, O., Nisi, B., Mashyanov, N., Ryzov, V., Spiric, Z., Panichev, N., McCrindle, R., Feng, X., Fu, W., Lillo, J., Loredó, J., García, M. E., Alfonso, P., Villegas, K., Palacios, S., Oyarzún, J., Maturana, H., Contreras, F., Adams, M., Ribeiro-Guevara, S., Niecenski, L. F., Giammanco, S., Huremović, J., 2014. A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa, and China: separating fads from facts. *Environ. Geochem. Health* 36, 713-734.
- Jeremiason, J.D., Engstrom, D.R., Swain, E.B., Nater, E.A., Johnson, B.M., Almendinger, J.E., Monson B.A., Kolka, R.K., 2006. Sulfate addition increases methylmercury production in an experimental wetland. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3800-3806.
- Kalantzi, I., Pergantis, S.A., Black, K.D., Shimmield, T.M., Papageorgiou, N., Tsapakis, M., Karakassis, I., 2016. Metals in tissues of seabass and seabream reared in sites with oxic and anoxic substrata and risk assessment for consumers. *Food Chem.* 194, 659-670.

- Kerin, E., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Mason, R.P., 2006. Mercury methylation among the dissimilatory iron-reducing bacteria. Published online October 2006. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (12), 7919-7921.
- King, J.K., Kostka, J.E., Frisher, M.E., Saunders, F.M., 2000. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (6), 2430-2437.
- King, J.K., Kostka, J.E., Frischer, M.E., Saunders, F.M., Jahnke, R.A., 2001. A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 35 (12), 2491-2496.
- Lalonde, J.D., Amyot, M., Kraepiel, A.M., Morel, F.M.M., 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 35 (7), 1367-1372.
- Lambertsson, L., Nilsson, M., 2006. Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1822-1829.
- Liu, G., Cai, Y., O' Driscoll, N., 2012. In: *Environmental Chemistry and toxicology of mercury*, by John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 574 pp.
- Martin-Doimeadios, R.C., Tessier, E., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Duran, R., Caumette, P., Donard, O.F.X., 2004. Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Mar. Chem.* 90, 107-123.
- Marvin-DiPasquale, M., Agee, J.L., MCGowan, C., Oremland, R.S., Thomas, M., Krabbenhoft, D., Gilmour, C.C., 2000. Methyl-mercury degradation pathways: a comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4908-4916.
- Marvin-DiPasquale, M.C., Agee, J.L., Bouse, R.M., Jaffe, B., 2003. Microbial cycling of mercury in contaminated pelagic and wetland sediments of San Pablo Bay, California. *Env. Geol.* 43, 260-267.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., 1993. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep sea Res part I: Oceanogr Res Pap* 40, 1897-1924.
- Manson, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 58 (15), 3191-3198.
- Mason, R.P., Rolfhus, K.R., Fitzgerald, W.F., 1998. Mercury in the North Atlantic. *Mar. Chem.* 61, 37-53.

- Mason, R.P., Benoit, J.M., 2003. Organomercury compounds in the environment. In: Craig P.J., editor. Organometallic compounds in the environment. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & sons, Ltd.
- Mehrotra, A.S., Sedlak, D.L., 2005. Decrease in net mercury methylation rates following iron amendment to anoxic wetland sediment slurries. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2564-2570.
- Miller, C.L. 2006. The Role of Organic Matter in the Dissolved Phase Speciation and Solid Phase Partitioning of Mercury. Dissertation, University of Maryland, 159 pp.
- Mlakar, L., 1974. An outline of production of the Idrija mercury mine through the centuries. *Idrijski razgledi*, 3-4, 1-115.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Ann. Rev. Ecol. Sys.* 29, 543-566.
- Munthe, J., Bodaly, R.A.D., Branfireun, B.A., Driscoll, C.T., Gilmur, C.C., Harris, R., Horvat, M., Lucanotte, M., Malm, O., 2007. Recovery of mercury-contaminated fisheries. *Ambio* 36 (1), 33-44.
- Navarro, A., Biester, H., Mendoza, J.L., Cardellach, E., 2006. Mercury speciation and mobilization in contaminated soils of the Valle del Azogue Hg mine. *Environ. Geol.* 49, 1089-1101.
- Nittrouer C.A., Sternberg R.W., Carpenter R., Bennett J.T. (1979). The use of Pb-210 geochronology as a sedimentological tool: Application to the Washington continental shelf. *Mar. Geol.*, 31: 297-316.
- Nriagu, J.O., 1979. The biogeochemistry of mercury in the environment. New York (NY): Elsevier/North Holland Biomedical Press: 696 p.
- Nriagu, J.O., 1994. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters. *Sci. Tot. Environ.* 154 (1), 1-8.
- O'Driscoll, N.J., Siciliano, S.D., Lean, D.R.S., 2003. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury in freshwater lakes. *Sci. Tot. Environ.* 304 (1-3), 285-294.
- O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., Loseto, L., Carignan, R., Siciliano, S.D., .2004. Effect of Dissolved Organic Carbon on the Photoproduction of Dissolved Gaseous Mercury in Lakes: Potential Impacts of Forestry. *Environ. Sci. Technol.* 38 (9), 2664-2672.
- Oremland, R.S., Culbertson, C.W., Winfrey, M.R., 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 130-137.
- Ogrinc, N., Faganeli, J., 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 67, 579-588.

Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, A., Faganeli, J., Horvat, M., Contin, M. Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sediment-water interface in anthropogenically modified lagoon environments. *J Environ. Sci.* DOI: doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.014

Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, A., De Vittor, C., Faganeli, J., Contin, M. Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish farming system (northern Adriatic Sea, Italy). *Sci. Tot. Environ.*, *revised version submitted*.

Piani, R., Covelli, S., 2001. Contributo antropico di metalli pesanti e ^{137}Cs nei sedimenti del bacino di Buso (Laguna di Marano e Grado, Italia settentrionale). *Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta geologica* 77, 169-177.

Piani, R., Covelli, S., Biester, H., 2005. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic sea, Italy): source identification by analyses of Hg phases. *Appl. Geochem.* 20, 1546-1559.

Pirrone, N., Mahaffey, K.R., 2005. Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World. New York: Springer, 744 p.

