



---

## Venezia2021

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

---

#### Linea 2.2

*Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze  
pericolose dal sedimento*

---

#### D2.2.5.5

*Rapporto finale*

---

**Ginevra Rosati, Donata Melaku Canu  
(OGS)**

---

30/07/2021

---

## Sommario

<b>1. Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2. Caratterizzazione delle dinamiche del Hg nelle simulazioni di lungo periodo (box-model)</b>	<b>4</b>
2.1 Implementazione delle simulazioni di lungo periodo	4
2.2 Risultati delle simulazioni di lungo periodo	5
<b>3 Analisi delle dinamiche attuali ad alta risoluzione spazio-temporale con il modello Shyfem-Hg</b>	<b>7</b>
3.1 Il modello accoppiato agli elementi finiti	7
3.2 Analisi dello stato presente	11
<b>4. Scenari futuri e di laguna regolata (modello Shyfem-Hg)</b>	<b>16</b>
4.1 Implementazione degli scenari futuri e di laguna regolata	16
4.2 Analisi degli scenari futuri	16
4.3 Analisi degli scenari futuri di laguna regolata	19
<b>5. Modello di bioaccumulo delle specie del Hg nella vongola <i>T. Philippinarum</i></b>	<b>21</b>
5.1 Riparametrizzazione delle forzanti per il modello bioenergetico	21
5.2 Equazioni di bioaccumulo	22
5.3 Risultati delle simulazioni di bioaccumulo	22
<b>6. Conclusioni</b>	<b>25</b>
<b>7. Bibliografia</b>	<b>26</b>
<b>8. Appendice</b>	<b>30</b>

## 1. Introduzione

Le attività del WP 2.2.5 'Modello integrato del mercurio' si sono focalizzate sullo studio del ciclo del mercurio (Hg) nella laguna di Venezia tramite l'utilizzo di modelli biogeochimici supportati da una revisione comprensiva dei dati sperimentali raccolti negli anni. Oltre a migliorare la comprensione e delle dinamiche che governano la speciazione del mercurio - in particolare la produzione del metilmercurio (MeHg) - e il bioaccumulo, le attività sono volte anche allo sviluppo di modelli che possano essere usati come strumenti gestionali e previsionali in relazione alle molteplici sfide poste dagli impatti antropici locali e globali, incluse le interazioni tra inquinamento e cambiamento climatico.

La prima fase del progetto si è focalizzata sulla caratterizzazione di lungo termine della variabilità temporale e spaziale delle dinamiche del Hg, ricostruendo gli input e la distribuzione delle specie del mercurio nelle acque e nei sedimenti di 10 sottobacini lagunari dal periodo preindustriale alla fine del secolo (Sezione 2). Il modello a box, validato con dati sperimentali di concentrazioni di specie del Hg nei sedimenti e nelle acque che coprono il periodo 1977-2018, è stato usato per analizzare la variazione delle dinamiche in risposta a cambiamenti nella struttura ecosistemica (eutrofizzazione e colonizzazione della vongola *T. philippinarum*), per quantificare il budget delle specie del Hg in laguna (flussi bentici, export verso il mare, metilazione, volatilizzazione, etc.) e per svolgere un'analisi per scenari sugli impatti dei tassi di deposizione atmosferica futuri in base alla variazione delle emissioni. I risultati di queste ricerche sono stati pubblicati in Rosati et al. (2020).

Nella seconda fase del progetto, si è posta maggiormente l'attenzione sulla rappresentazione della variabilità spazio-temporale ad alta risoluzione. È stato sviluppato un codice Fortran per le dinamiche del Hg che è stato integrato nel modello idrodinamico agli elementi finiti Shyferm. Data l'importanza dell'accoppiamento bentico-pelagico per il ciclo del Hg in laguna, il modello accoppiato risolve anche la dinamica dei sedimenti organici e inorganici. Il modello accoppiato Shyferm-Hg è stato utilizzato per simulare le dinamiche del Hg per un anno di riferimento (2005) caratterizzandone la variabilità spazio-temporale e stagionale (Sezione 3) e per esplorare l'evoluzione delle variabili di stato nello scenario di cambiamento climatico RCP8.5, anche considerando le variazioni indotte dal Mose (Sezione 4). Il modello Shyferm-Hg rappresenta una nuova applicazione per il sistema modellistico aperto Shyferm e, previa opportuna riparametrizzazione, può essere applicabile anche allo studio di altri metalli o sostanze prioritarie. Un manoscritto su queste attività è in fase di preparazione.

Infine, è stato sviluppato un modello zero-dimensionale di bioaccumulo del Hg e MeHg nella vongola *T. philippinarum*, a partire da un modello bioenergetico già utilizzato per la laguna di Venezia. Il modello è stato accoppiato off-line al modello Shyferm-Hg per simulare il bioaccumulo di specie del Hg nelle vongole in tre aree della laguna dove sono localizzate le concessioni per la molluschicoltura (Sezione 5).

## 2. Caratterizzazione delle dinamiche del Hg nelle simulazioni di lungo periodo (box-model)

### 2.1 Implementazione delle simulazioni di lungo periodo

Nella laguna di Venezia, l'attività industriale di Porto Marghera e in particolare un impianto cloro-soda attivo dal 1950 al 2010, hanno determinato una situazione di forte inquinamento da mercurio nel sedimento che si ripercuote sulle dinamiche presenti (Critto et al. 2005; Zonta et al. 2018; Rosati et al. 2020).

I dati disponibili sulla distribuzione delle specie del Hg in laguna (Appendice 1-2) sono fortemente dispersi nel tempo e nello spazio con maggiori informazioni riguardo alle variazioni spazio-temporali delle concentrazioni nei sedimenti e pochissime informazioni sulle concentrazioni nelle acque e sugli input (D2.2.5.2 Calibrazione del modello e set-up degli scenari).

Le dinamiche biogeochimiche del Hg nelle acque sono meno comprese e quantificate in letteratura rispetto a quelle dei nutrienti e del plankton, principalmente a causa delle basse concentrazioni ambientali (pM-nM) e delle complicate e costose procedure analitiche (Lamborg et al., 2012; Soccio et al., 2018). Nel particolato e nei sedimenti il Hg è maggiormente concentrato ( $10^5$ - $10^6$  volte) e più facilmente misurabile, a causa della forte affinità per il particolato organico e inorganico (Lamborg et al., 2016). In aree ad elevata sedimentazione e con carichi antropici significativi, come la laguna di Venezia, l'accumulo del Hg nei sedimenti rappresenta un archivio della storia delle emissioni (UNEP, 2013).

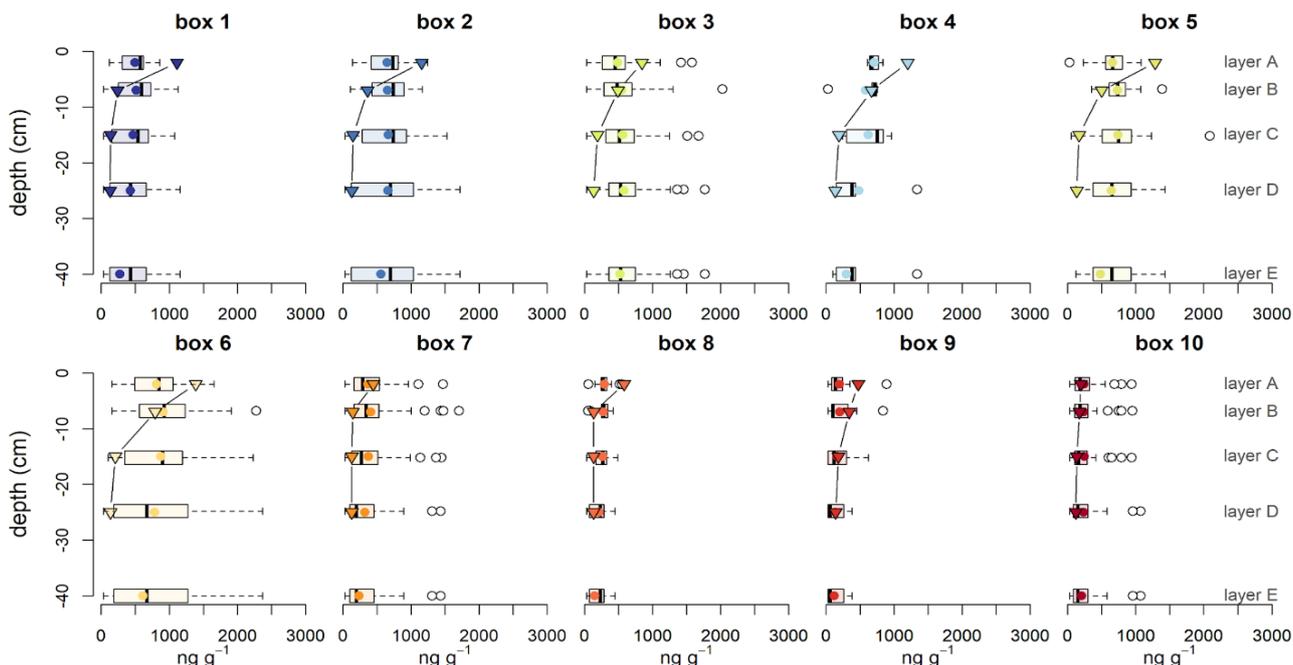


Figura 1. Confronto tra concentrazioni di Hg (ng/g) modellizzate e osservate nel 2008 (Zonta et al., 2018) nei layer di sedimento A (0-5 cm di profondità), B (5-10 cm di profondità), C (10-20 cm di profondità) e D (20-30 cm di profondità) per ogni sottobacino del modello a box. Da Rosati et al., (2020).

Pertanto si è deciso di implementare una simulazione di lungo periodo che partendo da una condizione preindustriale di basse concentrazioni di Hg nel sedimento (Zonta et al., 2018) riproduce l'accumulo di Hg nel sedimento dovuto ai forti carichi industriali degli anni 60-70 e le dinamiche della successiva fase post-industriale (Rosati et al., 2020). In questo modo, è stato possibile validare il modello con i diversi dataset di concentrazione del HgT nel sedimento relativi agli anni 1977 (Donazzolo et al., 1984), 1997 (MAV-CVN,

1999) e 2018 (Zonta et al., 2018) (Figura 1, Appendice 3) e con altri dati più puntuali (Appendice 4-5), che nel complesso hanno aiutato a ridurre l'incertezza legata alla scelta dei parametri del modello e alla stima dei carichi per lo stato presente (D2.2.5.1, D2.2.5.2, Rosati et al., 2020).

La variazione temporale dei carichi Hg (Figura 2) è stata stimata partendo da dati raccolti negli anni '90 (Bloom et al. 2004; Rossini et al. 2005), scalando i carichi in base all'andamento globale del Hg nei fiumi e in atmosfera ricostruito per il passato ed atteso per il futuro (Amos et al. 2014, 2015; Chen et al. 2018). I carichi industriali locali sono invece stati stimati combinando i dati di produzione industriale,  $P_{i,t}$  ( $Mg\ y^{-1}$ ) (ARPAV, 2007; Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2007; Porchia, 2012; Marchi et al., 2013; Perugini, 2014) con i fattori di emissione del Hg verso l'aria e l'acqua,  $E_{f,i,t}$  ( $kg_{Hg-emesso}\ Mg_{i,prodotto}^{-1}$ ) (Joint Research Center of the European Commission, 2001; Streets et al., 2011, 2017; Brinkmann et al., 2014; Berdowski et al., 2017).

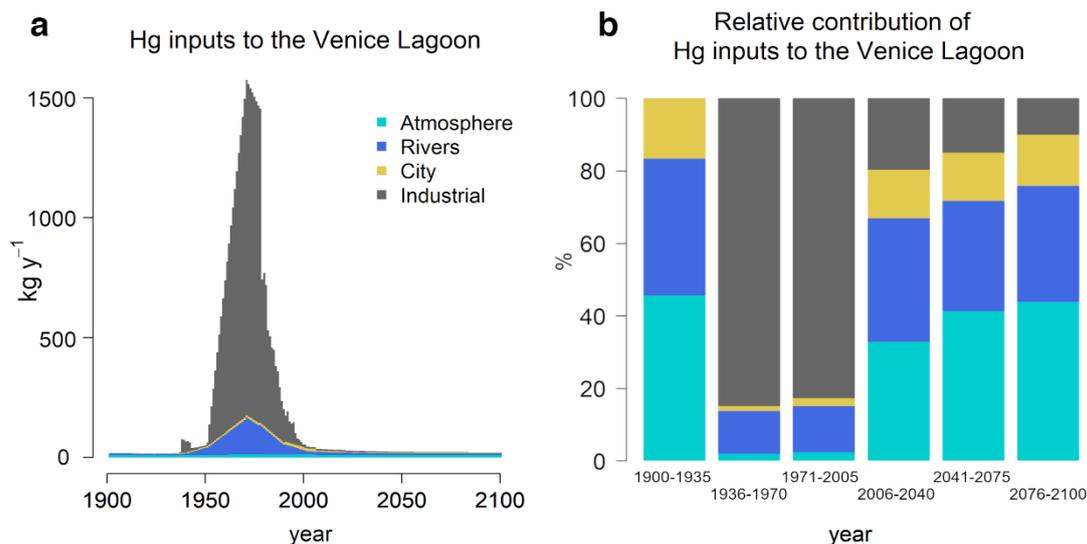


Figura 2. Evoluzione temporale (1900-2100) dei carichi di Hg alla laguna di Venezia stimati per diverse fonti (atmosfera, fiumi, città, input industriali); a) quantità totali,  $kg\ y^{-1}$ , b) in percentuale. Da Rosati et al., (2020).

Il lavoro ha preso in considerazione anche l'impatto di alterazioni antropiche dell'ecosistema ben documentate quali il periodo di forte eutrofizzazione (1980-1990) e il successivo periodo di pesca incontrollata delle vongole che ha determinato forte risospensione del sedimento.

## 2.2 Risultati delle simulazioni di lungo periodo

L'analisi dell'evoluzione temporale delle concentrazioni, dei flussi e degli stock di Hg e MeHg evidenzia il forte impatto dei cambiamenti ambientali indotti dalle attività antropiche. Da un lato l'eutrofizzazione ha causato un incremento del flusso di deposizione del Hg al fondo, dall'altro il successivo l'aumento della risospensione ha invertito le dinamiche favorendo un flusso netto di Hg dal sedimento alle acque della laguna. La rimobilizzazione del Hg dal sedimento alle acque durante gli anni '90 causa anche una redistribuzione del Hg dalle aree centrali, più contaminate, alle aree sud e nord, meno contaminate, fenomeno che risulta essere coerente con le più recenti osservazioni in campo (Bernardello et al., 2006; Masiol et al., 2014; Molinaroli et al., 2013; Zonta et al., 2018).

Secondo il budget stimato per lo stato presente (Figura 3) i sedimenti rappresentano una fonte netta di Hg e MeHg per le acque della laguna, poiché nelle zone dove negli anni si sono accumulate alte concentrazioni di Hg nel sedimento la risospensione - seppur moderata - determina un forte flusso di Hg verso le acque, mentre il nuovo particolato che entra in laguna veicolato dai fiumi e dalle maree è meno arricchito in Hg

rispetto al sedimento, causando una “diluzione” delle concentrazioni nello strato superficiale quando si deposita. Queste dinamiche determinano anche un export netto dalla laguna verso il mar Adriatico (Figura 3), che presenta concentrazioni più basse di Hg nelle acque (Kotnik et al., 2015). Il budget suggerisce anche un lento decremento delle concentrazioni e degli stock ambientali Appendice 6) guidato da una leggera prevalenza degli output (export verso il mare ed evasione atmosferica) rispetto agli input (fiumi, deposizione atmosferica, carichi industriali e urbani).

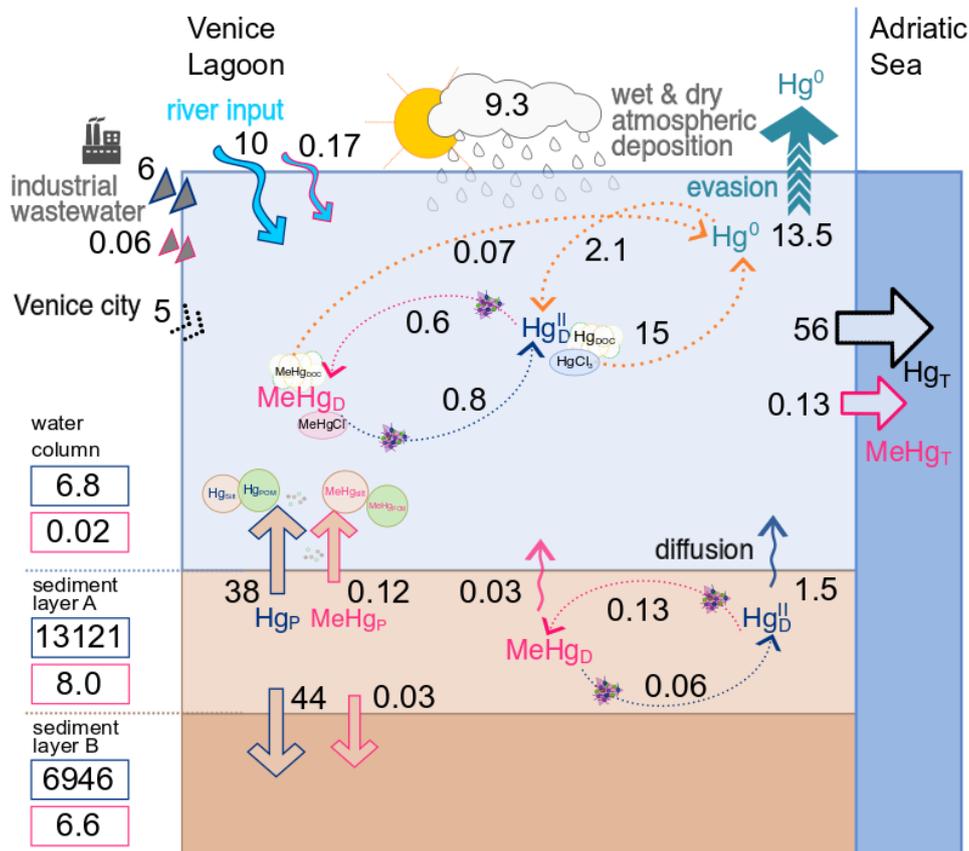


Figura 3. Budget per le specie del Hg nella laguna per lo stato presente (2019). HgII è il mercurio inorganico (blu), Hg0 è il mercurio elementare (azzurro) e MeHg è il metilmercurio (rosa). Flussi in kg/y. Da Rosati et al., (2020).