PubMedKelly, C.A., Rudd, J.W.M., Holoka, M.H., 2003. Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: implications for Hg cycling. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2941-2946.

Ravichandran, M., Aiken, G.R., Reddy, M.M., Ryan, J.N., 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulphide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3305-3311.

Redfield, A.C., Ketchum, B.A., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms in the composition of seawater. In: Hill, M.N. (Ed.), *The Sea: Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas* (Vol. 2). Interscience, New York, 26-77 pp.

Ruiz-Fernández, A.C., Sprovieri, M., Piazza, R., Frignani, M., Sanchez-Cabeza, J.-A., Feo, M.L., Bellucci, L.G., Vecchiato, M., Pérez-Bernal, L.H., Páez-Osuna, F., 2012. ^{210}Pb -derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. *Geochim. Cosmochim. Acta* 82, 136-153.

Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury-An overview. *Atmos. Environ.* 32, 809-822.

Sellers, P., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., MacHutchon, A.R., 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380, 694-697.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *J. Sediment. Petrol.* 24, 151-158.

Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A., 2004. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.* 85, 473-485.

Siciliano, S.D., O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., 2002. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.* 36 (14), 3064-3068.

Siciliano, S.D., O'Driscoll N.J., Tordon, R., Hill J., Beauchamp,S., Lean, D.R.S., 2005. Abiotic production of methylmercury by solar radiation. *Environ. Sci. Technol.* 39 (4), 1071-1077.

Sladek, C., Gustin, M.S., 2003. Evaluation of sequential and selective extractions methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry* 18, 567-576.

Sladonja, B., Bettoso, N., Zentilin, A., Tamberlich, F., Acquavita, A., 2011. Manila clam (*Tapes philippinarum*, Adams and Reeve, 1852) in the Lagoon of Marano and Grado (Northern Adriatic Sea, Italy): socio-economic and environmental pathway of a shell farm. In: Sladonja, B. (Ed.), *Aquaculture and the Environment e A Shared Destiny*, 51-78 p.

Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 26 (1), 1-43.

Streets, D.G., Zhang, Q., Wu, Y., 2009. Projections of global mercury emissions in 2050. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2983-2988.

Tas, J.W., Keizer, A., Opperhuizen, A., 1996. Bioaccumulation and lethal body burden of four triorganotin compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 146–154.

Turritto, A., Acquavita, A., Bezzi, B., Covelli, S., Fontolan, G., Petranich, E., Piani, R., Pillon, S., 2017. Suspended particulate mercury associated with tidal fluxes in a lagoon environment impacted by cinnabar mining activity (northern Adriatic Sea). *J. Environ. Sci.* DOI: doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.009.

Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 31 (3), 241-293.

USEPA, 1997. EPA. Mercury study report to congress. Washington (DC): Office of air quality and standards and office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-009.

Warner, K.A., Roden, E.E., Bonzongo, J-C., 2003. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37 (10), 2159-2165.

Weber, J.H., 1993. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere* 26 (11), 2063-2077.

WHO, 1990. Environmental Health Criteria 101: Methylmercury, World Health Organization, 1122 Geneva.

Winfrey, M.R., Rudd, J.W.M., 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes: a review. *Environ. Tox. Chem.* 9, 853-869.

Zhang, H., Lindberg, S.E., 2001. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 35 (5), 928-935.

Zhong, H., Wang, W.X., 2009. Inorganic mercury binding with different sulfur species in anoxic sediments and their gut juice extraction. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1851-1857.

Sito Osmer-ARPA. <http://www.osmer.fvg.it/archivio.php?p=stazione&ln=&m=0>.

ALLEGATI

Allegato 1. Mercurio totale (mg kg^{-1}) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$, granulometrie e valori del potenziale di ossido-riduzione nei sedimenti superficiali (primi 2 cm).

Benna	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N _{tot}	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{tot}	Sabbia (%)	Silt (%)	Argilla (%)	Cl. Shepard (1954)	Eh
	mg kg^{-1}	%	%	%	%	%	%		2000-62.5 μm	62.5-2 μm	< 2 μm		mV
VN-1	3.50	0	75	25	0.24	5.55	2.72	13.5	16.7	75.1	8.2	silt	-349
VN-2	7.15	13	76	11	0.24	5.56	2.42	12.0	14.6	77.7	7.7	silt	-122
VN-3	2.25	0	78	22	0.25	5.87	2.33	11.1	21.4	72.4	6.2	silt sabbioso	-380
VN-4	9.73	4	80	17	0.39	7.11	1.99	6.0	24.0	73.2	2.7	silt sabbioso	-238
VN-5	5.91	8	79	13	0.31	6.18	3.29	12.6	18.2	75.3	6.5	silt	70
VN-6	7.16	5	91	5	0.17	6.14	2.48	17.5	22.7	72.8	4.5	silt sabbioso	-87
VN-7	8.72	0	88	12	0.19	5.73	1.63	10.0	16.4	76.6	7.0	silt	45
VN-8	3.22	3	79	18	0.23	5.67	1.94	10.1	13.9	79.8	6.3	silt	-130
VN-9	5.99	10	68	22	0.26	5.88	2.15	9.6	15.1	76.2	8.8	silt	-102
VN-10	7.93	0	95	5	0.27	6.13	2.34	10.3	15.2	76.1	8.6	silt	-280
VN-11	8.53	10	71	19	0.23	5.38	2.25	11.7	17.3	75.6	7.1	silt	-187
VN-12	3.91	0	83	17	0.19	4.84	0.07	0.4	17.9	75.6	6.4	silt	-60
VN-13	5.86	0	71	29	0.34	5.75	2.55	8.9	17.9	74.8	7.2	silt sabbioso	-307
VN-14	5.68	6	54	40	0.49	6.26	4.00	9.5	41.2	55.4	3.4	silt sabbioso	-151
VN-15	8.74	6	40	54	0.16	5.16	1.60	11.7	10.8	80.8	8.5	silt	-203
VN-16	9.78	6	84	10	0.25	6.54	2.15	10.0	22.3	72.5	5.2	silt sabbioso	-133
VN-17	8.73	10	70	20	0.28	6.38	2.00	8.5	23.8	70.5	5.7	silt sabbioso	-209
VN-18	7.90	21	71	8	0.29	8.39	2.35	9.5	42.8	55.0	2.2	silt sabbioso	-115
VN-19	8.95	20	72	8	0.32	7.00	2.70	9.8	35.0	61.9	3.1	silt sabbioso	-170
VN-20	5.33	14	75	11	0.56	6.79	4.45	9.3	34.8	62.5	2.7	silt sabbioso	88
M-1	17.4	25	72	3	0.08	6.6	0.89	13.0	19.4	72.2	8.4	silt sabbioso	-150

Allegato 2. Mercurio totale (mg kg⁻¹) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare C_{org}/N_{tot} e granulometrie nei livelli sub-campionati della carota VN-2.