### 3. Analisi delle dinamiche attuali ad alta risoluzione spazio-temporale con il modello Shyferm-Hg

#### 3.1 Il modello accoppiato agli elementi finiti

Le routine del modello accoppiato Shyferm-Hg (Appendice 7) sono state sviluppate durante questo progetto ed accoppiate al modello idrodinamico Shyferm (Umgiesser et al., 2003). Il modello riproduce le dinamiche del mercurio disciolto e associato al particolato organico e inorganico nelle acque e nei sedimenti della laguna, simulando i processi di partizione, trasformazione e trasporto di tre specie del mercurio: inorganico divalente ( $Hg^{II}$ , Eq. 1-2), metilmercurio (MeHg, Eq. 3-4), e inorganico elementare ( $Hg^0$ , Eq. 5). I valori utilizzati per i parametri del modello sono riportati in Appendice 8.

$$\frac{dHg_w^{II}}{dt} = [U_x + U_y] Hg_w^{II} - J_{Hg_w^{II}}^{dep} + J_{Hg_{sed}^{II}}^{res} - J_{Hg_{s-w}^{II}}^{diff} + R_{MeHg_w}^{dem} - R_{Hg_w^{II}}^{met} + R_{Hg_w^0}^{phox} - R_{Hg_w^{II}}^{phred} + L_{Hg^{II}}^{riv} + L_{Hg^{II}}^{atm} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\frac{dHg_{sed}^{II}}{dt} = J_{Hg_w^{II}}^{dep} - J_{Hg_{sed}^{II}}^{res} + J_{Hg_{s-w}^{II}}^{diff} + R_{MeHg_{sed}}^{dem} - R_{Hg_{sed}^{II}}^{met} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dMeHg_w}{dt} = [U_x + U_y] MeHg_w - J_{MeHg_w}^{dep} + J_{MeHg_{sed}}^{res} - J_{MeHg_{s-w}}^{diff} + \\ - R_{MeHg_w}^{dem} + R_{Hg_w^{II}}^{met} - R_{MeHg_w}^{phdem} - R_{Hg_w^{II}}^{phred} + L_{MeHg}^{riv} + L_{MeHg}^{atm} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{dMeHg_{sed}}{dt} = J_{MeHg_w}^{dep} - J_{MeHg_{sed}}^{res} + J_{MeHg_{s-w}}^{diff} + -R_{MeHg_{sed}}^{dem} + R_{Hg_{sed}^{II}}^{met} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\frac{dHg_w^0}{dt} = [U_x + U_y] Hg_w^0 - J_{Hg_w^0}^{vol} - R_{Hg_w^0}^{phox} + R_{Hg_w^{II}}^{phred} + L_{Hg^0}^{riv} \quad \text{Eq. 5}$$

Le trasformazioni che coinvolgono le specie del mercurio si dividono tra reazioni fotochimiche (fotossidazione:  $R^{phox}$  - Eq. 6, fotoriduzione:  $R^{phred}$  - Eq. 7, fotodemetilazione,  $R^{phdem}$  - Eq. 8), che hanno come forzante la radiazione solare, e trasformazioni biologiche mediate dai microrganismi (metilazione,  $R^{met}$  - Eq. 9-10, demetilazione,  $R^{dem}$  - Eq. 11-12) nelle acque e nei sedimenti.

$$R_w^{phox} = k^{phox} L_{adj} [Hg^0]_w \quad \text{Eq. 6}$$

$$R_w^{phr} = k^{phr} L_{adj} [Hg_{DOC}^{II} + HgCl_n]_w \quad \text{Eq. 7}$$

$$R_w^{phdem} = k^{phdem} PAR (-0.027 Sal + 1) [MeHg_{DOC} + MeHgCl]_w \quad \text{Eq. 8}$$

$$R_w^{met} = k_w^{met} Q_B^{\frac{T-20}{10}} [Hg_{DOC}^{II} + HgCl_n]_w \quad \text{Eq. 9}$$

$$R_{sed}^{met} = k_{sed}^{met} Q_B^{\frac{T-20}{10}} [Hg_{DOC}^{II} + Hg_{Cl_n}]_{sed} \quad \text{Eq. 10}$$

$$R_w^{dem} = k_w^{dem} \exp\left(E_a 10^3 \frac{T_K - 293}{T_K 293 R_{cal}}\right) [MeHg_{DOC} + MeHg_{Cl}]_w \quad \text{Eq. 11}$$

$$R_{sed}^{dem} = k_{sed}^{dem} \exp\left(E_a 10^3 \frac{T_K - 293}{T_K 293 R_{cal}}\right) [MeHg_{DOC} + MeHg_{Cl}]_{sed} \quad \text{Eq. 12}$$

I processi di trasporto includono deposizione ( $J^{dep}$ ) e risospensione ( $J^{res}$ ) di  $Hg^{II}$  e MeHg associato al particolato, trasporto avvevivo con le acque ( $U_x, U_y$ ), scambi diffusivi tra acque di poro e colonna d'acqua ( $J^{diff}$ ) e scambi di  $Hg^0$  gassoso con l'atmosfera ( $J^{vol}$ ), mentre la deposizione atmosferica ( $L^{atm}$ ) di  $Hg^{II}$  e MeHg (Bloom et al., 2004) e i carichi dai fiumi ( $L^{riv}$ ) sono imposti come condizione al contorno (Appendice 9).

Lo scambio di  $Hg^0$  con l'atmosfera (Eq. 13) dipende dalla costante di volatilizzazione  $k_v$  (Eq. 14), dal gradiente di concentrazione tra  $Hg^0$  in acqua ( $Hg_w^0$ ) e in atmosfera ( $Hg_{atm}^0$ ) e dalla costante di Henry ( $k_H'$ )

$$J_{Hg^0}^{vol} = k_v \left( Hg_w^0 - \frac{Hg_{atm}^0}{k_H'} \right) \quad \text{Eq. 13}$$

$$k_v = 0.1 + 2.26 u_w \left( \frac{Sc_{Hg}}{Sc_{CO_2}} \right)^{-1/2} \quad \text{Eq. 14}$$

Gli scambi diffusivi sono calcolati in base al coefficiente di diffusione  $D_{Hgi}$ , alla porosità del sedimento ( $\phi_{sed}$ ), allo spessore del sedimento superficiale ( $Z_{bed}$ ) e al gradiente di concentrazioni di specie del Hg disciolte tra acque e sedimento [ $Hg_w(f_{DOC} + f_{HgCl_n}) - Hg_{sed}(f_{DOC} + f_{HgCl_n})$ ], come mostrato per HgII nell'equazione 15.

$$J_{Hg^{II}}^{diff} = -\frac{D_{Hgi} \phi_{sed}}{Z_{bed}/\phi_{sed}} \left[ Hg_w^{II} (f_{Hg_{DOC}}^w + f_{Hg_{Cl_n}}^w) - \frac{Hg_{sed}^{II} (f_{Hg_{DOC}}^{sed} + f_{Hg_{Cl_n}}^{sed})}{\phi_{sed}} \right] \quad \text{Eq. 15}$$

I processi di deposizione e risospensione del  $Hg^{II}$  (Eq. 16-17) e MeHg particolato dipendono dallo sforzo di taglio al fondo  $\tau_b$  (bottom shear stress in  $N/m^2$ ), che viene simulato dal modulo idrodinamico di Shyferm. La velocità dei processi di deposizione ( $v_d$ , Eq. 18) ed erosione ( $v_r$ , Eq. 19) dipende dal rapporto tra  $\tau_b$  e i valori soglia critici di per i due processi:  $\tau_{ce}$  (soglia di shear stress sopra alla quale avviene erosione) e  $\tau_{cd}$  (soglia di shear stress sotto alla quale avviene la deposizione).

$$J_{Hg^{II}}^{dep} = v_d [Hg_{POM}^{II} + Hg_{silt}^{II}]_w \quad \text{Eq. 16}$$

$$J_{Hg^{II}}^{res} = v_r [Hg_{POM}^{II} + Hg_{silt}^{II}]_{sed} \quad \text{Eq. 17}$$

$$v_d = \begin{cases} v_s \frac{\tau_{cd} - \tau_b}{\tau_{cd}} & \tau_b < \tau_{cd} \\ 0 & \tau_b > \tau_{cd} \end{cases} \quad \text{Eq. 18}$$

$$v_r = \begin{cases} \frac{J_s^{res}}{[silt+POM]_{sed}} & \tau_b > \tau_{ce} \\ 0 & \tau_b < \tau_{ce} \end{cases}$$

Eq. 19

Dove  $v_s$  (Eq. 20) è la velocità di caduta calcolata, in base alla legge di Stokes considerando: l'accelerazione di gravità ( $g$ ), la viscosità dell'acqua ( $\nu_w$ ), la differenza tra densità del sedimento ( $\rho_s$ ) e dell'acqua ( $\rho_w$ ) e il diametro medio del particolato ( $d_s$ ).

$$v_s = \frac{g}{\nu_w} (\rho_s - \rho_w) d_s^2$$

Eq. 20

$J_s^{res}$  è il flusso di risospensione dei sedimenti (Eq. 21) e  $S_{sed} = [silt+POM]_{sed}$  sono le concentrazioni nei sedimenti di particolato inorganico e organico. Il flusso di risospensione dei sedimenti dipende da  $S_{sed}$ , dall'intensità di  $\tau_b$  e dal tasso base di erosione  $d_{me}/dt$  (Eq. 20), che a sua volta dipende dalla bulk density del sedimento ( $\rho_b$ ).

$$J_s^{res} = \begin{cases} S_{sed} \frac{dme}{dt} \frac{10}{3600} \frac{\tau_b - \tau_{ce}}{\tau_{ce}} & \tau_b > \tau_{ce} \\ 0 & \tau_b < \tau_{ce} \end{cases}$$

Eq. 21

$$\log\left(\frac{dme}{dt}\right) = 0.23 \exp\left(\frac{0.198}{\rho_b - 1.0023}\right)$$

Eq. 20

La subroutine che simula la dinamica dei sedimenti (silt e POM) al fondo e in colonna d'acqua è stata descritta dettagliatamente nei D2.2.5.1 e D2.2.5.2. Successivamente, è stata aggiunta un'ulteriore variabile di stato atta a rappresentare la frazione labile del POM ( $POM_L$ ), che viene prodotta in funzione della temperatura, seguendo la parametrizzazione del modello a box utilizzato nella fase iniziale del progetto. Questa variabile di stato è rappresentativa dei produttori primari, seppure in maniera semplificata, e si distingue dal particolato organico refrattario (Tabella 1) anche per la rapidità di degradazione e la densità specifica, che determina la velocità di sinking (Eq. 20). Il POM refrattario ( $POM_R$ ) entra nelle acque della laguna dagli input fluviali e dalla risospensione del sedimento, mentre il POM labile deriva dagli apporti marini e dalla produzione primaria. In base alle conoscenze disponibili, si assume che l'affinità del MeHg per il POM labile (espressa tramite il parametro  $k_D$ , costante di partizione) sia maggiore che quella per il POM refrattario, mentre il Hg inorganico, che viene maggiormente adsorbito alla superficie delle particelle, sia più affine al POM refrattario (Lamborg et al., 2016). Si assume anche che il Hg inorganico complessato con il POM labile possa essere ridotto a Hg elementare ( $Hg^0$ ) tramite riduzione biotica, in base ad alcune osservazioni che suggeriscono che il plankton possa indurre questo processo (Le Faucheur et al., 2014).

Tabella 1. Confronto tra le parametrizzazioni per il POM refrattario e per il POM labile.

	POM refrattario	POM labile	
<i>Produzione primaria</i>	no	$1.2^{(Temp-20)} \times 0.33$	Rosati et al., 2020
<i>Tempo di turnover</i>	55 anni	20 giorni	Stolpovsky et al., 2018
<i>Densità <math>\rho_s</math></i>	1.2	1.01	Woods and Villareal, 2008

La partizione del  $Hg^{II}$  e MeHg tra frazioni disciolte ( $f_{HgCl}$ ) e particolate associate al POM, al silt e al DOM ( $f_{Hg-POM}$ ,  $f_{Hg-silt}$ ,  $f_{Hg-DOM}$ ) nelle acque e nei sedimenti viene calcolata secondo le Eq. 21-24 (Rosati et al, 2020). Ogni frazione viene moltiplicata per la concentrazione totale della relativa variabile di stato per ottenere la

concentrazione delle diverse forme di speciazione, come mostrato per il  $Hg^{II}$  complessato al POM ( $Hg^{II}$ -POM) nelle acque (Eq. 25) e nei sedimenti (Eq. 26).

$$f_{Hg^{II}POM}^w = \frac{[Hg_{POM}^{II}]_w}{[Hg^{II}]_w} = \frac{POM_w K_{D-HgPOM}}{\phi_w + DOC_w K_{D-HgDOC} + POM_w K_{D-HgPOM} + silt_w K_{D-Hgsilt}} \quad \text{Eq. 21}$$

$$f_{Hg^{II}POM}^{sed} = \frac{[Hg_{POM}^{II}]_{sed}}{[Hg^{II}]_{sed}} = \frac{POM_{sed} K_{D-HgPOM}}{\phi_{sed} + DOC_{sed} K_{D-HgDOC} + POM_{sed} K_{D-HgPOM} + silt_{sed} K_{D-Hgsilt}} \quad \text{Eq. 22}$$

$$f_{HgCl_n}^w = \frac{[HgCl_n]_w}{[Hg^{II}]_w} = \frac{\phi_w}{\phi_w + DOC_w K_{D-HgDOC} + POM_w K_{D-HgPOM} + silt_w K_{D-Hgsilt}} \quad \text{Eq. 23}$$

$$f_{HgCl_n}^{sed} = \frac{[HgCl_n]_{sed}}{[Hg^{II}]_{sed}} = \frac{\phi_{sed}}{\phi_{sed} + DOC_{sed} K_{D-HgDOC} + POM_{sed} K_{D-HgPOM} + silt_{sed} K_{D-Hgsilt}} \quad \text{Eq. 24}$$

$$[Hg_{POM}^{II}]_w = Hg_w^{II} f_{Hg^{II}POM}^w \quad \text{Eq. 25}$$

$$[Hg_{POM}^{II}]_{sed} = Hg_{sed}^{II} f_{Hg^{II}POM}^{sed} \quad \text{Eq. 26}$$

Il modello include una subroutine che consente l'inizializzazione spazialmente variabile delle concentrazioni di specie del mercurio in acque e sedimenti (Figura 4) nel dominio agli elementi finiti. Tale modifica è importante per riprodurre il forte gradiente di concentrazioni di Hg osservato nei sedimenti della laguna (Zonta et al., 2018) dovuto ai carichi industriali passati e della successiva redistribuzione del sedimento e del Hg associato (Rosati et al., 2020 e referenze lì riportate) guidata dalle dinamiche di risospensione ed erosione dei sedimenti prevalenti in laguna. Per testare e validare il modello è stato selezionato, insieme ad altri gruppi di ricerca coinvolti nel progetto, l'anno 2005 perché rappresenta un "anno tipico" dal punto di vista climatologico (vento, piogge, temperature) rispetto al periodo 2000-2018 e anche per la disponibilità di osservazioni di campo (Appendice 2).

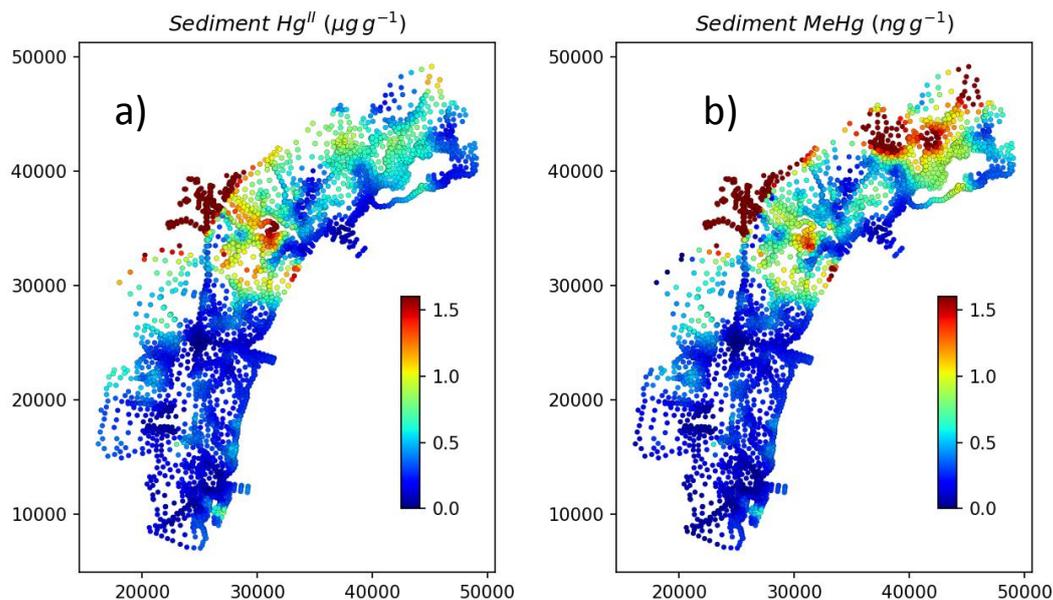


Figura 4. Distribuzione spaziale delle condizioni iniziali delle concentrazioni di Hg e MeHg nei sedimenti, in accordo con i dati (Bellucci et al., 2002, Zonta et al., 2018) per il HgT e con le concentrazioni di MeHg estrapolate in base al lavoro condotto con il modello a box (Rosati et al, 2020) durante la prima fase del progetto Venezia2021.

### 3.2 Analisi dello stato presente

Le concentrazioni medie annue di Hg predette dal modello sono di circa 60 pM (12 ng/l) nelle zone più interne della laguna e circa 15 pM (3 ng/l) nelle zone in prossimità delle bocche di porto con maggior ricambio idrico (Figura 5). Le concentrazioni medie di MeHg vanno da circa 0.5 pM (0.1 ng/l) nelle zone interne a <0.07 pM (<0.015 ng/l) alle bocche di porto (Figura 5).

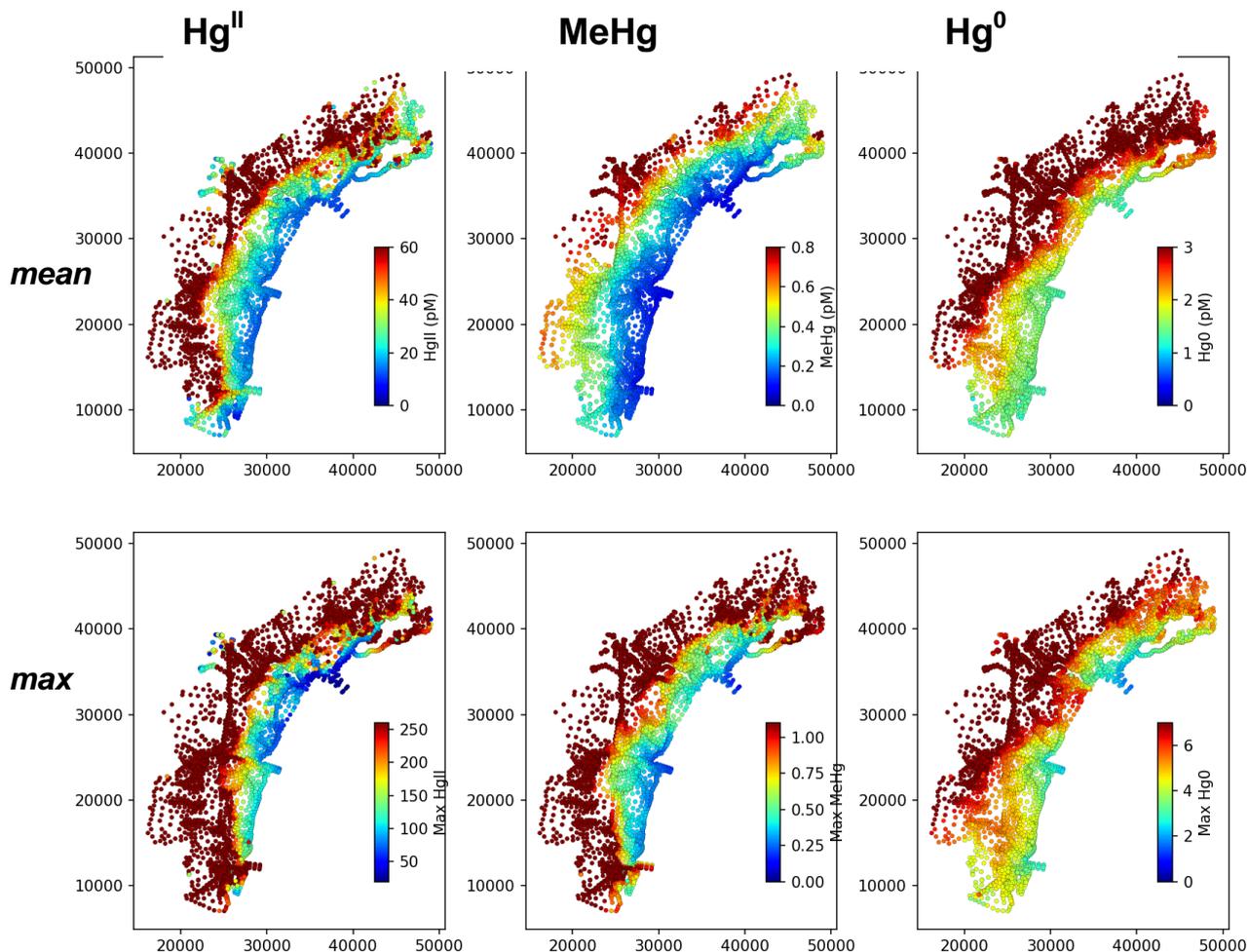


Figura 5. Valori medi (pannelli superiori) e massimi (pannelli inferiori) di concentrazione (pM) di  $Hg^{II}$ , MeHg e  $Hg^0$  simulati con il modello SHYFEM-Hg per il 2005.

Le concentrazioni di  $Hg_T$  e MeHg riprodotte dal modello Shyferm-Hg sono nel range delle osservazioni sperimentali disponibili (Tabella 2, Figure 5-7 e Appendice 10) (Bloom et al. 2004; MAV-CVN 2005; MAV-CORILA 2011), così come le concentrazioni di solidi in sospensione (Appendice 11-15). Da un confronto con i dati del lavoro di Bloom et al., (2004), che sono stati pubblicati in modo spazialmente aggregato (Tabella 2), vi è un ragionevole accordo tra dati e modello, anche tenendo in considerazione che: 1) i dati sono stati raccolti negli anni (2001 – 2003) in cui è stata regolamentata la raccolta delle vongole, per cui le condizioni dell’ecosistema erano probabilmente differenti a causa dell’elevata risospensione indotta da questa pratica (Rosati et al., 2020), 2) il modello tende ad avere valori medi inferiori e valori massimi maggiori rispetto ai dati sperimentali, poiché simula il 2005, un periodo di minor risospensione (punto 1) ma riproduce anche gli impatti di eventi meteorologici estremi (es. risospensione indotta dalla bora) che sono difficilmente campionabili per motivi pratici, 3) il modello non è parametrizzato per simulare la risospensione indotta dalle attività antropiche.

Tabella 2. Dati sperimentali (2001 - 2003) di Hg e MeHg nelle acque della laguna come presentati in letteratura (media  $\pm$  SD) (Bloom et al., 2004) a confronto con la media e il massimo del modello, estrapolate da Figura 9 per le stesse aree.

	Dati (acque non filtrate)		Modello (Media / Max)	
	Hg <sub>T</sub> pM	MeHg pM	HgII pM	MeHg pM
Nord, zone umide	145 $\pm$ 43	1.03 $\pm$ 0.25	50 / 250	0.4 / 1.0
Nord, acque aperte	74 $\pm$ 16	0.35 $\pm$ 0.07	30 / 150	0.2 / 0.6
Marghera Ai Pili	281 $\pm$ 113	0.56 $\pm$ 0.21	70 / 250	0.5 / 1.0
Canali industriali	134 $\pm$ 29	0.46 $\pm$ 0.12	80 / 250	0.8 / 1.0
Sud, zone interne	ND	ND	70 / 250	0.4 / 1.0
Sud, acque aperte	15.7 $\pm$ 5.2	0.13 $\pm$ 0.08	20 / 120	0.2 / 0.6

In Figura 6 e 7, le medie stagionali della distribuzione di Hg e MeHg nelle acque (in ng/l), sono confrontate con la variabilità stagionale osservata nelle stazioni Nord "open water" da Bloom et al., (2004). I dati di campo mostrano un aumento estivo delle concentrazioni di Hg (Figura 6b) che non è riprodotto dal modello (Figura 6a). Questa discrepanza è probabilmente dovuta al fatto che l'aumento delle concentrazioni è causato da un aumento della risospensione (Figura 6c) dovuto alle attività antropiche (maggiore attività di navigazione), come anche ipotizzato da Bloom et al., (2004), che non è simulata dal modello. Analogamente, nei mesi estivi le concentrazioni di solidi in sospensione risultano sottostimate dal modello (Appendice 11-12) in alcune stazioni della laguna nord (b1, b6 e b7).

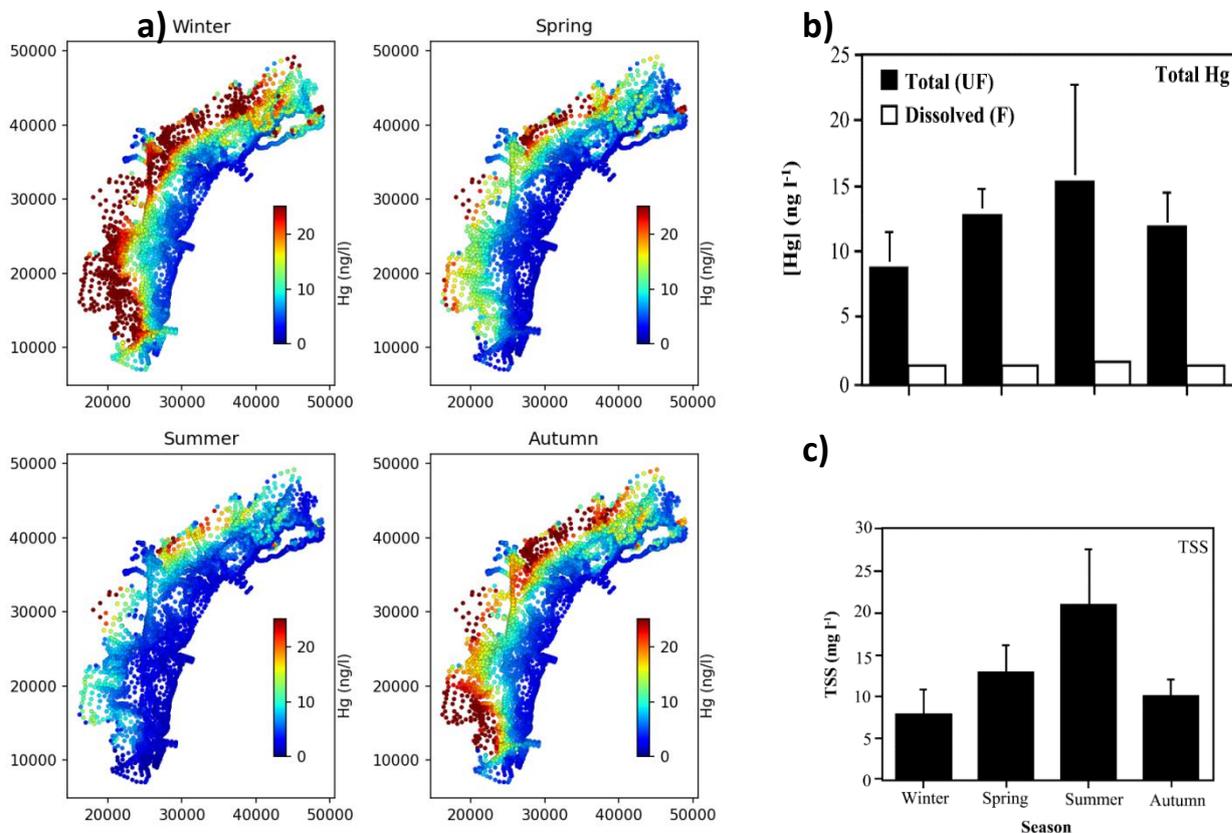


Figura 6. Distribuzione stagionale delle concentrazioni (ng/l) di Hg inorganico nelle acque della laguna simulata dal modello (a) e andamento stagionale del Hg (b) e dei solidi sospesi (c) osservate nelle acque aperte del nord della laguna tra il 2001 e il 2003 (Bloom et al., 2004).

Per il MeHg vi è un migliore accordo tra l'andamento stagionale del modello (Figura 7a) e dei dati (Figura 7b) ed in entrambi i casi si osserva un aumento delle concentrazioni estive, che a differenza del Hg inorganico è maggiormente influenzato dai processi batterici. Infatti, come evidenziato anche da Bloom et al., (2004), l'aumento relativo delle concentrazioni è molto più marcato per il MeHg. Le concentrazioni modellizzate risultano leggermente sottostimate rispetto alle osservazioni estive e tendono a sovrastimare le concentrazioni durante i mesi autunnali.

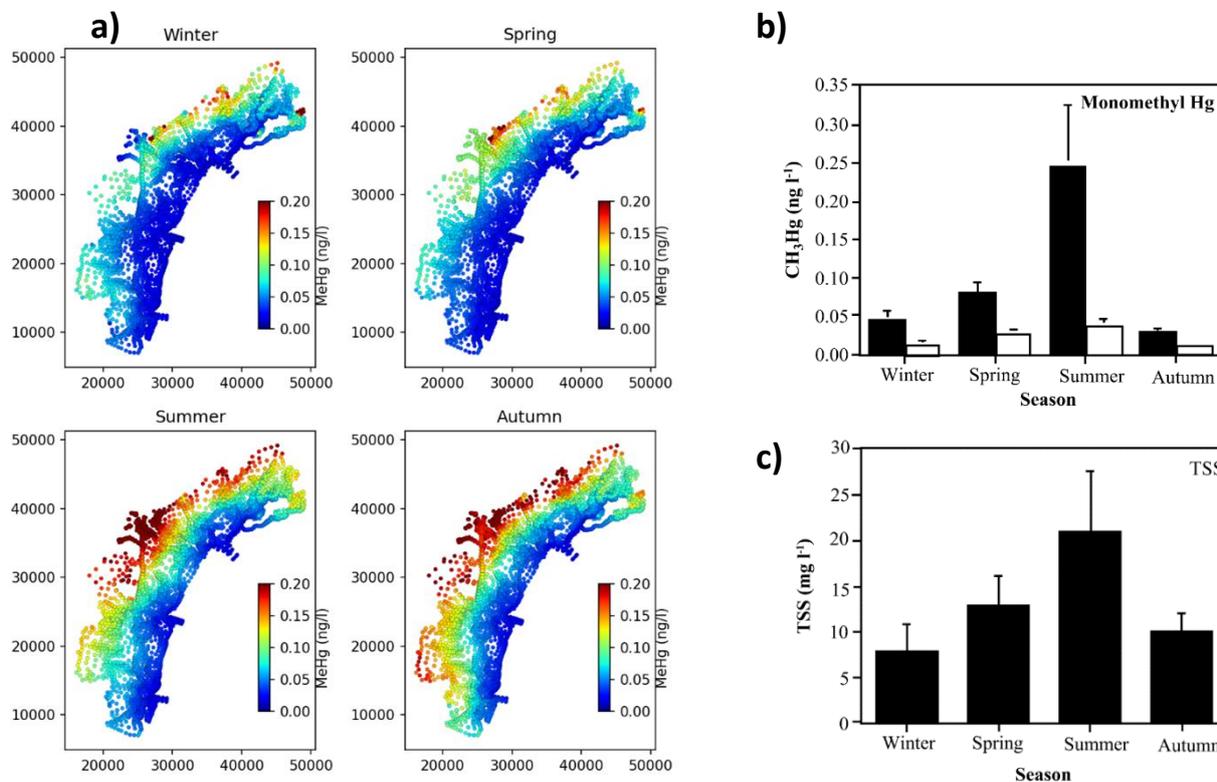


Figura 7. Distribuzione stagionale delle concentrazioni (ng/l) del MeHg nelle acque della laguna simulata dal modello (a) e andamento stagionale del MeHg (b) e dei solidi sospesi (c) osservate nelle acque aperte della laguna nord tra il 2001 e il 2003 (Bloom et al., 2004).

La distribuzione del mercurio nelle acque della laguna è fortemente influenzata da quella del silt e della sostanza organica refrattaria (Figura 8), che a loro volta sono controllati dallo sforzo di taglio al fondo indotto dalle correnti e dalle onde. I risultati di Figura 8, che mettono a confronto le distribuzioni spaziali medie di tre diversi output giornalieri, evidenziano che il 5 Febbraio 2005 presenta le condizioni climatiche che inducono maggiore turbolenza, con concentrazioni di silt e Hg nelle acque rispettivamente >20 mg/l e >15 ng/l nella maggior parte della laguna (Figura 8a). Il 9 Marzo (Figura 8b), si verifica una condizione intermedia in cui la risospensione del silt è distribuita a 'patches' e le concentrazioni sono in un range 5-40 mg/l con valori più elevati nella zona nord, dove anche le concentrazioni di Hg (5-30 ng/l) sono maggiori rispetto alla zona sud (<10 ng/l). Il 1 maggio l'idrodinamismo è ridotto e le concentrazioni di silt e Hg sono molto inferiori (<5 mg/l e <5 ng/l, rispettivamente) con valori di Hg leggermente più elevati (5-8 ng/l) in prossimità delle foci fluviali (Figura 8c).

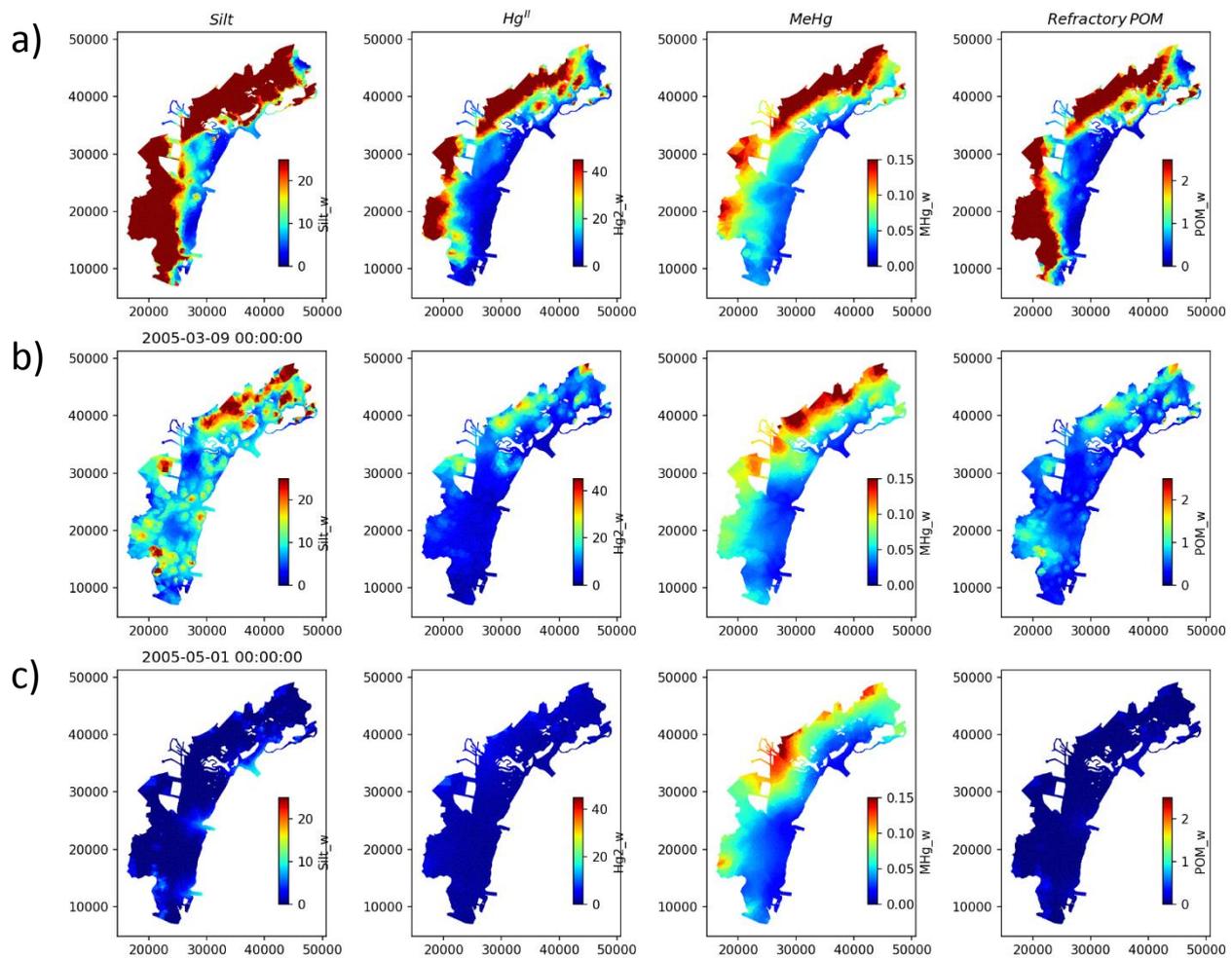


Figura 8. Distribuzione spaziale delle concentrazioni di silt, HgII, MeHg (ng/l), e POM refrattario (mg/l) nelle acque della laguna, come media giornaliera di tre giorni con condizioni ambientali differenti: (a) 5 Febbraio 2005, (b) 9 Marzo 2005, (c) 1 Maggio 2005.

La distribuzione spaziale del MeHg (Figura 8) è meno influenzata dalla risospensione e maggiormente da altri processi biogeochimici e dal trasporto idrodinamico, poiché il MeHg ha minore affinità per il silt ( $k_{D-MeHg_{silt}} < k_{D-HgII_{silt}}$ ). Le concentrazioni di MeHg nelle zone più confinate della laguna tendono a rimanere relativamente elevate anche in assenza di risospensione (Figura 8c) a causa di un maggiore impatto degli apporti fluviali e di un minor sequestro nei sedimenti. Questa dinamica è coerente con il budget stimato tramite box-model, secondo il quale a scala annuale il contributo dei fiumi al pool di MeHg nelle acque è comparabile a quello della risospensione, mentre le concentrazioni di HgII sono controllate prevalentemente dalla risospensione (Rosati et al. 2020).

## 4. Scenari futuri e di laguna regolata (modello Shyfm-Hg)

### 4.1 Implementazione degli scenari futuri e di laguna regolata

Gli scenari futuri e di laguna regolata sono stati implementati con il modello Shyfm-Hg mantenendo invariate le condizioni iniziali, le condizioni al contorno e le parametrizzazioni relative alle specie del Hg nelle acque e al fondo, così da poter focalizzare l'analisi sugli effetti dei cambiamenti delle forzanti idrodinamiche e meteo-climatiche. Un'analisi dell'impatto delle variazioni future degli input di Hg alla laguna è stata svolta in precedenza con il modello a box (Rosati et al., 2020), nella fase iniziale del progetto.

Le variazioni degli scenari rispetto alle condizioni presenti riguardano i livelli delle acque alle bocche di porto e le forzanti meteo-climatiche. L'andamento delle forzanti fisiche per il futuro è stato stimato seguendo le proiezioni per lo scenario di cambiamento climatico RCP8.5 dai partecipanti alla Linea 5.2 (Milestone M.5.2.1.7). Le forzanti fisiche meteorologiche sono state acquisite dal modello CMCC-COSMO (Bucchignani et al., 2016, Zollo et al. 2016), le condizioni al boundary marino della laguna sono state acquisite dal modello CMCC-NEMO (Lovato et al. 2013, Reale et al. 2022) e gli scenari di innalzamento di livello del mare sono stati calcolati applicando un trend con un aumento lineare del livello tra il 2005 e il 2100, con un massimo di 71 cm nel 2100, in accordo a Zanchettin et al., (2021). I carichi fluviali di Hg per gli scenari futuri diminuiscono (Appendice 9) poiché le concentrazioni di specie di Hg vengono mantenute costanti, ma le portate diminuiscono come elaborato dalla Linea 5.2.

A partire da queste forzanti, sono stati implementati gli scenari futuri (2049, rappresentativo delle anomalie previste per la decade 2040-2050, e 2090, rappresentativo per la decade e 2090-2100) per la biogeochimica del mercurio: uno che riproduce le chiusure delle bocche di porto tramite il sistema MOSE (Scen\_MOSE), ed uno senza le chiusure (Scen\_NO-MOSE).

La chiusura alle bocche di porto indotta dal sistema MOSE è stata simulata riducendo il livello del mare quando si raggiunge un livello di 0.90 m (Milestone M. 1.3.2.1). La Figura di Appendice 16 mostra la serie temporale di input del livello del mare per il 2090 con e senza il MOSE. Per il 2049, si simulano 84 giorni di chiusura che nel 2090 raggiungono l'87% dell'anno (320 giorni).

### 4.2 Analisi degli scenari futuri

Per gli scenari futuri (Figura 9) il modello presenta un significativo decremento delle concentrazioni di  $Hg^{II}$  rispetto al 2005, con una riduzione pari al 69% nel 2050 e al 79% a fine secolo. La riduzione delle concentrazioni di  $Hg^{II}$  nelle acque (Figura 9a) è dovuta all'attenuarsi dello stress al fondo che regola la risospensione dei sedimenti, portando ad una diminuzione delle concentrazioni di POM refrattario ( $POM_R$ , Figura 9d) e silt. La riduzione dello stress al fondo è dovuta a sua volta al diverso idrodinamismo previsto per il futuro in risposta all'aumento del livello medio del mare e alle differenti condizioni meteo-climatiche. Come evidenziato anche dall'analisi delle dinamiche dello stato presente, l'accoppiamento bentico-pelagico ha un impatto più contenuto sui livelli MeHg nelle acque (Figura 9b). Inoltre, l'incremento della temperatura delle acque (Figura 9f) determina un aumento della produzione di MeHg nelle acque e nei sedimenti. Di conseguenza, la variazione relativa delle concentrazioni di MeHg predetta dal modello è inferiore rispetto a quella del Hg inorganico, intorno al -21% per il 2050 e al -9% per il 2100. Per i mesi estivi da giugno a settembre, le proiezioni al 2090 suggeriscono un incremento delle concentrazioni medie di MeHg (Figura 9b).

La riduzione delle concentrazioni di  $Hg^{II}$  nelle acque negli scenari futuri, oltre ad essere più marcata è anche spazialmente più omogenea (Figura 10) che per il MeHg (Figura 11). La riduzione dell'idrodinamica determina un crollo delle concentrazioni a valori  $<10$  pM in tutte le aree della laguna, ad eccezione di

alcune aree più interne in prossimità delle foci fluviali dove nella primavera e autunno del 2100 vi è un incremento delle concentrazioni fino a 20-40 pM (Figura 10).