Profondità carota (cm)	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N _{tot}	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{tot}	Sabbia	Silt	Argilla	Cl. Shepard (1954)
	mg kg ⁻¹	%	%	%	%	%	%		%	%	%	
	VN-2								2000-62.5 μm	62.5-2 μm	(< 2 μm)	
0-1	6.13	17	73	10	0.18	6.31	1.39	9.3	22	73	5	silt sabbioso
1-2	5.43	16	64	21	0.16	6.24	1.55	11.3	23	73	5	silt sabbioso
2-3	5.57	5	80	15	0.17	6.46	1.91	13.1	20	74	5	silt sabbioso
3-4	5.54	7	76	17	0.18	6.41	1.73	11.5	22	71	7	silt sabbioso
4-5	7.25	2	82	16	0.19	5.98	1.76	11.1	17	76	7	silt
5-6	6.46	17	64	19	0.18	6.01	2.12	13.7	25	68	7	silt sabbioso
6-7	6.54	10	70	19	0.16	5.82	1.73	12.6	19	74	7	silt sabbioso
7-8	5.99	0	79	21	0.16	5.96	2.00	14.5	22	72	6	silt sabbioso
8-9	7.06	15	68	17	0.16	5.98	2.16	16.2	24	70	6	silt sabbioso
9-10	5.62	0	79	21	0.17	5.82	1.77	12.5	21	72	7	silt sabbioso
19-20	5.89	0	51	49	0.17	5.31	1.54	10.5	14	78	8	silt
29-30	6.95	2	38	60	0.16	5.36	2.08	15.1	12	77	11	silt
39-40	1.54	11	46	43	0.18	6.62	2.60	16.9	28	65	7	silt sabbioso
40-41	1.51	3	49	48	0.19	6.03	1.81	11.4	28	64	7	silt sabbioso
41-42	1.22	3	50	47	0.17	6.07	2.14	14.7	26	66	8	silt sabbioso

Allegato 3. Mercurio totale (mg kg^{-1}) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ e granulometrie nei livelli sub-campionati della carota VN-4.

Profondità carota (cm)	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N_{tot}	C_{tot}	C_{org}	$C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$	Sabbia	Silt	Argilla	Cl. Shepard (1954)
	mg kg^{-1}	%	%	%	%	%	%		%	%	%	
VN-4									(2000-62.5 μm)	(62.5-2 μm)	(< 2 μm)	
0-1	12.82	25	70	5	0.46	7.44	2.00	5.1	23	74	3	silt sabbioso
1-2	11.34	25	68	7	0.44	6.87	4.05	10.9	17	78	4	silt
2-3	8.16	2	81	17	0.43	6.82	1.81	4.9	17	79	4	silt
3-4	9.01	4	70	26	0.35	6.40	3.53	11.8	17	78	4	silt
4-5	11.11	14	54	32	0.26	5.85	2.93	13.1	20	75	6	silt sabbioso
5-6	14.13	25	44	31	0.21	5.57	3.44	19.6	19	76	5	silt
6-7	11.45	0	55	45	0.16	5.40	3.14	22.9	24	69	7	silt sabbioso
7-8	16.42	22	41	37	0.15	5.31	2.59	20.1	27	65	7	silt sabbioso
8-9	12.31	0	56	44	0.17	5.45	2.20	15.5	23	71	6	silt sabbioso
9-10	15.01	14	43	43	0.17	5.64	1.83	12.6	28	65	7	silt sabbioso
19-20	11.26	4	27	68	0.50	11.78	1.83	4.3	64	34	1	sabbia siltosa
29-30	22.4	1	50	49	0.46	11.33	1.85	4.7	67	32	1	sabbia siltosa
39-40	18.28	5	24	71	0.14	7.76	2.20	18.3	60	38	2	sabbia siltosa
49-50	7.83	0	19	81	0.20	8.33	8.15	47.5	54	42	4	sabbia siltosa
57-58	5.68	0	34	66	0.27	7.48	3.66	16.1	43	51	6	silt sabbioso

Allegato 4. Mercurio totale (mg kg⁻¹) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare C_{org}/N_{tot} e granulometrie nei livelli sub-campionati della carota VN-12.

Profondità carota (cm)	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N _{tot}	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{tot}	Sabbia	Silt	Argilla	Cl. Shepard (1954)
	mg kg ⁻¹	%	%	%	%	%	%		%	%	%	
VN-12									2000-62.5 μm	62.5-2 μm	< 2 μm	
0-1	3.04	2	91	7	0.19	5.11	1.6	10.1	19	74	7	silt sabbioso
1-2	3.43	9	79	12	0.22	5.17	1.8	9.5	28	66	6	silt sabbioso
2-3	5.23	21	67	12	0.21	4.78	1.9	10.6	18	74	8	silt sabbioso
3-4	5.16	19	69	12	0.19	4.42	1.8	11.1	16	74	9	silt sabbioso
4-5	5.84	19	70	11	0.18	4.28	1.8	11.3	19	71	10	silt sabbioso
5-6	5.70	16	73	12	0.18	4.00	1.8	11.5	19	69	11	silt sabbioso
6-7	5.61	18	70	12	0.17	3.92	1.7	12.0	13	79	9	silt
7-8	5.30	10	77	14	0.14	3.82	1.6	14.0	10	79	11	silt
8-9	3.99	7	77	16	0.14	4.04	1.3	10.9	12	77	10	silt
9-10	1.94	33	51	16	0.12	3.22	1.2	12.6	11	78	11	silt
19-20	0.14	1	99	0	0.08	3.47	0.9	13.9	5	82	13	silt
29-30	0.09	0	100	0	0.07	3.27	0.7	12.4	6	80	13	silt
39-40	0.06	0	100	0	0.06	3.63	0.7	14.4	8	78	14	silt
42-43	0.06	0	100	0	0.08	3.60	0.8	12.8	11	76	13	silt

Allegato 5. Mercurio totale (mg kg⁻¹) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare C_{org}/N_{tot} e granulometrie nei livelli sub-campionati della carota VN-18.