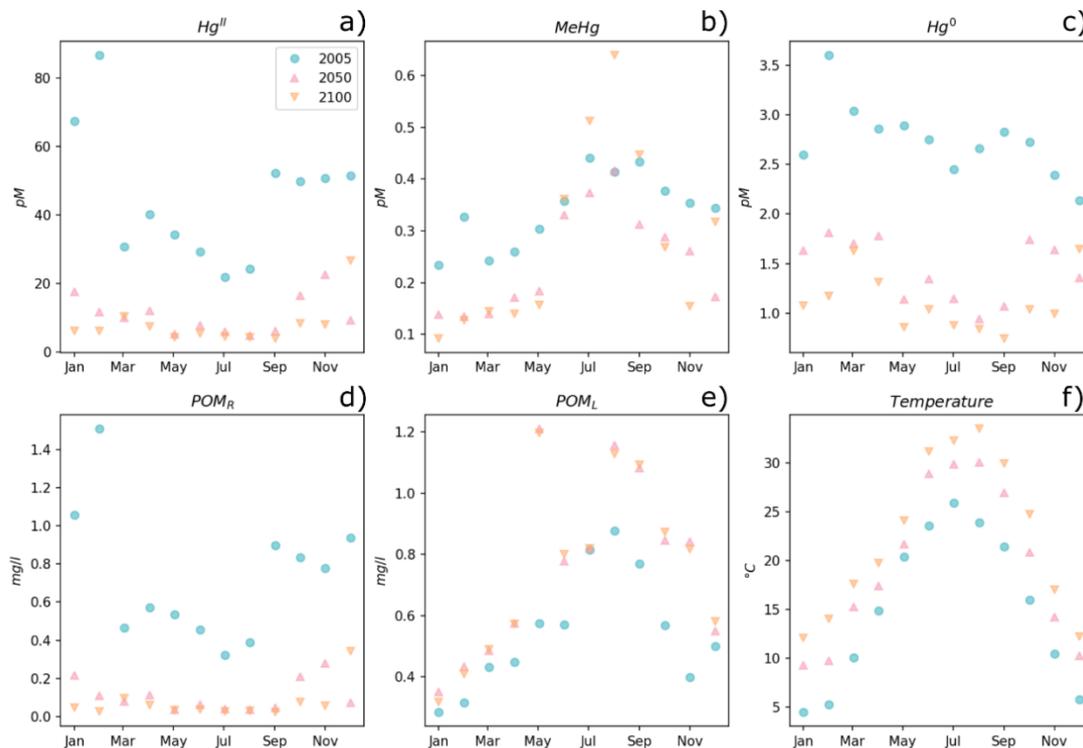


Figura 9. Andamento medio mensile per la simulazione di riferimento (2005) (cerchi blu) e gli scenari futuri di metà secolo (triangoli rosa) e fine secolo (triangoli rovesciati arancioni) delle concentrazioni di  $Hg^{II}$  (a), MeHg (b),  $Hg^0$  (c), POM refrattario (d) e labile (e) e della temperatura delle acque (f).

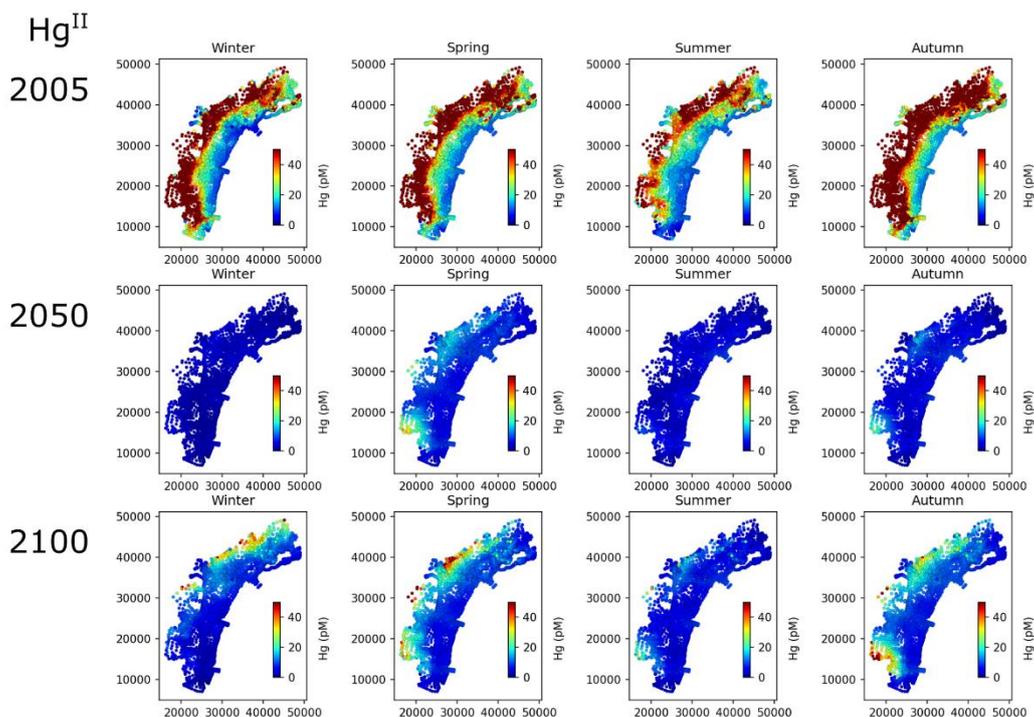


Figura 10. Distribuzione spaziale delle concentrazioni di  $Hg^{II}$  nelle acque (pM) predetta dal modello Shyfm-Hg per il 2005, 2050 e 2100 nelle diverse stagioni.

Questi risultati si limitano a rappresentare uno specifico sottoinsieme dei possibili scenari futuri, introducendo anche, in mancanza di informazioni o di proiezioni specifiche, delle semplificazioni, come, ad esempio, l'assunto che non vi siano variazioni nelle condizioni al contorno e nelle condizioni iniziali. In particolare, il modello non considera gli effetti della risospensione di inquinanti legata alle attività antropiche (difficilmente rappresentabili in un'analisi di scenario climatico) i cambiamenti della batimetria e delle morfologie lagunari attesi in risposta alla variazione del livello del mare e dell'idrodinamismo lagunare (Tognin et al. 2021), poiché tali informazioni non sono attualmente disponibili a scala di bacino. Un altro processo difficilmente quantificabile ma che potrebbe incidere fortemente sulle dinamiche del Hg in laguna è l'aumento dell'erosione costiera conseguente all'aumento del livello medio del mare. Le aree in prossimità della zona industriale presentano elevate concentrazioni di Hg nei suoli (fino a 110 ug/g) (Molinari et al., 2013) e un'erosione di queste aree potrebbe causare la rimobilizzazione e redistribuzione nella laguna di quantità significative di Hg.

Per quanto riguarda il metilmercurio, le proiezioni indicano una riduzione progressiva delle concentrazioni invernali-primaverili in tutta la laguna, e un trend di incremento per i mesi estivi (Figura 11). Anche se le concentrazioni medie di MeHg nel 2049 sono leggermente inferiori o uguali a quelle del presente (Figura 9), l'analisi della variabilità spaziale (Figura 11) evidenzia un allargamento dell'area con concentrazioni > 0.4 pM nei mesi estivi, rendendo ancora più evidente il disaccoppiamento dalle dinamiche del mercurio inorganico (Figura 10).

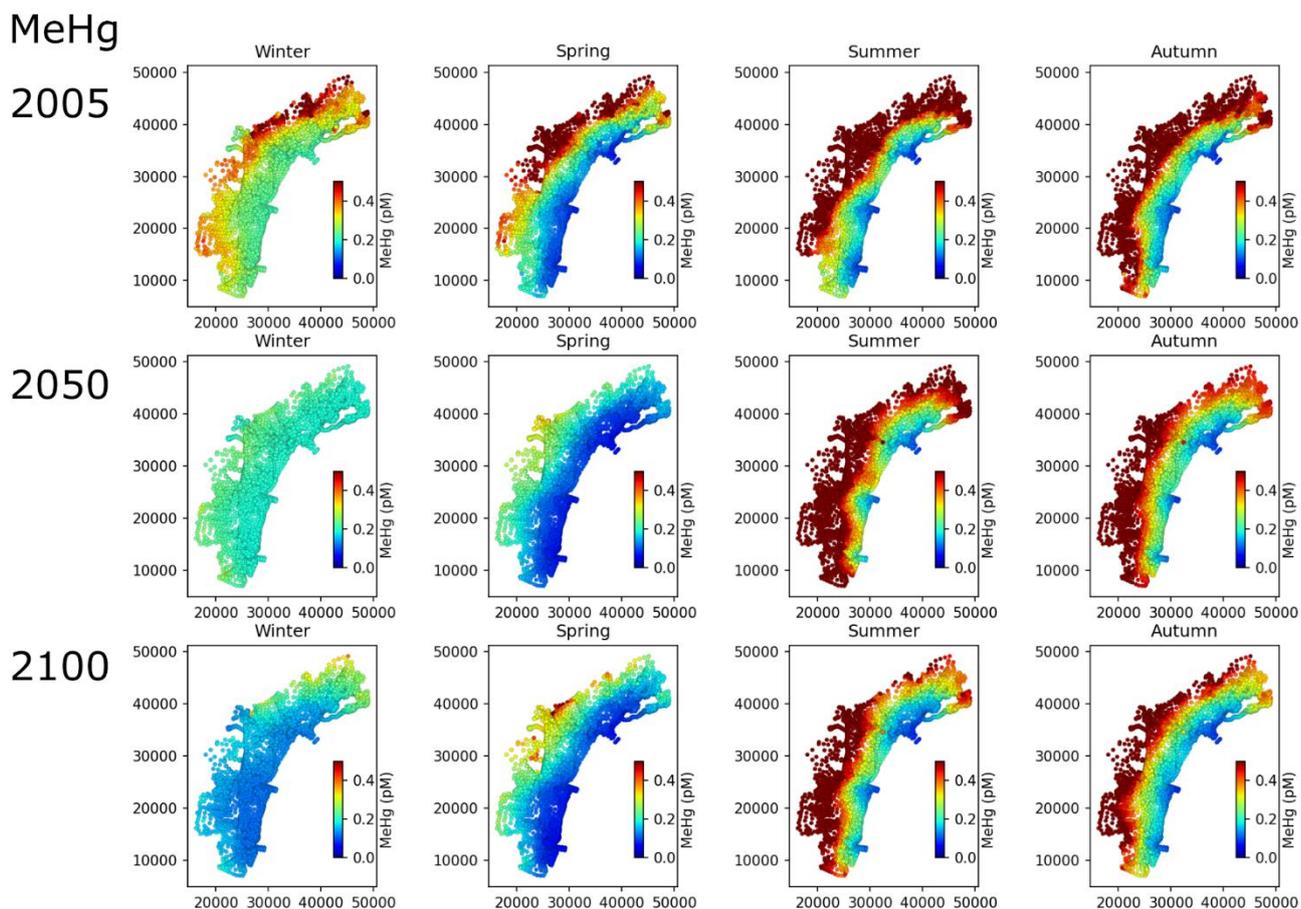


Figura 11. Distribuzione spaziale delle concentrazioni di metilmercurio (MeHg) nelle acque (pM) predetta dal modello Shyem-Hg per il 2005, 2050 e 2100 nelle diverse stagioni.

### 4.3 Analisi degli scenari futuri di laguna regolata

Negli scenari analizzati con (Scen\_MOSE) e senza (Scen\_NO-MOSE) chiusure del MOSE le variazioni indotte dalle chiusure del Mose presentano impatti abbastanza limitati sulle concentrazioni medie delle specie del Hg in laguna (Figura 12). Per il 2050, la differenza di concentrazioni tra lo scenario con e senza chiusure è pari a +0.5% per HgII e +1.4% per il MeHg. Mentre per il 2100 la differenza media è dello 0.4% per HgII e del 3.3% per il MeHg. Tuttavia, un'analisi della variabilità spaziale rivela una risposta molto eterogenea delle concentrazioni di specie del Hg che, con la chiusura delle bocche di porto, diminuiscono in alcune aree ed aumentano in altre (Figura 13).

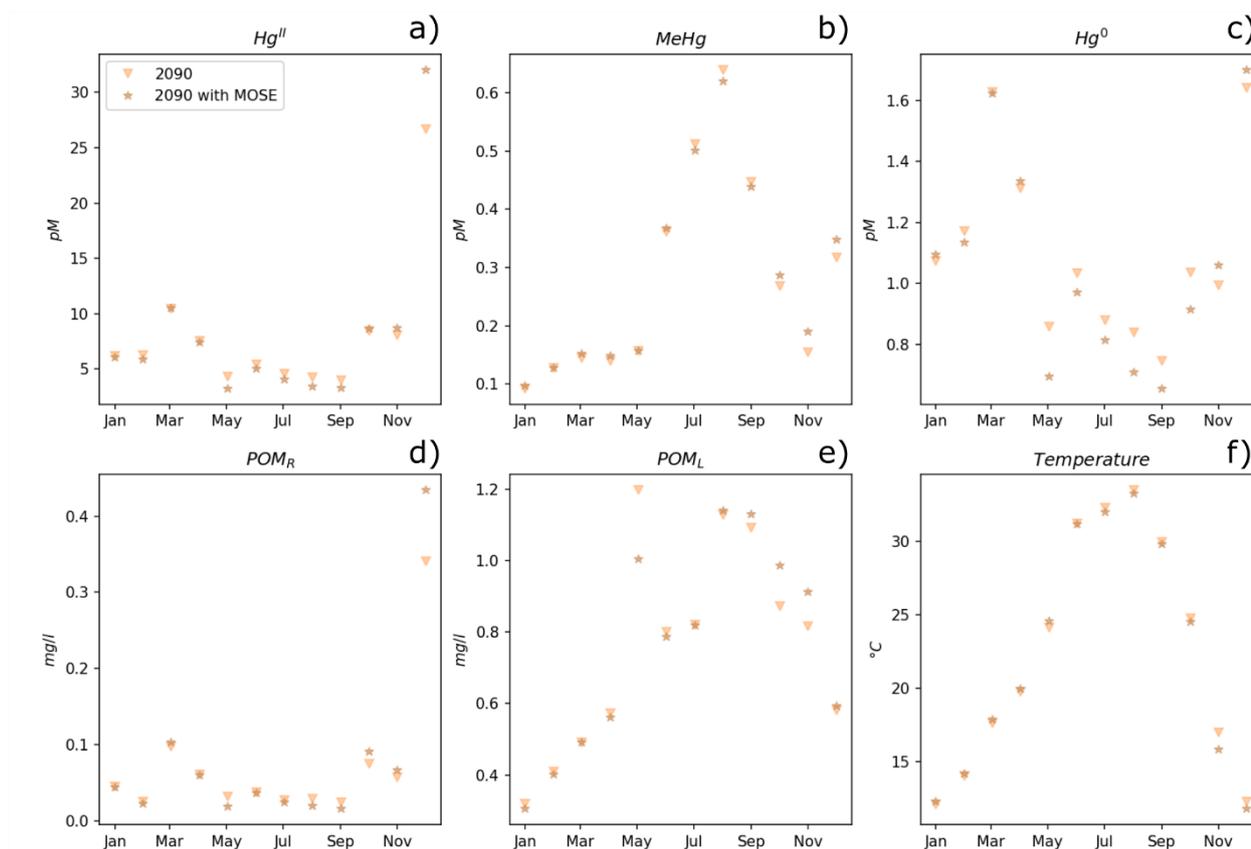


Figura 12. Andamento medio mensile per la simulazione del 2090 senza MOSE (triangoli rovesciati) e con MOSE (stelle) delle concentrazioni di HgII (a), MeHg (b), Hg<sup>0</sup> (c), POM refrattario (d) e labile (e) e della temperatura delle acque (f).

Il Hg inorganico tende ad aumentare nelle zone interne (+20%) e diminuire nella zona centrale (-20%), con un pattern simile a quello del POM refrattario (Figura 13), che ha origine dai fiumi e dalla risospensione del sedimento. Le variazioni mensili della distribuzione di HgII indotte da MOSE (Appendice 17) sono molto simili a quelle dello sforzo di taglio al fondo (Appendice 18), che ne influenza fortemente le dinamiche controllando la risospensione.

Il MeHg mostra una risposta differente, con un aumento delle concentrazioni medie annue (>+20%) in prossimità delle bocche di porto di Malamocco e Chioggia, una leggera diminuzione (-10%) nella zona intorno a Venezia, e un incremento più contenuto nelle zone interne della laguna (+1-5%) e nelle zone umide del nord (+10%) (Figura 13). Le variazioni indotte dal MOSE sulla distribuzione del MeHg non sembrano spazialmente correlate alle variazioni della temperatura (Figura 13) e probabilmente sono dovute ad un accumulo verso le bocche di porto del MeHg che altrimenti sarebbe esportato verso il Mar Adriatico. Come illustrato in Appendice 16, le chiusure del MOSE nel 2090 hanno un impatto particolarmente rilevante sui flussi idrodinamici nei mesi di novembre e dicembre. In questi mesi, si

osservano anche le più elevate variazioni della temperatura delle acque (Appendice 19), che non essendo mitigata dall'ingresso delle acque marine risulta più bassa (-10%) che nello scenario senza MOSE. Le concentrazioni di MeHg (Appendice 20) in novembre e dicembre tendono ad aumentare nelle zone dove la riduzione di temperatura è più marcata e tendono a diminuire nella zona centrale nel mese di dicembre, dove si osserva un'anomalia termica positiva probabilmente dovuta allo stazionamento delle acque marine entrate dalla bocca di Lido. Nei mesi di gennaio, febbraio e marzo, la riduzione degli apporti marini è maggiormente apprezzabile, come confermato dalle differenze di salinità (Appendice 21), che diminuisce nelle zone dove aumentano le concentrazioni di MeHg.

L'aumento dei tempi di residenza delle acque, la riduzione del mixing e dell'export sembrano essere quindi alla base della redistribuzione del MeHg con le chiusure invernali del MOSE. Anche nei mesi estivi sembra che il MeHg continui ad essere trasportato da nord verso sud, secondo la direzione prevalente delle correnti, e ad accumularsi in prossimità delle bocche di porto (Appendice 20), ma il segnale di temperatura e salinità è inverso rispetto a quello dei mesi invernali e meno visibile. L'incremento (+10%) della temperatura delle acque nella maggior parte della laguna da gennaio a maggio e la successiva diminuzione da giugno a ottobre (-5%) negli scenari in cui è attivo il MOSE rappresentano un fattore di confondimento poiché causano leggere variazioni del tasso di metilazione.

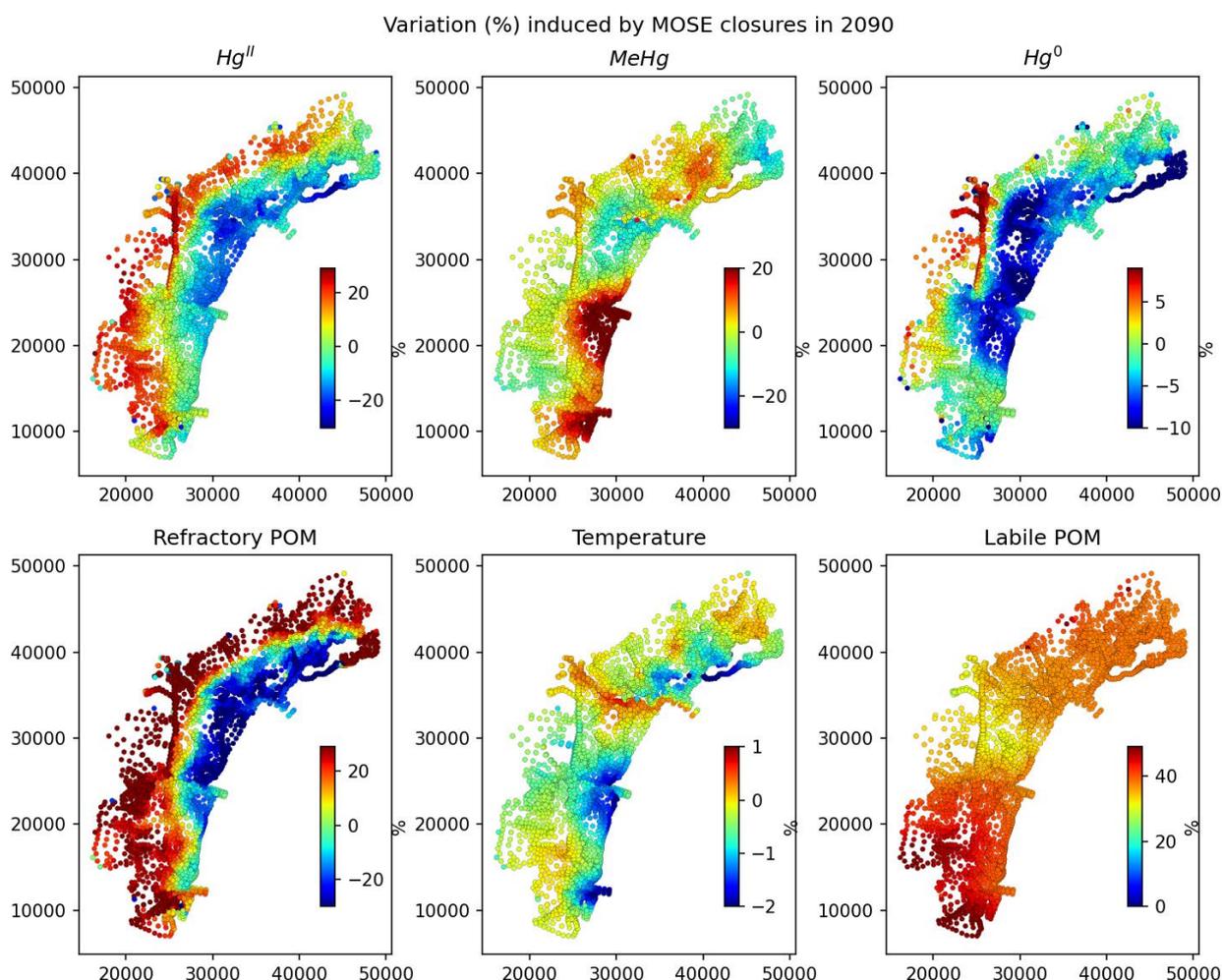


Figura 13. Distribuzione spaziale della variazione indotta dalla chiusura delle bocche di porto con il sistema MOSE nel 2090 sulla media annuale delle concentrazioni di Hg<sup>II</sup>, MeHg, Hg<sup>0</sup> e POM refrattario, della Temperatura delle acque, e delle concentrazioni di POM labile.

## 5. Modello di bioaccumulo delle specie del Hg nella vongola *T. Philippinarum*

È stato utilizzato ed ulteriormente sviluppato il modello di crescita individuale della vongola *Tapes philippinarum* (Solidoro et al., 2003, 2000, Canu et al., 2010, 2011), inserendo un modulo di bioaccumulo di Hg e MeHg durante la crescita.

Le equazioni del modello bioenergetico per *T. philippinarum* sono riportate in due lavori che si sono focalizzati sulle dinamiche della laguna di Venezia. Le equazioni per il bioaccumulo delle specie del Hg sono state formulate seguendo altri lavori pubblicati in letteratura sia relativi alla laguna di Venezia che ad altri siti (Canu et al., 2011; Pan and Wang, 2011).

Le forzanti per la crescita e il bioaccumulo sono state estratte dal modello accoppiato Shyfem-Hg in 3 punti (Figura 14) localizzati all'interno delle aree di concessione per le vongole (<https://servizimetropolitani.ve.it/it/gestione-risorse-lagunari>).



Figura 14. Localizzazione delle stazioni lagunari all'interno delle aree di concessione per le vongole per le quali sono state estratte le forzanti per il modello di bioaccumulo.

### 5.1 Riparametrizzazione delle forzanti per il modello bioenergetico

Il modello bioenergetico è stato adattato per essere accoppiato al modulo di mercurio di Shyfem-Hg. Il modello, che nella sua versione originale simula la dinamica di crescita della vongola attraverso una relazione diretta con la temperatura e la clorofilla, inserite come forzanti, è stato riparametrizzato per utilizzare invece temperatura e POM (particolato organico in sospensione) che sono le variabili di stato rappresentate nel modello Shyfem-Hg.

La riparametrizzazione è stata effettuata tramite un passaggio intermedio: in primis, il modello di crescita è stato fatto girare utilizzando le concentrazioni di clorofilla modellizzate dal modello accoppiato fisico-biogeochimico Shyfem-BFM (Linea 1.3). Quindi, è stata effettuata un'altra simulazione utilizzando le concentrazioni di POM prodotte da Shyfem-BFM invece della clorofilla, e calibrando il parametro  $\varepsilon_F$  "Energetic content of food" in modo da ottenere una curva di crescita uguale a quella del modello originale.

## 5.2 Equazioni di bioaccumulo

La variazione della concentrazione di contaminate  $C_i$  nei tessuti dell'organismo ( $C_i^{org}$  in ng/g(d.w.)) è descritta dall'Equazione 27, che considera i processi di uptake della fase disciolta dalle acque ( $k_u C_{i,diss}^w$ ), assimilazione tramite ingestione di cibo contaminato ( $k_f C_i^{food}$ ) ed eliminazione ( $k_e C_i^{org}$ ) legata ai processi fisiologici di escrezione ed egestione (Reinfelder et al. 1998; Canu et al. 2011). La diluizione dovuta alla crescita non è stata inclusa nell'equazione perché questo processo sembra non avvenire nei bivalvi (Pan and Wang 2011; Dominik et al. 2014).

$$\frac{dC_i^{org}}{dt} = k_{u(i)} C_{i,diss}^w + k_{f(i)} C_i^{food} - k_{e(i)} C_i^{org} \quad \text{Eq. 27}$$

Le formule e i valori per il calcolo dei parametri e delle variabili di stato sono riportati in Appendice 22. La concentrazione nell'organismo viene calcolata sulla biomassa secca (dw) e poi ricalcolata in massa umida (ww).

## 5.3 Risultati delle simulazioni di bioaccumulo

La Figura 15 mostra l'evoluzione delle concentrazioni di Hg nella vongola in 5 anni di simulazione in funzione della biomassa e della lunghezza dell'individuo per la stazione A (Figura 14). La concentrazione di Hg totale ( $Hg_T$ ) aumenta con la crescita dell'organismo fino ad un massimo di circa  $600 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$  per individui di circa 35 g di peso (Figura 15a) e 50 mm di lunghezza (Figura 15b). Le concentrazioni modellizzate per gli individui di lunghezza tra 20 e 30 mm (Figura 15c) sono comparabili a quelle misurate nella laguna di Marano (circa  $100 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$ ) per esemplari della stessa taglia (Giani et al. 2012) e alle concentrazioni medie ( $735 \text{ ng g}^{-1}_{(dw)}$ , pari a circa  $93 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$ ) misurate da Dominik et al., (2014) nella zona nord della laguna di Venezia nel 2011. Per questo ultimo dataset non sono disponibili informazioni sulle dimensioni degli individui analizzati e al momento non è possibile procedere ad una calibrazione e validazione più puntuale.

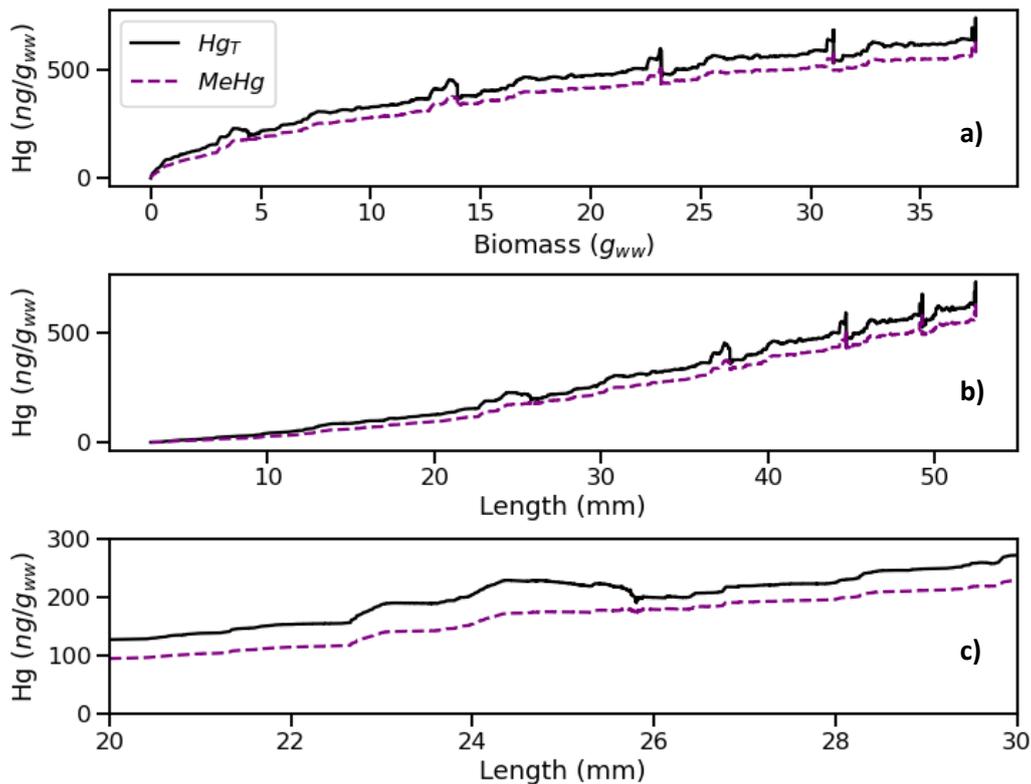


Figura 15. Evoluzione delle concentrazioni di  $Hg_T$  e MeHg nella vongola *T. philippinarum* in 5 anni di simulazione in funzione a) della biomassa e b) della lunghezza dell'individuo per la stazione A (Figura 13). c) concentrazioni per individui tra i 20 e i 30 mm di lunghezza.

Nel modello, il MeHg rappresenta dal 60% al 94% del  $Hg_T$  nelle vongole, mentre nelle misure di campo la percentuale è inferiore. I dati relativi alla laguna di Venezia (Dominik et al. 2014) indicano una percentuale di MeHg pari a circa il 52%, mentre i dati relativi alla laguna di Marano (Giani et al. 2012) evidenziano una elevata variabilità spatio-temporale (20%-100%). I dati della laguna di Grado (Giani et al. 2012) sono caratterizzati invece da concentrazioni molto più elevate nei tessuti delle vongole (fino a  $1,000 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$ ) e percentuali più basse di MeHg (20%-70%), poiché in quest'area il mercurio è maggiormente presente in forma di Cinabro proveniente dalla miniera di Idrjia, che è meno soggetto alla metilazione rispetto ad altre forme di Hg inorganico.

La Figura 16 mostra l'evoluzione delle concentrazioni di  $Hg_T$  (Figura 16a) e MeHg (Figura 16b) nella vongola durante i 5 anni di simulazione per le tre stazioni di molluschicoltura indicate in Figura 14. Il tasso di crescita è molto simile tra le tre stazioni (Figura 16c) ma le concentrazioni modellizzate sono più elevate per individui che crescono nella Stazione A (Figura 14), dove le concentrazioni ambientali di Hg e MeHg tendono ad essere più elevate (fino a circa  $1000 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$ ) per la prossimità a Porto Marghera. Nelle altre due stazioni le concentrazioni sono più basse, fino ad un massimo di  $430 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$  per la stazione più a sud e più confinata (St. C) e fino a  $300 \text{ ng g}^{-1}_{(ww)}$  per la stazione più centrale (St. B).

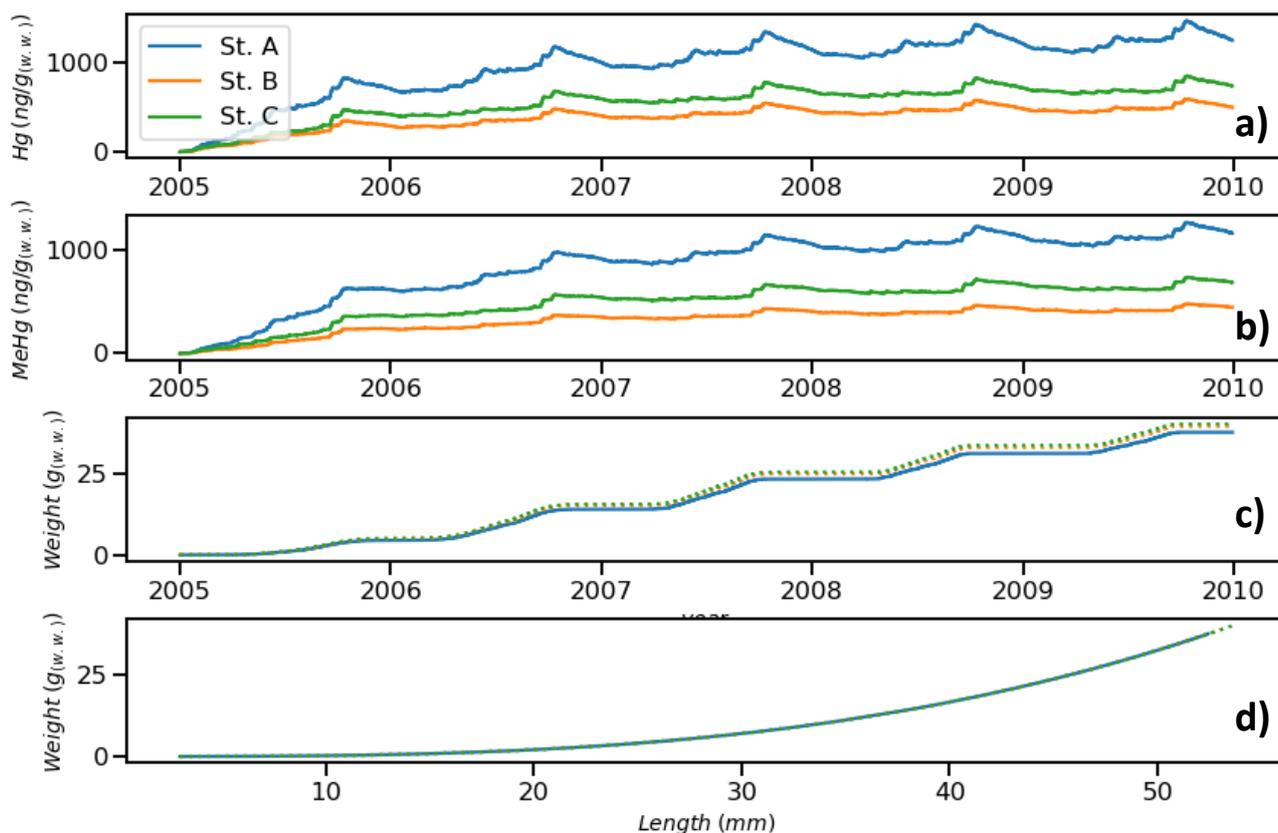


Figura 16. Evoluzione in 5 anni di simulazione delle concentrazioni di a)  $Hg_T$  e b)  $MeHg$  nella vongola *T. philippinarum*, della biomassa (ww) e d) del rapporto tra lunghezza e biomassa degli individui durante la crescita in 3 stazioni lagunari (Figura 14).

## 6. Conclusioni

Sia lo studio con il modello a box (Sezione 2), che le simulazioni condotte con il modello agli elementi finiti Shyfem-Hg (Sezione 3) hanno evidenziato il forte accoppiamento bentico-pelagico del ciclo del Hg nella laguna di Venezia, con un ruolo cruciale della risospensione e deposizione e dei sedimenti organici e inorganici per la rimobilizzazione e il trasporto del Hg, come già evidenziato da studi sperimentali precedenti (Bloom et al. 2004; Molinaroli et al. 2013). Tuttavia, questo processo sembra essere molto meno rilevante per le dinamiche del MeHg, che ha minore affinità per i sedimenti ed è maggiormente governato da processi biologici legati alla temperatura e alla sostanza organica.

In base alle osservazioni sperimentali disponibili, il nuovo modello Shyfem-Hg, modello dinamico, ad alta risoluzione spaziale, sviluppato durante il progetto Venezia2021, riproduce con buona accuratezza le dinamiche del Hg in laguna, al variare delle condizioni ambientali e chimico-fisiche. Il modello si presta ad essere uno strumento gestionale e previsionale, tuttavia sarebbe importante poter effettuare un'ulteriore validazione con dati di specie del mercurio e di particolato nelle acque più recenti raccolti ad-hoc.

Il modello, opportunamente riparametrizzato, può essere utilizzato per simulare il trasporto e le trasformazioni di altri inquinanti, inclusi gli inquinanti emergenti, di cui siano note le cinetiche di trasformazione al variare delle variabili ambientali (temperatura, salinità, idrodinamismo, dinamica dei sedimenti etc.).

Il modello di crescita individuale della vongola *Tapes philippinarum* sviluppato precedentemente (Solidoro et al., 2003; 2000, Canu et al., 2010, 2011) è stato ulteriormente sviluppato inserendo un modulo di bioaccumulo di Hg e MeHg durante la crescita. Questo modello, previa opportuna calibrazione, può essere utilizzato in sinergia con il modello Shyfem-Hg per guidare scelte gestionali sulla molluschicoltura.

Le proiezioni future suggeriscono un decremento generalizzato del mercurio inorganico (70-80%) nelle acque della laguna e in misura minore del MeHg (10-20%), con concentrazioni più elevate a fine secolo che a metà secolo. Infatti, la riduzione dei livelli di HgII è dovuta alla riduzione dell'idrodinamismo e della risospensione dei sedimenti, mentre la dinamica del MeHg è guidata maggiormente dall'incremento delle temperature delle acque che favorisce la metilazione batterica, causando elevate concentrazioni estive.

La chiusura delle bocche di porto ad opera del sistema MOSE determina un modesto incremento delle concentrazioni medie di HgII (+0.4%) e di MeHg (+3.3%) nelle acque a fine secolo, ma causa significative variazioni nella distribuzione spaziale, con un incremento del HgII nelle zone più interne e del MeHg nella zona sud della laguna.

## Bibliografia

UNEP: Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013., Oslo, Norway / UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 263 pp., 2013.

Amos, H. M., Jacob, D. J., Kocman, D., Horowitz, H. M., Zhang, Y., Dutkiewicz, S., Horvat, M., Corbitt, E. S., Krabbenhoft, D. P., and Sunderland, E. M.: Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 9514–9522, <https://doi.org/10.1021/es502134t>, 2014.

Amos, H. M., Sonke, J. E., Obrist, D., Robins, N., Hagan, N., Horowitz, H. M., Mason, R. P., Witt, M., Hedgecock, I. M., Corbitt, E. S., and Sunderland, E. M.: Observational and modeling constraints on global anthropogenic enrichment of mercury, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 4036–4047, <https://doi.org/10.1021/es5058665>, 2015.

ARPAV: Bilanci Ambientali delle aziende di Porto Marghera 1998-2007, 319 pp., 2007.

Bellucci, L. G., Frignani, M., Paolucci, D., and Ravanelli, M.: Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area., *Sci. Total Environ.*, 295, 35–49, 2002.

Berdowski, J., Most, P. Van Der, Veldt, C., Bloos, J. P., Pacyna, J. M., Rentz, O., Oertel, D., Karl, U., Pulles, T., Appelman, W., and Dellaert, S.: Manufacture of basic precious and non-ferrous metals, EMEP/EEA, European Environment Agency, 1–26 pp., 2017.

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

Bloom, N. S., Moretto, L. M., Scopece, P., and Ugo, P.: Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy), *Mar. Chem.*, 91, 85–99, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.002>, 2004.

Brinkmann, T., Giner Santonja, G., Schorcht, F., Roudier, S., and Delgado Sancho, L.: Best Available Techniques Reference Document for the Production of Chlor-alkali, <https://doi.org/10.2791/13138>, 2014.

Bucchignani, E., Montesarchio, M., Zollo, A. L., & Mercogliano, P. (2016). High-resolution climate simulations with COSMO-CLM over Italy: performance evaluation and climate projections for the 21st century. *International Journal of Climatology*, 36(2), 735–756. Canu, D. M., P. Campostrini, S. D. Riva, R. Pastres, L. Pizzo, L. Rossetto, and C. Solidoro. 2011. Addressing Sustainability of Clam Farming in the Venice Lagoon. 16.

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

Canu, D. M., Campostrini, P., Riva, S. D., Pastres, R., Pizzo, L., Rossetto, L., and Solidoro, C.: Addressing Sustainability of Clam Farming in the Venice Lagoon, 16, 2011.

Carniello, L., Defina, a., and D’Alpaos, L.: Modeling sand-mud transport induced by tidal currents and wind waves in shallow microtidal basins: Application to the Venice Lagoon (Italy), *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 102–103, 105–115, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.03.016>, 2012.

Chen, L., Zhang, W., Zhang, Y., Tong, Y., Liu, M., Wang, H., Xie, H., and Wang, X.: Historical and future trends in global source-receptor relationships of mercury, *Sci. Total Environ.*, 610–611, 24–31, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.182>, 2018.

Critto, A., Carlon, C., and Marcomini, A.: Screening ecological risk assessment for the benthic community in the Venice lagoon (Italy), *Environ. Int.*, 31, 1094–1100, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.046>, 2005.

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

Donazzolo, R., Orio, A. A., Pavoni, B., Perin, G., Industriale, C., and San, C. L.: Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon, *Oceanol. Acta*, 7, 25–32, 1984.

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

Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., Gill, G. A., Mason, R. P., and Gichuki, S.: An intercomparison of procedures for the determination of total mercury in seawater and recommendations regarding mercury speciation during GEOTRACES cruises, *Limnol. Ocean. Methods*, 10, 90–100, <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.90>, 2012.

Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., and Bowman, K. L.: An examination of the role of particles in oceanic mercury cycling, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 374, 20150297, <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0297>, 2016.

Le Faucheur, S., Campbell, P. G. C., Fortin, C., and Slaveykova, V. I.: Interactions between mercury and phytoplankton: Speciation, bioavailability, and internal handling, *Environ. Toxicol. Chem.*, 33, 1211–1224, <https://doi.org/10.1002/etc.2424>, 2014.

Lovato, T., Vichi, M., Oddo, P. (2013). High-resolution simulations of Mediterranean Sea physical oceanography under current and scenario climate conditions: model description, assessment and scenario analysis. CMCC Research Paper, 961 RP0207.2013

Marchi, T., Visentin, L., Gregio, M., Mazzuia, L., and Magarotto, G.: Occupational exposure to mercury during the demolition of the Chlorine-Soda plant in the industrial area of Venice - Esposizione professionale a mercurio durante la demolizione dell' impianto Cloro-Soda del Petrolchimico di Marghera, *Ital. J. Occup. Environ. Hyg.*, 4, 69–75, 2013.

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

MAV-CORILA: Biodisponibilità e biotossicità dei contaminanti lagunari ed evoluzione normativa. Rapporto finale CORILA - Bioavailability and toxicity of pollutants in the Venice Lagoon, and regulatory changes (in italian), 2011.

MAV-CVN: Mappatura dell'inquinamento dei fondali lagunari. Report Finale - Mapping of pollution of the lagoon sediment. Final Report (in italian), 1999.