Profondità carota (cm) VN-18	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N _{tot}	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{tot}	Sabbia	Silt	Argilla	Cl. Shepard (1954)
	mg kg ⁻¹	%	%	%	%	%	%		%	%	%	
									2000-62.5 μm	62.5-2 μm	< 2 μm	
0-1	2.81	5	76	20	0.35	8.53	2.7	9.1	35	62	3	silt sabbioso
1-2	3.89	28	60	12	0.42	8.26	2.7	7.5	30	66	4	silt sabbioso
2-3	4.77	28	57	15	0.36	8.36	2.7	8.8	29	68	3	silt sabbioso
3-4	3.89	0	82	18	0.31	8.10	2.2	8.4	27	70	3	silt sabbioso
4-5	4.68	12	71	17	0.29	8.19	2.5	9.9	31	67	3	silt sabbioso
5-6	6.23	30	57	13	0.26	7.91	2.2	9.8	31	66	3	silt sabbioso
6-7	4.81	0	81	19	0.15	8.03	1.4	10.8	31	65	4	silt sabbioso
7-8	5.02	18	61	20	0.14	7.33	1.5	12.1	35	59	6	silt sabbioso
8-9	7.09	20	63	17	0.13	7.44	1.5	13.6	38	57	5	silt sabbioso
9-10	7.81	54	31	14	0.11	7.67	1.5	16.3	31	64	5	silt sabbioso
19-20	10.80	45	35	20	0.14	7.34	1.7	14.5	36	57	6	silt sabbioso
29-30	5.32	35	21	45	0.09	8.26	2.3	32.0	42	52	6	silt sabbioso
39-40	9.34	29	28	43	0.11	7.89	1.7	19.1	83	15	1	sabbia
49-50	17.42	12	19	69	0.12	6.70	1.9	18.4	45	50	5	silt sabbioso
55-56	17.37	12	32	56	0.14	6.96	2.2	18.4	43	51	6	silt sabbioso

Allegato 6. Mercurio totale (mg kg^{-1}) e speciazione Hg (%), azoto, carbonio totale e organico (%), rapporto molare $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ e granulometrie nei livelli sub-campionati della carota VN-20.

Profondità carota (cm)	THg	Hg(0)	Hg-bound	HgS	N _{tot}	C _{tot}	C _{org}	C _{org} /N _{tot}	Sabbia	Silt	Argilla	Cl. Shepard (1954)
	mg kg^{-1}	%	%	%	%	%	%		%	%	%	
VN-20									2000-62.5 μm	62.5-2 μm	< 2 μm	
0-1	3.74	0	89	11	0.54	7.16	4.1	8.9	21	74	5	silt sabbioso
1-2	4.25	1	88	11	0.52	6.66	4.1	9.2	19	76	5	silt
2-3	5.42	6	79	14	0.45	6.38	3.6	9.5	22	72	6	silt sabbioso
3-4	8.52	29	58	14	0.33	5.21	2.7	9.7	21	72	6	silt sabbioso
4-5	7.96	25	58	17	0.28	4.94	2.5	10.5	19	75	7	silt sabbioso
5-6	7.99	26	56	18	0.25	4.61	2.3	10.6	15	76	9	silt
6-7	9.04	27	57	16	0.24	4.45	2.2	10.6	32	62	6	silt sabbioso
7-8	8.18	23	51	26	0.23	4.33	2.2	11.2	16	73	11	silt sabbioso
8-9	7.96	14	55	31	0.21	4.11	2.0	11.2	15	77	8	silt
9-10	7.56	11	70	19	0.19	3.91	2.0	12.0	12	78	9	silt
19-20	4.28	25	59	16	0.21	3.00	2.3	13.2	31	59	10	silt sabbioso
29-30	0.40	0	85	15	0.22	4.13	2.5	13.7	30	63	8	silt sabbioso
39-40	0.08	46	54	0	0.25	5.76	3.2	15.1	46	50	4	silt sabbioso
44-45	0.07	35	65	0	0.10	4.72	1.1	12.7	12	74	14	silt argilloso

Allegato 7. Concentrazione media di PHg (ng L⁻¹) e rispettivi intervalli di concentrazione in alcuni ambienti costieri italiani.

Località	Periodo	Settore	N° camp.	PHg (ng L ⁻¹)
Foce Isonzo (Covelli et al. 2006a)	febbraio 2002	sup	8	7.15 (2.13-14.6)
		fondo	8	10.5 (3.59-27.1)
	maggio 2002	sup	9	19.8 (2.40-31.1)
		fondo	9	32.9 (6.00-97.2)
	agosto 2002	sup	7	25.3 (8.76-97.6)
		fondo	9	28.8 (4.24-65.4)
Golfo di Trieste (Faganeli et al., 2003. a = dati espressi in µg g ⁻¹)	giugno 1995	sup	7	1.42 (0.13-3.12) a
		fondo	7	0.40 (0.05-0.68) a
	settembre 1995	sup	6	1.52 (0.13-3.24) a
		fondo	6	1.75 (0.09-4.72) a
Golfo di Trieste <i>plume</i> f. Isonzo (Covelli et al., 2007)	novembre 2003	sup	6	71.5 (112-12) solo <i>plume</i>
		fondo	6	18.1 (84-0.83) solo <i>plume</i>
Laguna di Marano (Covelli et al., 2009)	2009		6	18.4 (4.8-32.1)
Mar Adriatico settentrionale (Ferrara e Maserti, 1992)	1990		20	5.02 (1.14-15.3)
Mar Adriatico centrale (Ferrara e Maserti, 1992)	1990		7	0.93 (0.11-1.78)
Mar Adriatico meridionale (Ferrara e Maserti, 1992)	1990		6	0.40 (0.09-1.71)
Mar Tirreno (fascia costiera) (Ferrara e Maserti, 1986)	1980-82		13	3.4 (1.5-8.0)
Mar Tirreno (mare aperto) (Ferrara e Maserti, 1986)	1980-82		18	1.1 (0.3-1.5)

Allegato 8. Misure biometriche (lunghezza totale, L-Tot, lunghezza standard, L-Std, peso) e concentrazioni di Hg totale su peso fresco in 5 individui di *C. labrosus*, *L. saliens*, *L. aurata*, dopo pascolo estensivo di uno o due anni (dati relativi al 2016).