MAV-CVN: Attività di monitoraggio ambientale della laguna di Venezia. Esecutivo del I stralcio triennale (2000 - 2003) - Environmental monitoring in the Venice Lagoon. Triennial Report (2000 - 2003) (in italian), 162 pp., 2004.

MAV-CVN: Attività di monitoraggio ambientale della laguna di Venezia. Esecutivo del II stralcio triennale (2002 - 2005) - Environmental monitoring in the Venice Lagoon. Triennial Report (2002 - 2005) (in italian), 91 pp., 2005.

Melaku Canu, D., Rosati, G., Solidoro, C., Heimbürger, L.-E., and Acquavita, A.: A comprehensive assessment of the mercury budget in the Marano–Grado Lagoon (Adriatic Sea) using a combined observational modeling approach, *Mar. Chem.*, 177, 742–752, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.10.013>, 2015.

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare: Integrated Environmental Authorization - Parere Istruttorio Conclusivo - Syndial (CS23-25) - Marghera (VE), 2007.

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

Pan, K. and Wang, W. X.: Mercury accumulation in marine bivalves: Influences of biodynamics and feeding niche, *Environ. Pollut.*, 159, 2500–2506, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.029>, 2011.

Porchia, F.: L'evoluzione del porto industriale di Marghera dalle origini al secondo dopoguerra (1917 – 1963) - Historical evolution of Marghera industrial harbor, from the origins to the second post-war period (1917 – 1963) (in italian). PhD thesis, Univ. of Padua, 297 pp., 2012.

Reale, M., Cossarini, G., Lazzari, P., Lovato, T., Bolzon, G., Masina, S., Solidoro, C., and Salon, S.: Acidification , deoxygenation , nutrient and biomasses decline in a warming Mediterranean Sea, *Biogeosciences Discuss.*, 1–44, 2021.

Reinfelder, J. R., Fisher, N. S., Luoma, S. N., Nichols, J. W., and Wang, W. X.: Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach, *Sci. Total Environ.*, 219, 117–135, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00225-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00225-3), 1998.

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

Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., and Zancanaro, A.: Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants, *Environ. Int.*, 31, 959–974, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.006>, 2005.

Rothenberg, S. E., Ambrose, R. F., and Jay, J. a.: Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA, *Environ. Pollut.*, 154, 32–45, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.013>, 2008.

Soccio, G., Lava, R., Ostoich, M., Zanon, F., Marchiori, M., Rado, N., Coraluppi, E., and Marcomini, A.: Trace elements : critical insights from 15 years of monitoring in the Venice Lagoon catchment basin ( Italy ), *Environ. Monit. Assess.*, 190, 2–19, 2018.

Soerensen, A. L., Jacob, D. J., Schartup, A. T., Fisher, J. A., Lehnerr, I., St. Louis, V. L., Heimbürger, L.-E., Sonke, J. E., Krabbenhoft, D. P., and Sunderland, E. M.: A mass budget for mercury and methylmercury in the Arctic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 30, 560–575, <https://doi.org/10.1002/2015GB005280>. Received, 2016.

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

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

Streets, D. G., Devane, M. K., Lu, Z., Bond, T. C., Sunderland, E. M., and Jacob, D. J.: All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 10485–10491, <https://doi.org/10.1021/es202765m>. ALL-TIME, 2011.

Streets, D. G., Horowitz, H. M., Jacob, D. J., Lu, Z., Levin, L., ter Schure, A. F. H., and Sunderland, E. M.: Total Mercury Released to the Environment by Human Activities, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 5969–5977, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00451>, 2017.

Tognin, D., Alpaos, A. D., Marani, M., and Carniello, L.: Marsh resilience to sea-level rise reduced by storm-surge barriers in the Venice Lagoon, 14, <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00853-7>, 2021.

Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Solidoro, C., and Ambrose, R.: A finite element ecological model: a first application to the Venice Lagoon, *Environ. Model. Softw.*, 18, 131–145, [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(02\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(02)00056-7), 2003.

Zanchettin, D., Bruni, S., Raicich, F., Lionello, P., Adloff, F., Androsov, A., Antonioli, F., Artale, V., Carminati, E., Ferrarin, C., Fofonova, V., Nicholls, R. J., Rubinetti, S., Rubino, A., Sannino, G., Spada, G., Thiéblemont, R., Tsimplis, M., Umgiesser, G., Vignudelli, S., Wöppelmann, G., and Zerbini, S.: Sea-level rise in Venice: historic and future trends (review article), *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 21, 2643–2678, <https://doi.org/10.5194/nhess-21-2643-2021>, 2021.

Zollo, A. L., Rillo, V., Bucchignani, E., Montesarchio, M., & Mercogliano, P. (2016). Extreme temperature and precipitation events over Italy: assessment of high-resolution simulations with COSMO-CLM and future scenarios. *International Journal of Climatology*, 36(2), 987-1004.

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

## 8. Appendice

Appendice 1. Dati storici sulle concentrazioni di Hg<sub>T</sub> nei sedimenti della laguna. Per ogni variabile è indicato il range e il limite di rilevabilità (D.L.), la zona e il numero di osservazioni.

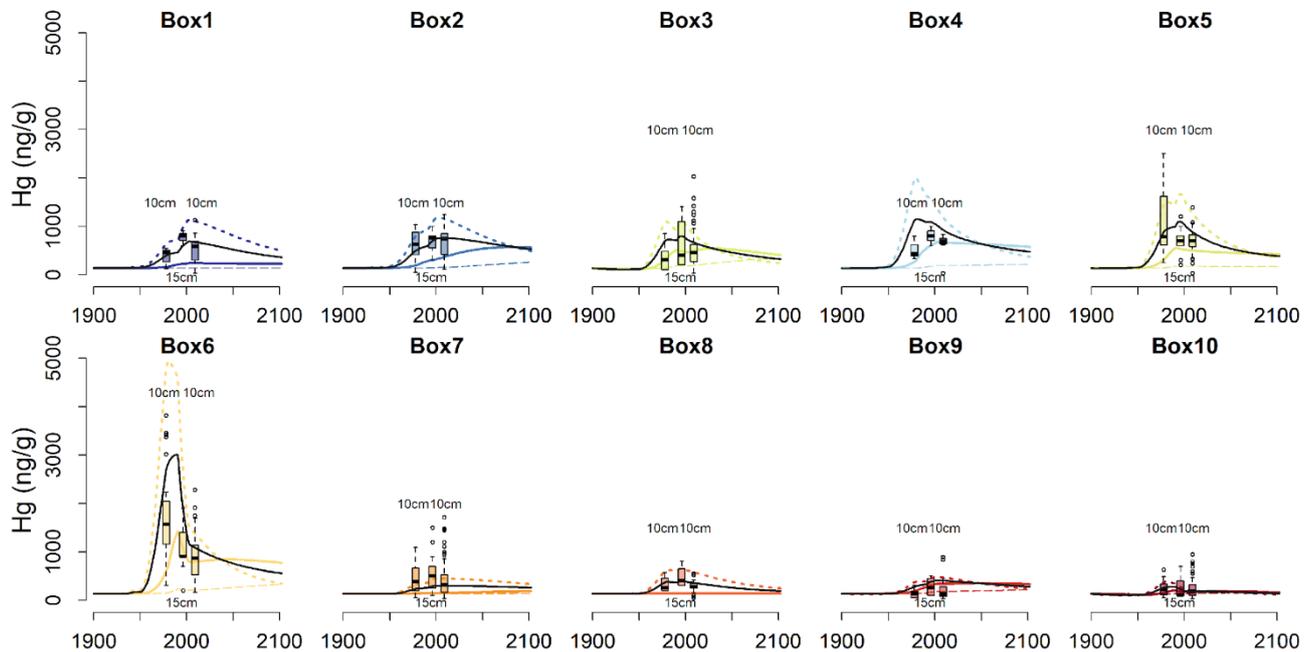
Variabile		1977	1978 - 1996	1997	1998	area, #osservazioni
<b>Hg<sub>T</sub> sedimenti (µg g<sup>-1</sup>)</b>	range	0.05 - 3.8 <sup>(1)</sup>		0.1 -1.9 <sup>(2)</sup>		<sup>(1)</sup> intero bacino #139 oss.
	D.L.	N.A.		N.A.		<sup>(2)</sup> intero bacino #79 oss.
<sup>(1)</sup> Donazzolo et al., 1984; <sup>(2)</sup> MAV-CVN, 1999						

Appendice 2. Dati disponibili sulle concentrazioni di Hg nei comparti ambientali della laguna in anni recenti. Per ogni variabile è indicato il range e il limite di rilevabilità (D.L.), la zona e il numero di osservazioni.

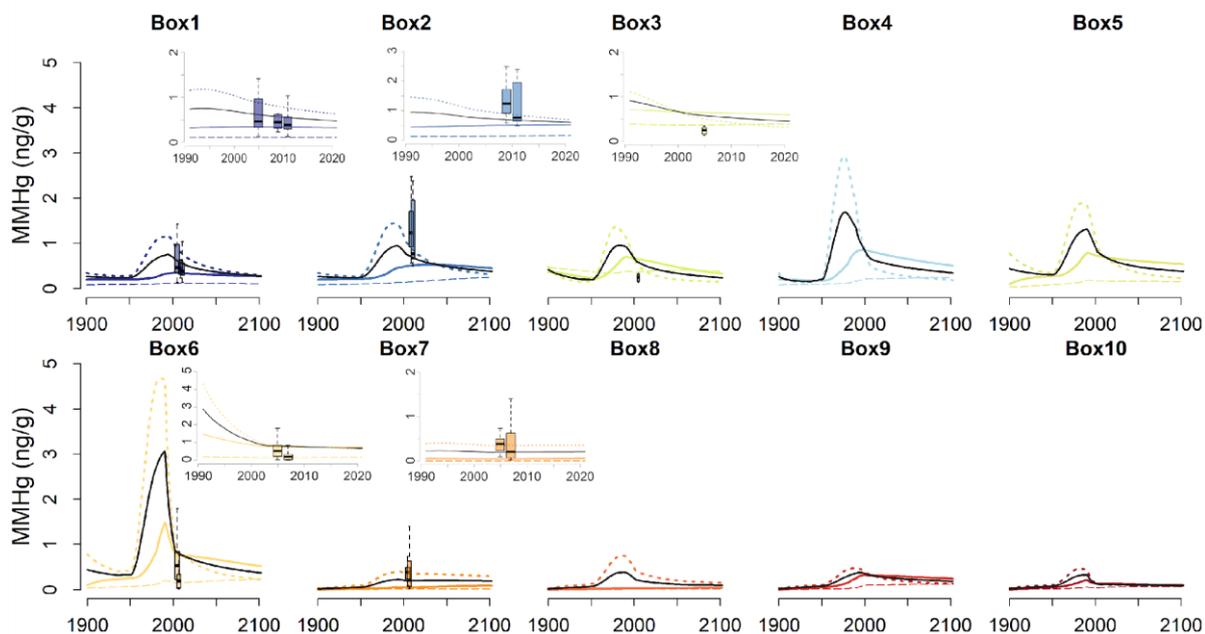
Variabile		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	#osservazioni
<b>Hg<sub>T</sub> acque (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range	2-200 <sup>(1)</sup>									<sup>(1)</sup> intero bacino, dati aggregati
	D.L.	<0.07									
<b>MeHg<sub>T</sub> acque (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range	0.03-0.3 <sup>(1)</sup>									
	D.L.	<0.013									
<b>Hg<sub>D</sub> acque (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range	0.8-3.3 <sup>(1)</sup>							2.6-4.7 <sup>(2)</sup>		<sup>(1)</sup> intero bacino, dati aggregati <sup>(2)</sup> zona centrale, #12 oss. <sup>(3)</sup> intero bacino, #862 oss.
	range	0.2-130 <sup>(3)</sup>									
	D.L.	< 0.07 <sup>(1)</sup> ; <2.16 <sup>(2)</sup> ; <0.25-1 <sup>(3)</sup>									

Variabile		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	#osservazioni
<b>MeHg<sub>D</sub> acque (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range	0.008-0.07 <sup>(1)</sup>							0.1-0.3 <sup>(2)</sup>		<sup>(1)</sup> intero bacino, dati aggregati <sup>(2)</sup> zona centrale, #8 oss.
	D.L.	<0.013							<0.11		
<b>Hg<sub>T</sub> sedimenti (µg g<sup>-1</sup>)</b>	range				0.05-1.4 <sup>(4)(5)</sup>			0.03 -3.9 <sup>(6)</sup>			<sup>(4)(5)(6)</sup> centro-nord, #66 oss. <sup>(7)</sup> intero bacino #1900 oss.
	D.L.				<0.002 <sup>(4)(5)</sup>			<0.002			
<b>MeHg<sub>P</sub> sedimenti (ng g<sup>-1</sup>)</b>	range				0.01-1.8 <sup>(4)(5)</sup>			0.13-2.5 <sup>(7)</sup>			<sup>(5)(6)</sup> zona centro nord, #66, <sup>(7)</sup> zona nord, #47 oss.
	D.L.				<0.008			<0.05			
<b>Hg<sub>D</sub> acque di poro (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range				0.8-29 <sup>(4)</sup>			3.5-41.5 <sup>(7)</sup>			<sup>(4)</sup> zona centro nord, #35 oss. <sup>(7)</sup> zona nord, #26 oss.
	D.L.				<0.44			<0.01			
<b>MeHg<sub>D</sub> acque di poro (ng l<sup>-1</sup>)</b>	range				0.04-3.2 <sup>(4)</sup>			0.02-1.5 <sup>(7)</sup>			
	D.L.				<0.019			<0.004			
Bloom et al., (2004); <sup>(2)</sup> MAV-CORILA, (2011); <sup>(3)</sup> MAV-CVN (2004; 2005); <sup>(4)</sup> Han et al., (2007); <sup>(5)</sup> Kim et al., (2011); <sup>(6)</sup> Zonta et al., (2018); <sup>(7)</sup> Guédron et al., (2012)											

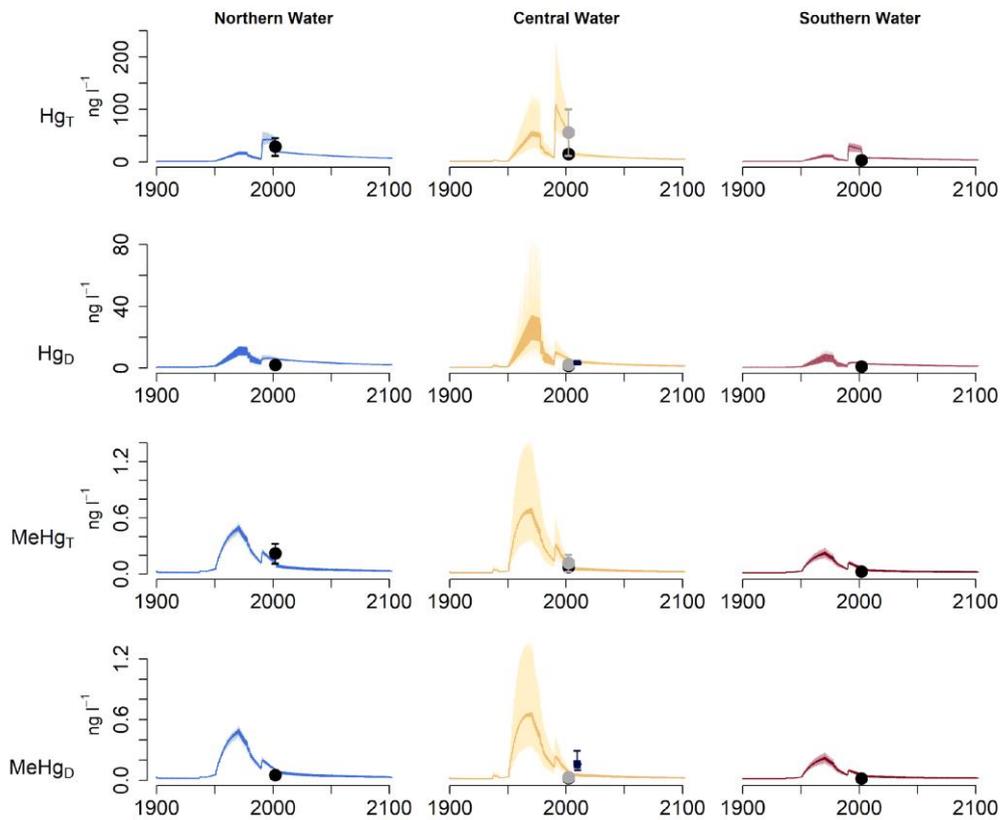
Appendice 3. Confronto tra concentrazioni di Hg (ng/g) modellizzate (linee) e osservate (boxplot) nel 1977 (Donazzolo et al., 1984), nel 1997 (MAV-CVN, 1999), e nel 2008 (Zonta et al., 2018) nei primi 10 o 15 cm di sedimento per ogni sottobacino del modello a box. Le linee nere indicano la concentrazione media dei primi 10 cm nel modello. Le linee tratteggiate indicano i sedimenti superficiali del modello (0–5 cm), le linee continue i sedimenti da 5 a 10 cm, le linee spezzate i sedimenti da 10 a 20 cm.



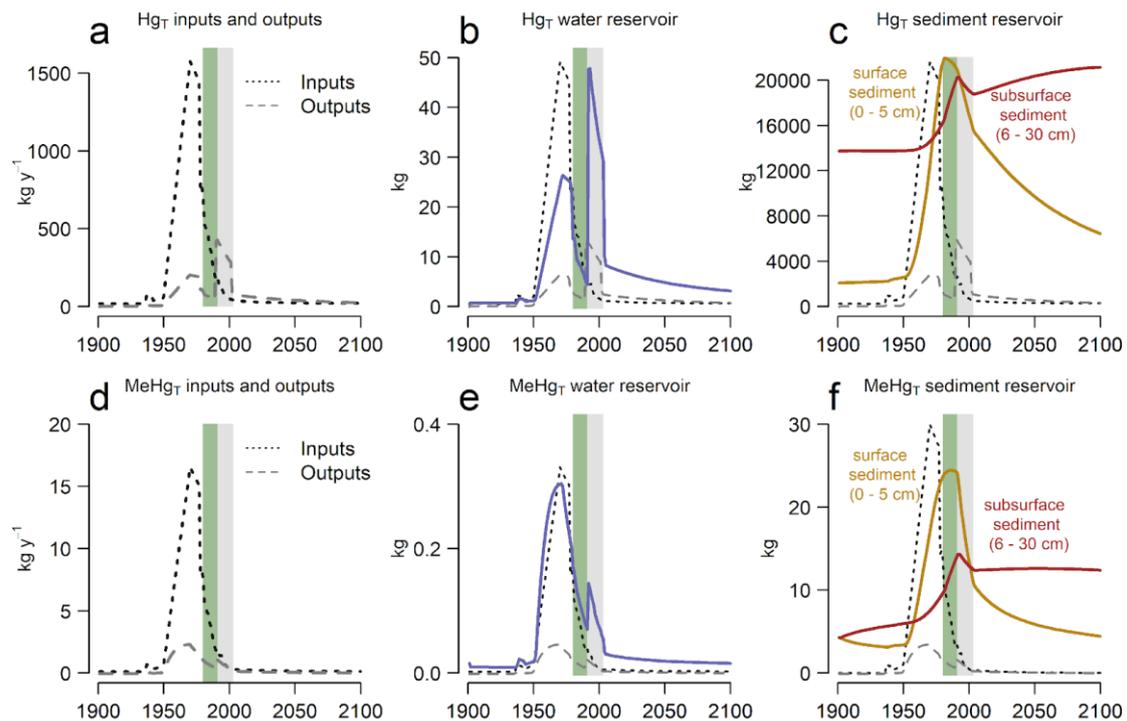
Appendice 4. Confronto tra concentrazioni di MeHg (ng/g) modellizzate (linee) e osservate (boxplot) nel zz-z-



Appendice 5. Confronto tra le concentrazioni di Hg e MeHg (ng/l) nelle acque della laguna simulate modello a box (linee) e osservate (punti neri) nel zz-z- con il. Da Rosati et al., (2020).

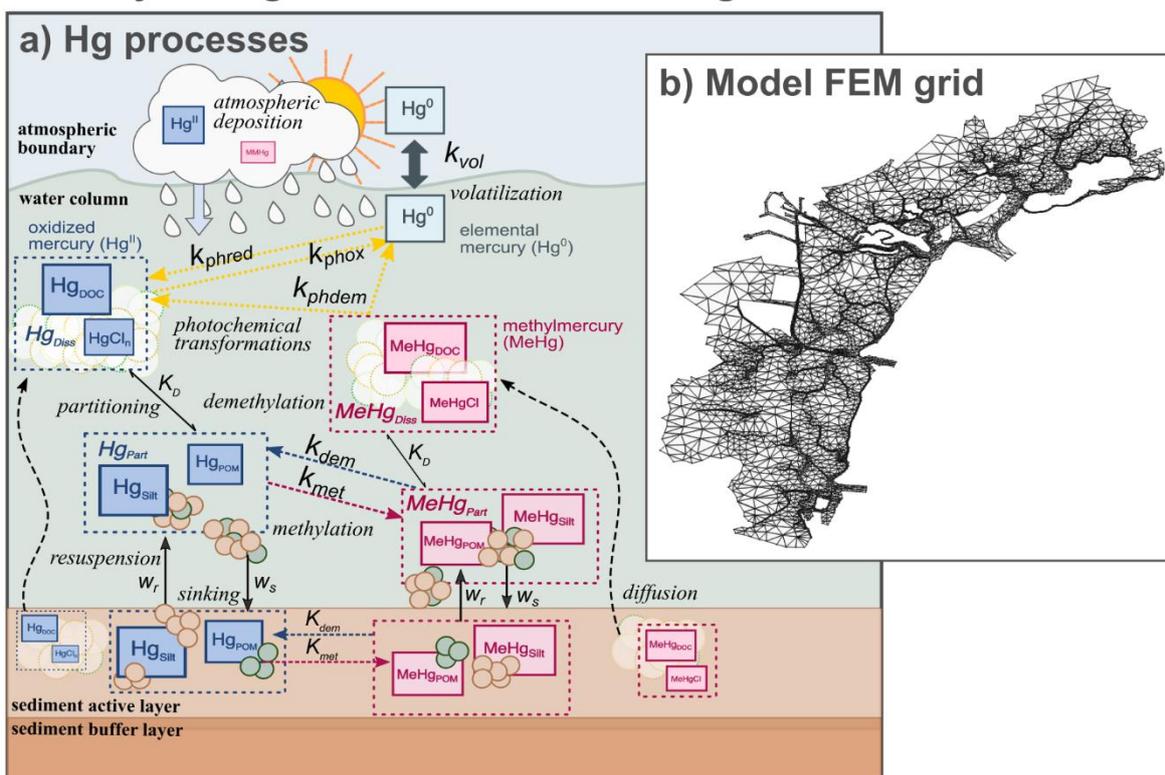


Appendice 6. Evoluzione temporale dei flussi (a,d) e degli stock di Hg e MeHg nelle acque (b,e) e nei sedimenti (c,f) ricostruita con il modello a box. Da Rosati et al., (2020).



Appendice 7. Schema concettuale (a) e griglia della laguna di Venezia usata in questo lavoro. (b) del modello accoppiato SHYFEM-Hg per la laguna di Venezia. Il modello simula l'evoluzione di 3 variabili di stato del mercurio ( $Hg^{II}$ , MeHg e  $Hg^0$ ) e 2 variabili di stato relative ai solidi organici e inorganici (silt e POM) nelle acque e nei sedimenti della laguna. Il MeHg e  $Hg^{II}$  vengono ripartiti tra frazioni disciolte ( $Hg_{Diss}$ , MeHg $_{Diss}$ ) e particolate ( $Hg_{Part}$ , MeHg $_{Part}$ ) in base alla costante di partizione  $K_D$  e alle concentrazioni di silt, POM e DOC. Le variabili di stato silt, POM,  $Hg_{Part}$ , e MeHg $_{Part}$  vengono scambiate tra le celle di acqua e lo strato attivo di sedimento in base alle velocità di deposizione ( $w_s$ ) e risospensione ( $w_r$ ) calcolate partendo dallo sforzo di taglio al fondo e altre proprietà del sedimento. La frazione disciolta presente nelle acque di poro del sedimento viene scambiata con il disciolto presente nelle acque in base alla legge di Fick. Tutte le variabili di stato presenti nelle acque vengono trasportate dai flussi idrodinamici. Le 3 specie del mercurio sono collegate tra loro da processi di trasformazione fotochimica e biotica. Il mercurio elementare gassoso viene scambiato con l'atmosfera ( $k_{vol}$ ) in base alla velocità del vento e temperatura.

## The Shyfm-Hg Model for the Venice Lagoon



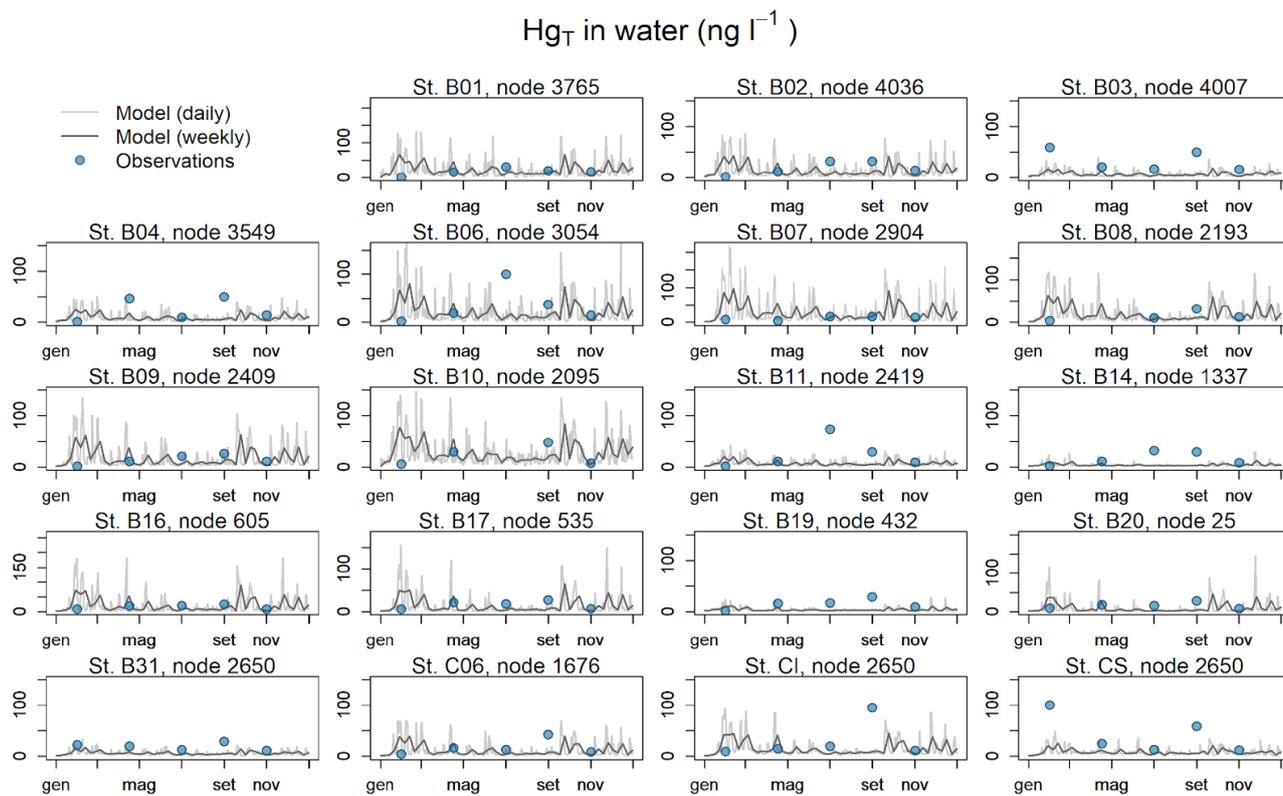
Appendice 8. Parametri usati per le simulazioni con il modello Shyfm-Hg.

parameter	value	unit	ref
$K_{D-Hg_{DOC}}$	10,000	l/kg	(Rosati2020)
$K_{D-Hg_{POM}}$	100,000	l/kg	(Rosati2020)
$K_{D-Hg_{silt}}$	100,000	l/kg	(Rosati2020)
$K_{D-MeHg_{DOC}}$	10,000	l/kg	(Rosati2020)
$K_{D-MeHg_{POM}}$	8,000	l/kg	(Rosati2020)
$K_{D-MeHg_{silt}}$	8,000	l/kg	(Rosati2020)
$D_{Hg}$	0.0000000002	$m^2 s^{-1}$	(Rothenberg2008)
$D_{MeHg}$	0.0000000012	$m^2 s^{-1}$	(Rothenberg2008)
$k_e$	1.80	$m^{-1}$	$= k_{e_w} + k_{e_{chl}} chl + k_{e_{DOC}} DOC$
$k_{e_w}$	0.0145	$m^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_{e_{chl}}$	31.00	$m^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_{e_{DOC}}$	0.65	$m^{-1}$	(Soerensen2016)
$Chl_w$	0.002	$mg l^{-1}$	(MAV-CVN2005)
$DOC_w$	2.60	$mg l^{-1}$	(MAV-CVN2005)
$k_w^{phr}$	0.15	m/d	(Soerensen2016)
$k_w^{phox}$	0.55	$d^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_w^{phdem}$	0.0025	$d^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_w^{biores}$	0.045	$d^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_w^{bioox}$	0.002	$d^{-1}$	(Soerensen2016)
$k_w^{met}$	0.001	$d^{-1}$	(Rosati2020)
$k_w^{dem}$	0.09	$d^{-1}$	(Rosati2020)
$k_{sed}^{met}$	0.1	$d^{-1}$	(Rosati2020)
$k_{sed}^{dem}$	0.17	$d^{-1}$	(Rosati2020)
$Q_B$	1.5	$d^{-1}$	(MelakuCanu2015)
$E_a$	10	$d^{-1}$	(MelakuCanu2015)
$Hg_{atm}^0$	0.016	$\mu g m^{-3}$	(Rosati2020)

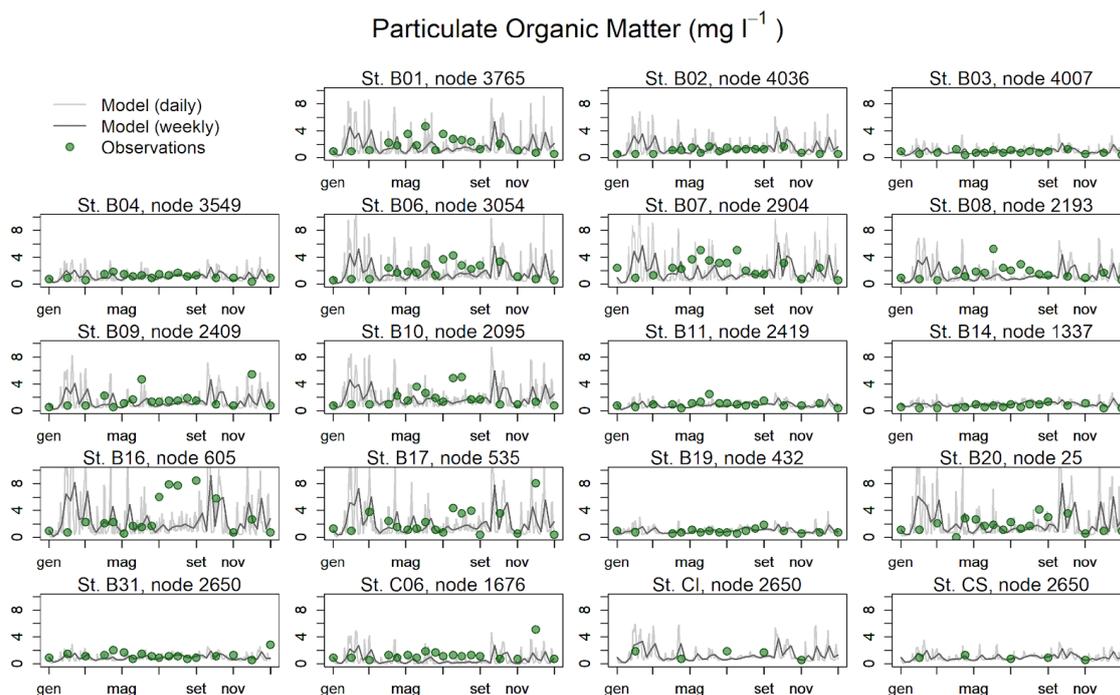
Appendice 9. Portate fluviali, concentrazioni e carichi di specie del Hg per le simulazioni del 2005, 2049 e 2090 con il modello Shyferm-Hg.

<b>2005</b>	<b>Q</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>HgT</b>
	m3/s	ng/l	ng/l	ng/l	kg/y	kg/y	kg/y	
Vallio	2.89	0.11	10.61	0.20	0.01	0.97	0.02	0.99
Dese	7.22	0.11	10.61	0.20	0.01	0.97	0.02	0.99
Bondante	7.99	0.12	11.68	0.20	0.01	1.06	0.02	1.09
Os.Tessera	1.60	0.12	11.68	0.20	0.01	1.06	0.02	1.09
Os. Rotte	1.48	0.12	11.68	0.20	0.01	1.06	0.02	1.09
Zero	3.78	0.11	10.61	0.20	0.01	0.97	0.02	0.99
Lusore	3.03	0.12	11.68	0.20	0.01	1.06	0.02	1.09
Lugo	0.16	0.11	10.61	0.20	0.01	0.97	0.02	0.99
Lova	1.41	0.10	9.74	0.16	0.01	0.89	0.01	0.91
Novissimo	4.57	0.12	11.68	0.20	0.01	1.06	0.02	1.09
Montalbano	0.56	0.10	9.74	0.16	0.01	0.89	0.01	0.91
Cuori	2.54	0.10	9.74	0.16	0.01	0.89	0.01	0.91
<b>Carico Totale</b>					<b>0.12</b>	<b>11.85</b>	<b>0.20</b>	<b>12.17</b>
<b>2049</b>	<b>Q</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>HgT</b>
	m3/s	ng/l	ng/l	ng/l	kg/y	kg/y	kg/y	
Vallio	1.74	0.11	10.61	0.20	0.01	0.58	0.01	0.60
Dese	2.39	0.11	10.61	0.20	0.01	0.80	0.01	0.82
Bondante	5.44	0.12	11.68	0.20	0.02	2.00	0.03	2.06
Osellino					0.00	0.43	0.01	0.45
Tessera	1.18	0.12	11.68	0.20				
Osellino					0.00	0.43	0.01	0.45
Rotte	1.18	0.12	11.68	0.20				
Zero	1.95	0.11	10.61	0.20	0.01	0.65	0.01	0.67
Lusore	1.90	0.12	11.68	0.20	0.01	0.70	0.01	0.72
Lugo	1.95	0.11	10.61	0.20	0.01	0.65	0.01	0.67
Lova	1.18	0.10	9.74	0.16	0.00	0.36	0.01	0.37
Novissimo	2.15	0.12	11.68	0.20	0.01	0.79	0.01	0.82
Montalbano	1.52	0.10	9.74	0.16	0.00	0.47	0.01	0.48
Cuori	1.88	0.10	9.74	0.16	0.01	0.58	0.01	0.59
<b>Carico Totale</b>					<b>0.09</b>	<b>8.46</b>	<b>0.15</b>	<b>8.70</b>
<b>2090</b>	<b>Q</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>Hg0</b>	<b>HgII</b>	<b>MeHg</b>	<b>HgT</b>
	(m3/s)				kg/y	kg/y	kg/y	
Vallio	1.33	0.11	10.61	0.20	0.00	0.44	0.02	0.47
Dese	1.70	0.11	10.61	0.20	0.01	0.57	0.04	0.62
Bondante	5.03	0.12	11.68	0.20	0.02	1.85	0.05	1.92
Osellino					0.00	0.40	0.01	0.42
Tessera	1.10	0.12	11.68	0.20				
Osellino					0.00	0.40	0.01	0.42
Rotte	1.10	0.12	11.68	0.20				
Zero	1.36	0.11	10.61	0.20	0.00	0.45	0.02	0.48
Lusore	1.75	0.12	11.68	0.20	0.01	0.64	0.02	0.67
Lugo	1.57	0.11	10.61	0.20	0.01	0.52	0.00	0.53
Lova	1.10	0.10	9.74	0.16	0.00	0.34	0.01	0.35
Novissimo	2.03	0.12	11.68	0.20	0.01	0.75	0.03	0.79
Montalbano	1.44	0.10	9.74	0.16	0.00	0.44	0.00	0.45
Cuori	1.45	0.10	9.74	0.16	0.00	0.45	0.01	0.46
<b>Carico Totale</b>					<b>0.07</b>	<b>7.27</b>	<b>0.22</b>	<b>7.57</b>

Appendice 10. Andamento annuale del mercurio totale (Hg<sub>T</sub>, ng/l) nelle acque della laguna di Venezia simulato con il modello a scala giornaliera (linea grigio chiaro) e settimanale (linea grigio scuro), confrontato con le concentrazioni misurate (punti verdi) nel 2005 in 18 stazioni lagunari durante il progetto Mela (MAV-CVN, 2005).

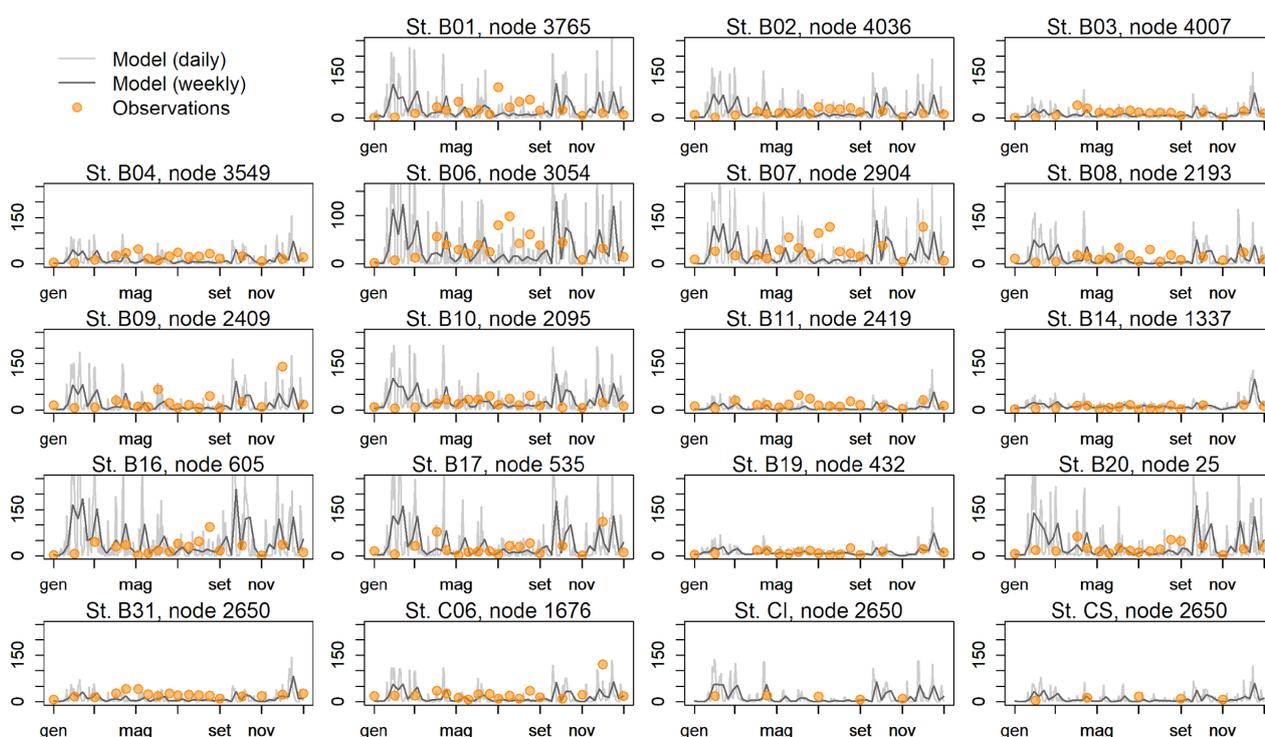


Appendice 11. Andamento annuale del particolato organico in sospensione (POM, mg/l) nelle acque della laguna di Venezia simulato con il modello (somma di POM refrattario e labile) a scala giornaliera (linea grigio chiaro) e settimanale (linea grigio scuro), confrontato con le concentrazioni misurate (punti verdi) nel 2005 in 18 stazioni lagunari ogni 15 gg circa durante il progetto Mela (MAV-CVN, 2005).