Pascolo estensivo							
Specie - 2016	Numero	L-Tot (cm)	L-Std (cm)	peso (g)	Hg (mg kg ⁻¹)	SD	%RSD
<i>Chelon labrosus</i> 2 anni	Individuo_1	27.5	23.0	213.6	0.27	0.03	10
	Individuo_2	26.8	22.2	193.9	0.26	0.04	14
	Individuo_3	27.0	21.8	196	0.25	0.02	9
	Individuo_4	24.4	20.2	145	0.36	0.02	6
	Individuo_5	22.8	18.5	122.3	0.31	0.01	4
<i>Liza saliens</i> 2 anni	Individuo_1	20.2	16.6	65.1	0.15	0.01	6
	Individuo_2	22.5	19.1	92.8	0.08	0.01	9
	Individuo_3	23.0	19.0	95.6	0.17	0.01	4
	Individuo_4	23.5	19.6	103.3	0.11	0.00	0
	Individuo_5	20.5	17.1	66.3	0.09	0.01	7
<i>Liza aurata</i> 2 anni	Individuo_1	29.0	23.6	187.5	1.12	0.25	22
	Individuo_2	29.2	24.0	209.7	0.94	0.01	1
	Individuo_3	29.2	23.7	206.8	0.75	0.08	10
	Individuo_4	29.0	23.8	196.5	0.90	0.12	13
	Individuo_5	29.2	24.0	210	1.04	0.13	13

Allegato 9. Misure biometriche (lunghezza totale, L-Tot, lunghezza standard, L-Std, peso) e concentrazioni di Hg totale su peso fresco in 10 individui di *S. aurata* e *D. labrax* dopo pascolo estensivo di uno o due anni (dati relativi al 2016).

Pascolo estensivo							
Specie - 2016	Numero	L-Tot (cm)	L-Std (cm)	peso (g)	Hg (mg kg ⁻¹)	SD	%RSD
<i>Sparus aurata</i> 1 anno	Individuo_1	18.6	14.8	80.7	3.30	0.36	11
	Individuo_2	18.1	14.4	79.7	2.69	0.04	2
	Individuo_3	18.6	15	81.1	2.17	0.04	2
	Individuo_4	18.2	14.6	82.7	1.80	0.20	11
	Individuo_5	18.0	14.4	73.4	2.74	0.04	1
	Individuo_6	18.5	14.8	81.1	3.03	0.09	3
	Individuo_7	19.0	15.3	89.3	1.52	0.06	4
	Individuo_8	20.0	16.5	110.3	3.15	0.08	3
	Individuo_9	17.8	14.5	67.0	4.07	0.02	0
	Individuo_10	18.4	14.7	73.4	2.15	0.01	0
<i>Sparus aurata</i> 2 anni	Individuo_1	25.3	20.4	241.3	2.07	0.02	1
	Individuo_2	25.0	20.4	237.8	3.65	0.21	6
	Individuo_3	25.3	20.7	240.4	1.88	0.09	5
	Individuo_4	25.0	20.3	213.8	4.58	0.00	0
	Individuo_5	24.7	20.3	235.6	2.98	0.04	1
	Individuo_6	25.4	21.0	242.2	2.49	0.01	0
	Individuo_7	25.4	20.8	228	2.44	0.01	0
	Individuo_8	25.7	21.3	241.8	1.74	0.05	3
	Individuo_9	26	21.4	239.4	4.40	0.08	2
	Individuo_10	25.8	21.5	243.4	2.15	0.03	2
<i>Dicentrarchus labrax</i> 2 anni	Individuo_1	28	24.0	240.6	3.87	0.17	4
	Individuo_2	29.8	25.3	246.3	4.66	0.03	1
	Individuo_3	29.8	25.2	260.5	4.25	0.00	0
	Individuo_4	28.2	23.8	215.9	4.80	0.13	3
	Individuo_5	27.0	22.6	209.5	3.60	0.24	7
	Individuo_6	27.8	27.0	217.4	5.53	0.09	2
	Individuo_7	29.0	24.5	234.3	3.45	0.11	3
	Individuo_8	29.0	24.6	236.6	5.46	0.45	8
	Individuo_9	28.7	24.3	211.6	3.31	0.02	1
	Individuo_10	27.9	23.2	198.1	3.90	0.01	0

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare di cuore il prof. Stefano Covelli, mio correlatore, senza il suo aiuto non avrei mai potuto raggiungere questo importante traguardo. Grazie per essere stato un grande esempio e per avermi formata professionalmente durante questi anni.

Ringrazio il prof. Marco Contin per avermi dato la possibilità di svolgere il dottorato di ricerca e per la disponibilità datami nel triennio.

Ringrazio tanto anche il prof. Jadran Faganeli, sempre presente, disponibile e pronto a dare preziosi consigli.

Grazie di cuore anche al Dottor Alessandro Acquavita, collega, amico nonché “mio personale numero verde h24”, per essersi sempre reso disponibile a dare una mano. E grazie per avermi permesso di frequentare i laboratori ARPA al fine di eseguire le analisi necessarie alla mia ricerca.

Un sentito ringraziamento va al gestore della valle, Claudio Furlanut, per la grande disponibilità e per averci permesso la fattibilità di questo studio. Grazie anche a tutto il suo *team* per l'aiuto durante le operazioni logistiche, in particolare alla signora Silvana per tutti i caffè e i pranzi cucinati.

Grazie anche a Nicola Bettoso per il suo aiuto nelle analisi biometriche e per le preziose informazioni fornitemi.

Grazie al Dottor Stefano Sponza per avermi sempre accompagnata in barca da Grado alla valle e ritorno e per avermi fatto conoscere l'avifauna ivi presente.

Grazie anche al Dott. Stefano Cirilli per la sua attività da subacqueo in valle. Ringrazio anche il Dott. Federico Lonzar e Gabriele Crevatin per averlo sostituito in un paio di occasioni.

Un grande ringraziamento è dovuto anche al nostro tecnico di Dipartimento Lorenzo Furlan, che ci ha riportati a terra sani e salvi durante il memorabile nubifragio del luglio 2016.

Un grazie è doveroso ai due tecnici del mio lab per essere stati sempre disponibili a darmi una mano: Mauro Bussi, per le analisi granulometriche e per avermi fornito sempre tutto il materiale da laboratorio necessario, e Cristiano Landucci per le analisi del carbonio e azoto nei sedimenti e per aver risolto le innumerevoli problematiche legate all'informatica.

Ringrazio Daniele Karlicek, tecnico del nostro Dipartimento, per le costruzioni e le innumerevoli riparazioni strumentali.

Un grazie è doveroso al Dottor Leonardo Langone per le analisi geocronologiche eseguite sui campioni di sedimento.

Desidero ringraziare la mia amica nonché collega Elena per il suo costante supporto e per l'aiuto datomi in lab.

Un sincero grazie va a tutta la mia famiglia!!

Ringrazio i miei cognati Alexia e Lorenzo e i miei nipotini Camilla e Diego per il loro costante incoraggiamento e supporto, in particolare ringrazio Alexia per tutto quello che fatto in questi tre anni, durante i quali io non avevo mai tempo...

Un immenso grazie va ai miei futuri suoceri Clara e Diego e a nonna Assunta, che mi hanno da subito accolta in famiglia e mi hanno sempre sostenuta.

Un grazie speciale va a loro: ai miei nonni (Claudia, Renato, Anita e Rino), a mio fratello Marco (per avermi allenata a concentrarmi nel bel mezzo della confusione) e alla morosa Carol

.....ma specialmente a loro...

.....la mia mamma e il mio papà, perché se sono arrivata fino a qui lo devo soltanto a loro. Vi voglio tanto bene, grazie di cuore!!

In ultimo, proprio perché le cose più belle si lasciano alla fine...

.....non bastano le parole per esprimere tutto l'aiuto, l'incoraggiamento e la forza datomi da sempre dal mio MORE, che mi supporta e sopporta da ben oltre dieci anni, e assieme a lui ho deciso di passare il resto della vita.

Attività di ricerca svolte nel corso del dottorato

ATTIVITÀ SVOLTE DA STUDENTE E DA TUTOR

Attività svolte da studente

Nel corso del triennio ho svolto un traineeship presso i laboratori ARPA FVG, sotto la supervisione del Dott. Alessandro Acquavita, per apprendere le tecniche di preparazione e analisi dei nutrienti nelle acque (nitriti, nitrati, ione ammonio, fosfati e silicati) e del metil-mercurio nei sedimenti.

Primo anno: 2014-2015

- Workshop: HYDROKARST, L'acquifero del Carso quale risorsa idrica strategica transfrontaliera. Il workshop si è svolto presso l'Area Science Park di Padriciano il 21/01/2015.
- Workshop: TRECORALA, "TREzze e CORalligeno dell'ALto Adriatico: valorizzazione e gestione sostenibile nel Golfo di Trieste", presso la Sala Convegni di Friulia il giorno 21/04/2015.
- Partecipazione a diversi seminari organizzati da professori e ricercatori dell'Università di Trieste nel corso del primo anno.
- Conseguimento della Certificazione GIS ECDL (Geographic Information Systems) livello Specialised, dopo aver superato un esame teorico e uno pratico previsti dal corso formativo di 40 ore settimanali (24/05-28/05/2015).
- Partecipazione con conseguimento di attestato alla Summer School 2015 (06-10/07/2015) organizzata dall'Università degli Studi di Trieste.

Secondo anno: 2015-2016

- Partecipazione con conseguimento di attestato al workshop organizzato dalla Dott.ssa Milena Horvat presso lo Jožef Stefan Institute di Lubiana denominato "IsoFood Hg Training Course: Quality assurance for Hg measurements in food and environmental samples", tenutosi dal 25/11 al 27/11/2015.
- Durante il secondo anno di ricerca, per il periodo di un mese (maggio-giugno 2016), ho svolto un traineeship presso lo Jožef Stefan Institute di Lubiana, sotto la supervisione della Dott.ssa Prof. Milena Horvat, sulla preparativa e sul metodo di analisi del metil-mercurio nelle acque seguita dall'elaborazione finale dei dati ottenuti. L'esperienza è stata poi

ripetuta anche nel corso dell'ultimo anno di ricerca (2017) e, questa volta, in piena autonomia.

- Partecipazione alla 2° Scuola di Campionamento e Analisi di Matrici Geologiche (CAMGEO), con conseguimento di attestato. La Scuola è stata organizzata dai professori Orlando Vaselli e Mario Zuccolini tenutasi dal 20/06 al 24/06/2016 ad Abbadia San Salvatore (Toscana) e prevedeva lezioni frontali teoriche ed escursioni in campo su tematiche geologiche (campionamento e trattamento dei gas emessi dal sottosuolo, tecniche di analisi, contaminazione da metalli pesanti e normative).

Terzo anno: 2016-2017

- Partecipazione con conseguimento di attestato al workshop dimostrativo "Sensing toxicants in Marine waters makes Sense using biosensors (SMS)", tenutosi presso il National Institute of Biology di Pirano il 06/07/2017.

Attività svolte da tutor

- Lezioni frontali in classe nel corso di studi triennale in Scienze Geologiche (2015-2016 e 2016-2017) proponendo come argomento "la biosfera e i cicli biogeochimici" e "gli eventi ambientali estremi".
- Lezioni teorico-dimostrative al corso di studi triennale in scienze geologiche e magistrale in geochimica ambientale presso i laboratori del Dipartimento di Geoscienze. Le lezioni riguardavano da un lato il trattamento e la preparazione di matrici solide inorganiche (sedimento, particellato in sospensione, suolo) ed organiche (piante, pesci, molluschi) e di matrici liquide (acque), e dall'altro le principali tecniche e procedure analitiche utilizzate per la determinazione del Hg e di altri metalli in tracce (mineralizzazione parziale e totale del campione solido, spettrofotometria ad assorbimento atomico e spettrofotometria a fluorescenza atomica).
- Partecipazione attiva alla "Giornata della Terra" 2016 (Earth Day) tenutasi a Torviscosa. Presentazione di un poster intitolato "Contaminazione da mercurio in Friuli-Venezia-Giulia: dal fiume Isonzo alla Laguna di Marano e Grado" e dimostrazioni pratiche.
- Correlatrice di tre tesi di laurea triennale in Scienze Geologiche, di una tesi triennale in Scienze Chimiche e di sei tesi magistrali tra il corso di laurea in Geoscienze e STAT (Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio).
- Partecipazione alla VI edizione di "Trieste Next", Festival della Ricerca Scientifica.

ATTIVITÀ DI RICERCA ESTERNE AL DOTTORATO

Monitoraggio nella Baia di Panzano (anno 2016)

Attività di pianificazione e programmazione del lavoro in campo e in laboratorio, nonché attiva partecipazione alle operazioni di campionamento e di analisi in laboratorio relativa alle indagini conoscitive pre-dragaggio che hanno inteso “fotografare” la situazione attuale della Baia di Panzano, che sarà interessata nel prossimo futuro dai “Lavori di approfondimento del canale di accesso e del bacino di evoluzione del Porto di Monfalcone”.

Le indagini in campo, protrattesi per circa 4 mesi nel corso dell’anno 2016 (febbraio-maggio), sono state portate a termine dal Coastal Geology Group e dal MercuRILab in collaborazione con Esplora (spin-off dell’Università di Trieste), Hydrosoil e Ipros entrambe di Padova.

Lo studio ha approfondito aspetti di carattere idrologico, sedimentologico e geochimico. Le analisi della circolazione idrodinamica e del trasporto solido, associata a misure correntometriche, idrologiche, e dell’accumulo di sedimento hanno consentito l’identificazione delle principali caratteristiche oceanografiche dell’area in esame, soprattutto i valori naturali di torbidità dell’acqua. Ciò ha permesso di stabilire i valori soglia che non dovranno essere superati durante i lavori di dragaggio e utilizzati per limitare o rimodulare una possibile attività troppo impattante sull’ambiente marino oppure per applicare misure di mitigazione.

Progetto METRAMER (2014-2018)

Collaborazione nel progetto internazionale italo-spagnolo METRAMER per portare a termine le attività sperimentali in campo e in laboratorio pianificate nel suddetto progetto. Le attività sono consistite in due esperimenti con camera benthica, datati l’uno nel 2016 e l’altro nel 2017, per valutare i flussi all'interfaccia acqua-sedimento di metalli in tracce nell’estuario del Rio Nalon e due esperimenti di risospensione di sedimento simulati in laboratorio. Il fiume è contaminato non solo da metalli ma anche da carbone a causa dell’intensa attività mineraria che si è protratta nel corrispondente bacino idrografico per centinaia d’anni.

Comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali

Di seguito sono elencati i congressi nazionali e internazionali ai quali ho partecipato con esposizioni orali e poster.

1. Partecipazione al Congresso congiunto SIMP-AIV-SoGel-SGI (Firenze): “**Il Pianeta Dinamico: sviluppi e prospettive a 100 anni da Wegener**” tenutosi a Firenze dal 02/09 al 04/09/2015, esponendo una presentazione orale e presentando due poster.

Presentazione orale:

- **Petranich E**, Covelli S, Contin M, Faganeli J, Acquavita A, De Vittor C (2015). Critical factors affecting mercury biogeochemical cycle in fish farm contaminated sediments (Grado Lagoon, Adriatic Sea). *Il Pianeta Dinamico: sviluppi e prospettive a 100 anni da Wegener - Congresso congiunto SIMP-AIV-SoGel-SGI, Rendiconti online della società geologica italiana*, 35 (2), 431.

Poster:

- Pavoni E, Covelli S., Emili A, Lenaz D, **Petranich E**, Crosera M, Adami G, Cattelan R, Higuera P (2015). Geochemical characterization of drainage waters after closure of sulphides extraction activity (Salafossa, Northeastern Italian Alps). *Il Pianeta Dinamico: sviluppi e prospettive a 100 anni da Wegener - Congresso congiunto SIMP-AIV-SoGel-SGI, Rendiconti online della società geologica italiana*, 35 (2), 431.
- Pavoni E, **Petranich E**, Crosera M, Adami G, Baracchini E, Lenaz D, Emili A, Higuera P, Covelli S (2015). Bioaccumulation of Thallium and other heavy metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned Zn-Pb mine (Salafossa, Northeastern Italian Alps). *Il Pianeta Dinamico: sviluppi e prospettive a 100 anni da Wegener - Congresso congiunto SIMP-AIV-SoGel-SGI, Rendiconti online della società geologica italiana*, 35 (2), 432.

2. Partecipazione al congresso “**Atti del XXV Congresso della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana**” organizzata dal Prof. Giampiero Adami presso l’Università di Trieste dal 13/09 al 17/09/2016.

Poster:

- Pavoni E, **Petranich E**, Crosera M, Adami G, Baracchini E, Rusalen M, Lenaz D, Emili A, Higuera P, Covelli S (2015). Bioaccumulation of trace metals in plants growing nearby a decommissioned Zn-Pb mine (Salafossa, Northeastern Italian Alps). *Atti del XXV Congresso della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana*, 320 pg.

3. Partecipazione al congresso internazionale: “**22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry**” tenutosi a Pirano (Slovenia) dal 28/09 al 02/10/2015.

Poster:

- **Petranich E**, Pavoni E, Lenaz D, Covelli S, Emili A, Cattelan R (2015). Mobility of trace elements in drainage waters from a zinc-lead decommissioned mine (Northeastern Italian Alps). 22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry - CONFERENCE PROGRAM AND ABSTRACTS, 124 pg.
- Cerovac A, Covelli S, Zavagno E, Emili A, **Petranich E**, Zini L, Gregorič A, Urbanc J (2015). Mercury in groundwaters of the cross-border Isonzo River upper alluvial plain (Northeastern Italy-Western Slovenia). 22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry - CONFERENCE PROGRAM AND ABSTRACTS, 119 pg.
- Higuera P, Acquavita A, Covelli S, Esbrí JM, **Petranich E**, Emili A, Barago N (2015). Variability of gaseous elemental mercury concentrations in the northern Adriatic coastal area (Gulf of Trieste-Marano and Grado Lagoon). 22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry - CONFERENCE PROGRAM AND ABSTRACTS, 96 pg.

4. Partecipazione al congresso internazionale “**14th International Symposium on the Interactions between sediments and Water**” tenutosi a Taormina (Italia) dal 17/06 al 22/06/2017. A questo congresso ho presentato oralmente il mio lavoro di dottorato e sono stata coautrice in un poster di un collega spagnolo, il Dott. Efrén García-Ordiales.

Presentazione orale

- **Petranich E.**, Covelli S., Acquavita A., Faganeli J., Horvat M., Contin M., 2017. Biogeochemical cycling of mercury at the water-sediment interface in a critical environment: the case of a lagoon fish farm (northern Adriatic Sea, Italy). 14th International Symposium on the Interactions between Sediments and Water, Taormina, Italy 17th-22th June, 2017.

Poster:

- García-Ordiales E, Covelli S, Rico P, **Petranich E**, Rico JM, Cienfuegos P, Rodríguez-González P, Queipo S, Loredó J, Roqueñí N (2017). Trace metals cycling at the water-sediment interface of an estuary contaminated by historical mining activities (Nalón River, northern Spain). 14th International Symposium on the Interactions between sediments and Water, Taormina, Italy 17th-22th June, 2017.

Di seguito si riportano due lavori di poster, uno per un congresso internazionale e uno per quello nazionale, nei quali ho collaborato.

1. **“18th International Conference of International Humic Substances Society”**, tenuto a Kanazawa (Giappone) dal 11/09 al 16/09/2016.

Poster:

- Bravo C., **Petranich E.**, Zanutti G., Millo C., Covelli S., Contin M., De Nobili M., 2016. Geochemical charecterization of humic acids in sediments along a river-lagoon transect. 18th International Conference of International Humic Substances Society, 18 Book of Abstracts, 1-2.

2. Comunicazione al **“XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana”** tenuto a Paestum (SA) dal 10/09 al 14/09/2017.

Poster:

- **Petranich E**, Croce S, Crosera M, Baracchini E, Pavoni E, Acquavita A, Faganelli J, Covelli S., Adami G (2017). Mobility of trace elements at the sediment-water interface in two tourist port areas of the Gulf of Trieste (northern Adriati sea). XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Paestum (SA), 10-14 settembre 2017.

Publicazioni scientifiche

Articoli derivanti dall'attività del progetto di ricerca di Dottorato:

- **Petranich E.**, Covelli S., Acquavita A., Faganeli J., Horvat M., Contin M., 2017. Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sediment-water interface in anthropogenically modified lagoon environments. *Journal of Environmental Sciences*, DOI: doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.014.
- **Petranich E.**, Covelli S., Acquavita A., De Vittor C., Faganeli J., Contin, M. Benthic cycling of nutrients, oxygen and carbon in an anthropogenically modified lagoon environment (northern Adriatic Sea, Italy). *Science of Total Environment*, *revised version submitted*.

Articoli prodotti da altre attività di ricerca:

1. Chiarantini L., Benvenuti M., Beutel M., Costagliola P., Covelli S., Gabbani G., Lattanzi P., Pandeli E., Paolieri E., **Petranich E.**, Rimondi V., 2016. Mercury and Arsenic in Stream Sediments and Surface Waters of the Orcia River Basin, Southern Tuscany, Italy. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 408-422.
2. Pavoni E., **Petranich E.**, Adami G., Baracchini E., Crosera M., Emili A., Lenaz D., Higuera P., Covelli S., 2017. Bioaccumulation of Thallium and other trace metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned Zinc-Lead mine (Northeastern Italian Alps). *Journal of Environmental Management*, 186, 214-224.
3. Pellegrini E., **Petranich E.**, Acquavita A., Canário J., Emili A., Covelli S., 2017. Mercury uptake by halophytes in response to a long-term contamination in coastal wetland salt marshes (northern Adriatic Sea). *Environmental Geochemistry and Health*, 39 (6), 1273-1289.
4. Covelli S., **Petranich E.**, Langone L., Emili A., Acquavita A., 2017. Historical sedimentary trends of mercury and other trace elements from two saltmarshes of the Marano and Grado lagoon (northern Adriatic Sea). *Journal of Soils and Sediments*, 17, 1972-1985.
5. **Petranich E.**, Acquavita A., Covelli S., Emili A., 2017. Potential bioaccumulation of trace metals in halophytes from salt marshes of a northern Adriatic coastal lagoon. *Journal of Soils and Sediments*, 17, 1986-1998.
6. Bagnato E., Oliveri E., Acquavita A., Covelli S., **Petranich E.**, Barra M., Italiano F., Parello F., Sprovieri M., 2017. Hydrochemical mercury distribution and air-sea exchange over the

- submarine hydrothermal vents off-shore Panarea Island (Aeolian arc, Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry*, 194, 63-78.
7. Turritto A., Acquavita A., Bezzi B., Covelli S., Fontolan G., **Petranich E.**, Piani R., Pillon S, 2017. Suspended particulate mercury associated with tidal fluxes in a lagoon environment impacted by cinnabar mining activity (northern Adriatic Sea). *Journal of Environmental Sciences*, DOI: doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.009.
 8. Pavoni E., Adami G., Baracchini E., Cattelan R., Covelli S., Crosera M., Emili A., Higuera P., Lenaz D., **Petranich E.**, 2018. Mobility and fate of potentially toxic elements in drainage waters from a Zn-Pb decommissioned mine (Northeastern Italian Alps). *Journal of Geochemical Exploration*, 188, 1-10.
 9. Cerovac A., Covelli S., Emili A., Pavoni E., **Petranich E.**, Gregorič A., Urbanc J., Zavagno E., Zini L., 2018. Mercury in the unconfined aquifer of the Isonzo/Soča River alluvial plain downstream from the Idrija mining area. *Chemosphere*, 195, 749-761.
 10. **Petranich E.**, Croce S., Crosera M., Pavoni E., Faganeli J., Adami G., Covelli S. Mobility of trace elements at the sediment-water interface in two tourist port areas of the Gulf of Trieste (northern Adriatic sea). *Environmental Science and Pollution Research*, *under review*.