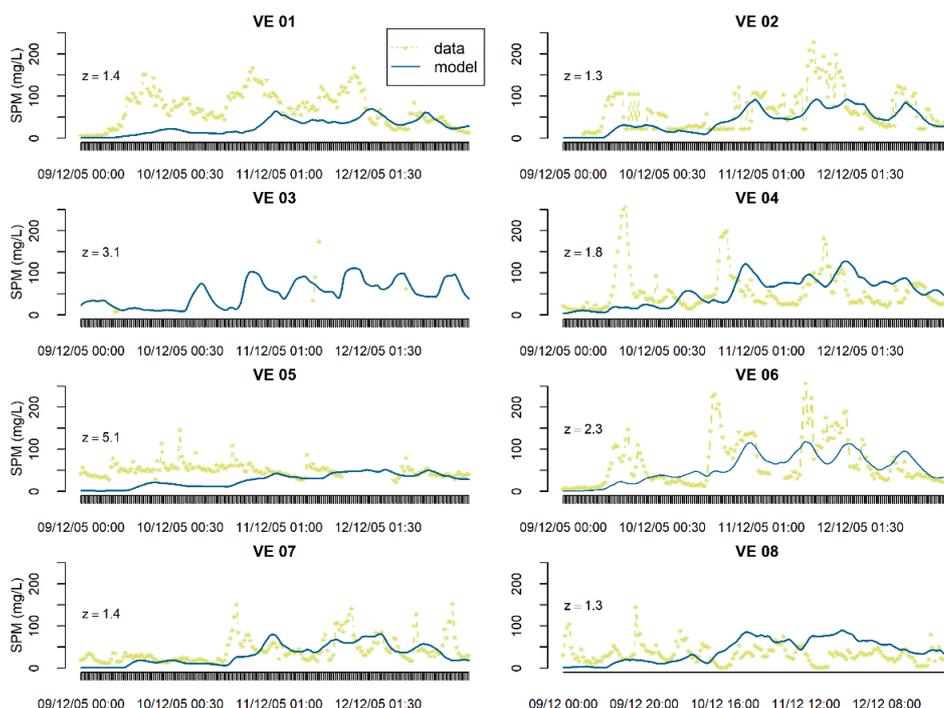


Appendice 12. Andamento annuale del particolato totale in sospensione (SPM, mg/l) nelle acque della laguna di Venezia simulato con il modello a scala giornaliera (linea grigio chiaro) e settimanale (linea grigio scuro), confrontato con le concentrazioni misurate (punti verdi) nel 2005 in 18 stazioni lagunari ogni 15 gg circa durante il progetto Mela (MAV-CVN, 2005).

### Suspended Particulate Matter ( $\text{mg l}^{-1}$ )



Appendice 13. Confronto tra concentrazioni di solidi sospesi nelle acque (mg/l) modellizzate (linea blu) per il 9–12 dicembre 2005 durante un evento di bora e le osservazioni (punti gialli) acquisite con risoluzione temporale di 30 minuti (Carniello et al., 2012).



Appendice 14. Formule utilizzate per calcolare le statistiche Percent Bias (PB) e Scatter Index ( $Sc_{in}$ ) riportate in Appendice 13. Queste statistiche sono state utilizzate da Carniello et al., (2012) per valutare le performance del modello di trasporto dei sedimenti per la laguna di Venezia STABEM. I valori dell'indice PB sono considerati eccellenti se  $PB < 10$ ; molto buoni se  $10 < PB < 20$ ; buoni se  $20 < PB < 40$ ; non buoni se  $PB > 40$  (Allen et al., 2007). I valori dell'indice  $Sc_{in}$  sono tanto migliori tanto più si avvicinano allo zero.

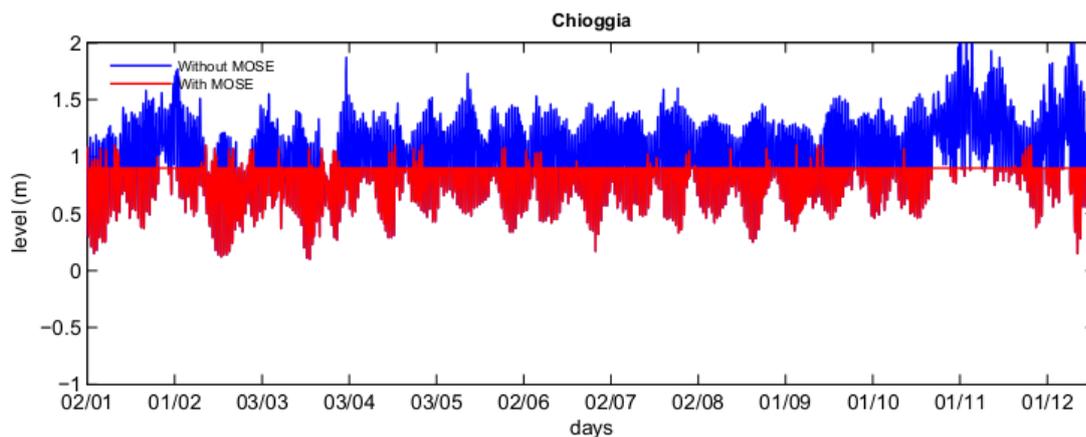
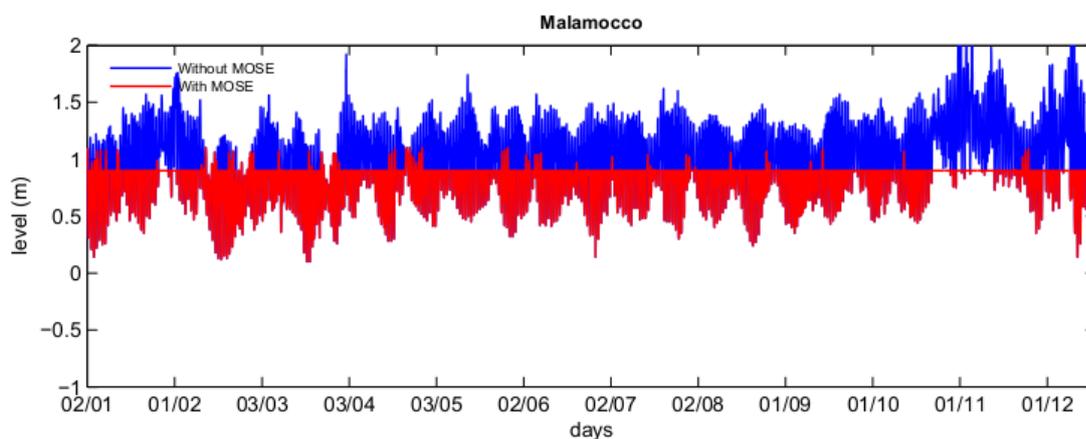
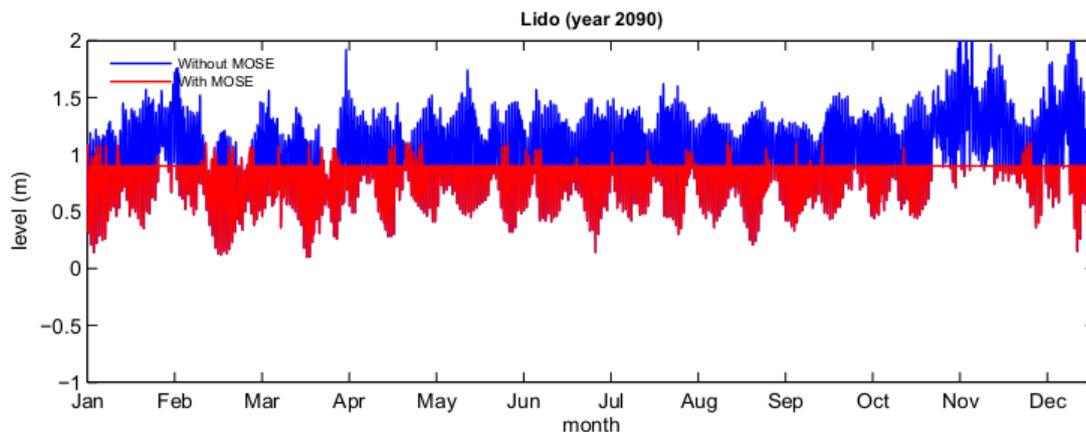
$$PB = \frac{\sum Obs - Mod}{\sum Obs} 100$$

$$Sc_{in} = \frac{RMSE}{Obs}$$

Appendice 15. Statistiche sulle performance del modello relativamente alle dinamiche dei solidi sospesi nelle acque (SPM). Per i dati raccolti ogni 30 minuti durante l'evento di Bora, ad eccezione delle stazioni Ve01 e Ve08 che hanno un  $PB > 40$ , le performance del modello sono comparabili a quelle del modello dei sedimenti di Carniello et al., (2012). Per quanto riguarda i dati raccolti durante i monitoraggi periodici, non è riportato l'orario di campionamento (molto importante in un ambiente macrotidale soggetto a forti variazioni) quindi il confronto risulta meno robusto.

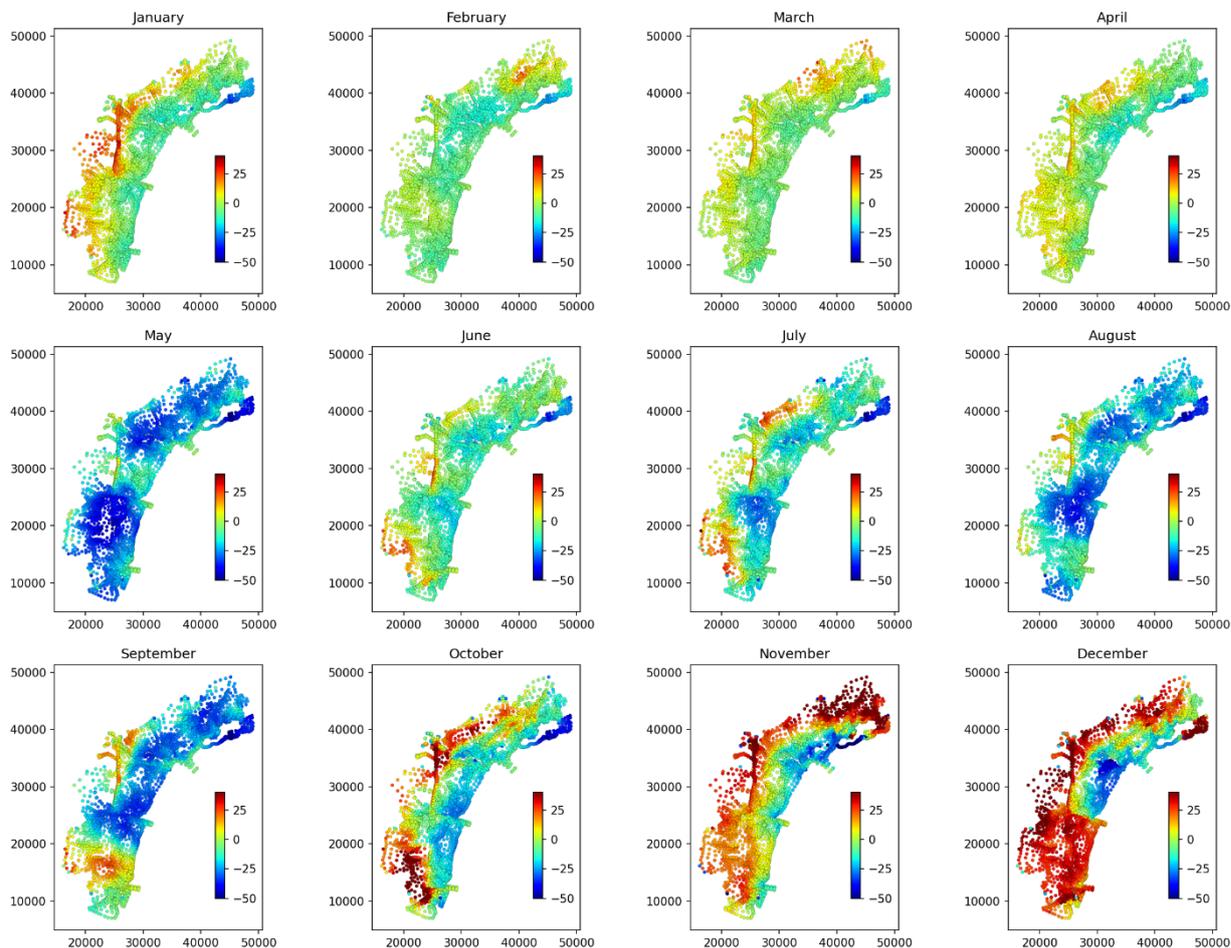
<b>Confronto con le concentrazioni di SPM durante evento di Bora</b>			
	<b>PB</b>	<b>abs(PB)</b>	<b><math>Sc_{in}</math></b>
Ve01	42.3	42.30	0.054
Ve02	2.5	2.50	0.044
Ve04	-19.0	19.00	0.076
Ve05	36.3	36.30	0.049
Ve06	12.8	12.80	0.051
Ve07	-17.1	17.10	0.056
Ve08	-64.1	64.10	0.100
<b>Media</b>		<b>27.7</b>	<b>0.062</b>
<b>Confronto con le concentrazioni di SPM durante i monitoraggi</b>			
	<b>PB</b>	<b>abs(PB)</b>	<b><math>Sc_{in}</math></b>
b01	39.05	39.05	0.39
b02	32.42	32.42	0.39
b03	62.81	62.81	0.24
b04	64.74	64.74	0.27
b06	53.87	53.87	0.33
b07	56.16	56.16	0.34
b08	42.45	42.45	0.42
b09	56.37	56.37	0.46
b10	- 9.79	9.79	0.49
b11	79.59	79.59	0.26
b14	- 7.70	7.70	0.36
b16	- 38.67	38.67	0.68
b17	3.70	3.70	0.56
b19	44.84	44.84	0.22
b20	- 4.18	4.18	0.54
b31	73.11	73.11	0.22
c04	45.51	45.51	0.14
c05	63.90	63.90	0.32
c06	61.89	61.89	0.34
ci	- 38.90	38.90	0.78
<b>Media</b>		<b>43.98</b>	<b>0.39</b>

Appendice 16. Forzanti di livello del mare alle tre bocche di porto (Lido, Malamocco, Chioggia) sviluppate dalla Linea 5.2 usate per le simulazioni di scenario 2090 senza il MOSE (linea blu) e con il MOSE (linea rossa).



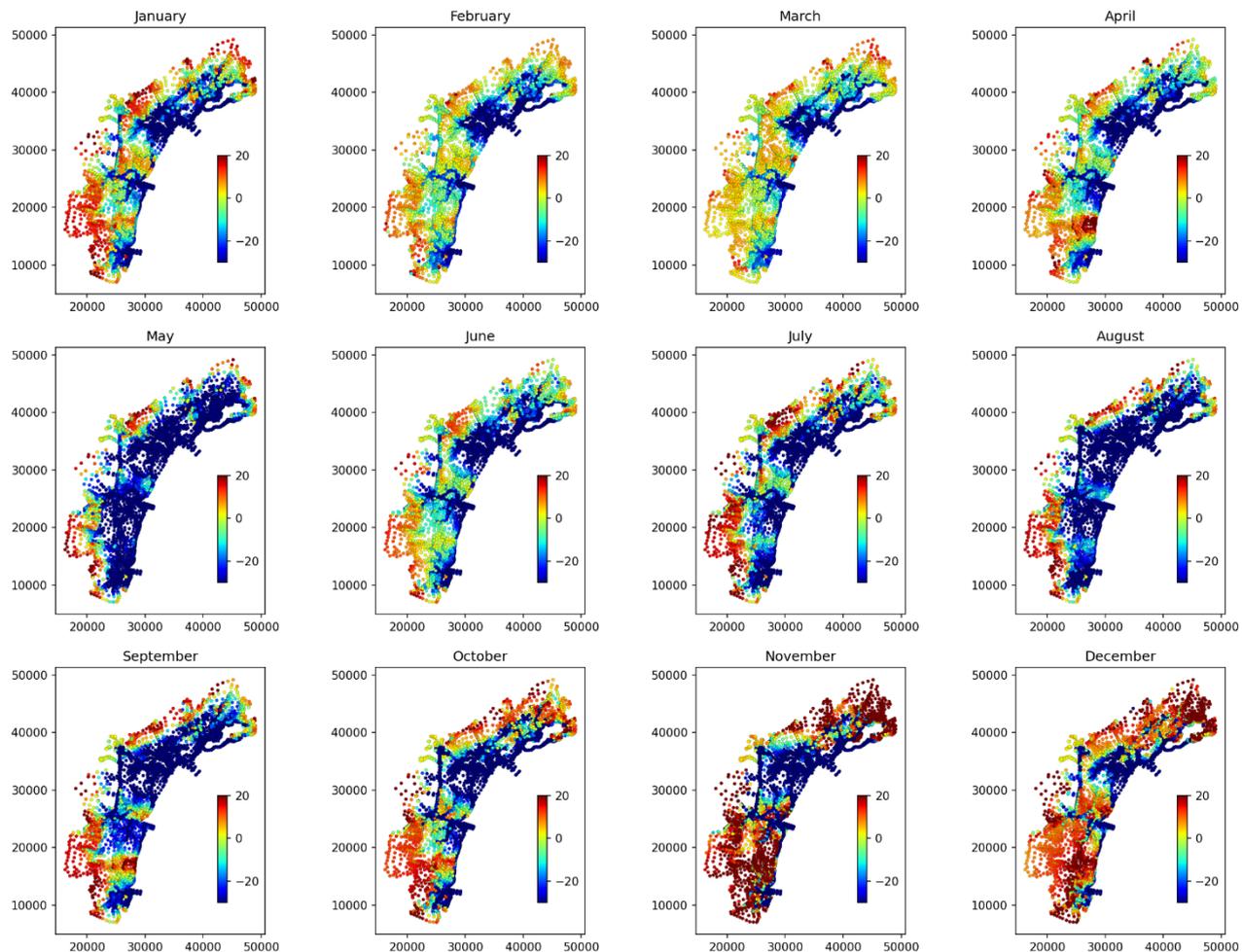
Appendice 17. Distribuzione spaziale delle variazioni mensili di concentrazione di HgII nelle acque (%) indotte dalle chiusure del MOSE per il 2090.

Variation in Hg concentrations (%) induced by MOSE closures in 2090



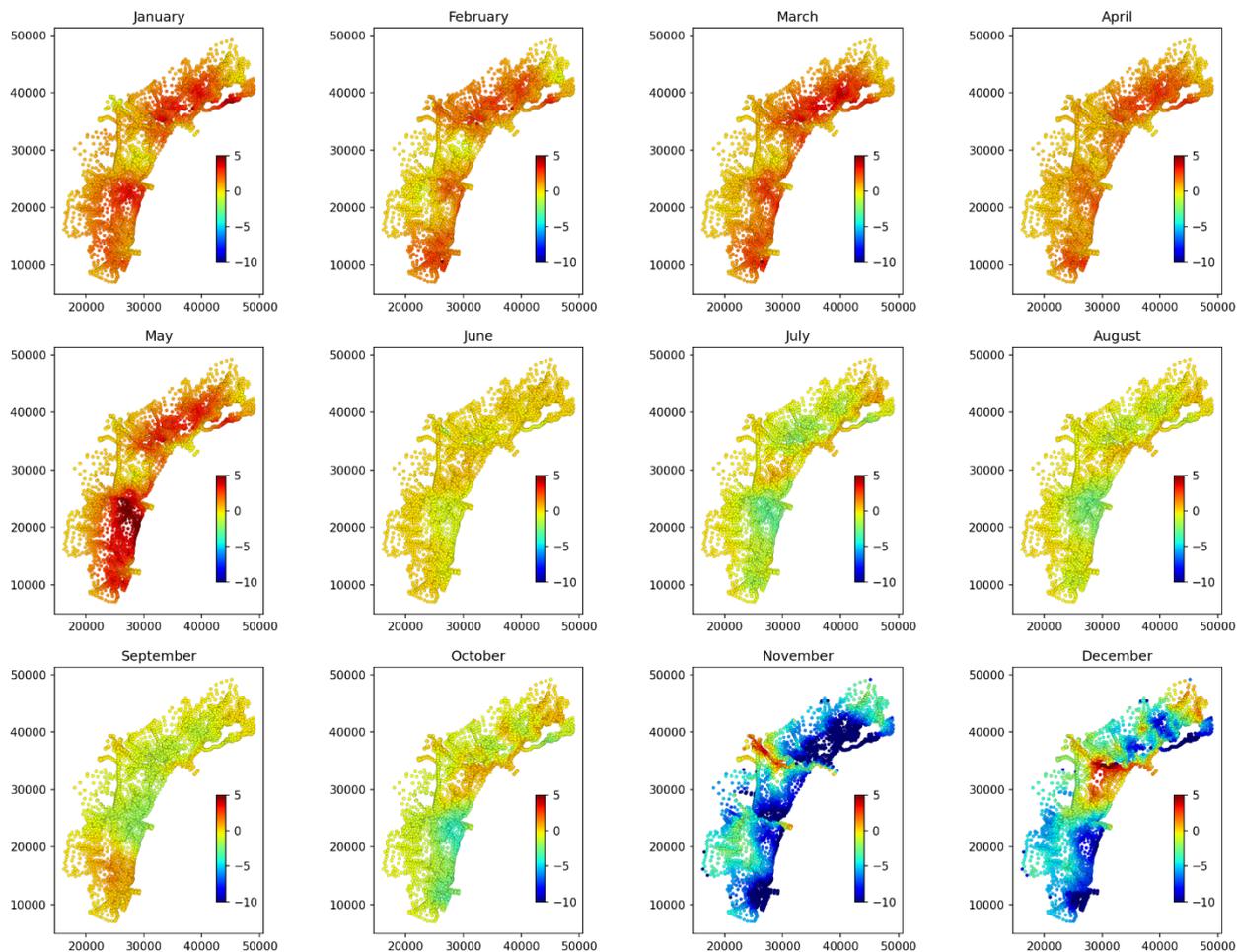
## Appendice 18. Distribuzione spaziale delle variazioni dello sforzo di taglio al fondo (%) indotte dalle chiusure del MOSE per il 2090.

Variation in bottom shear stress (%) induced by MOSE closures in 2090



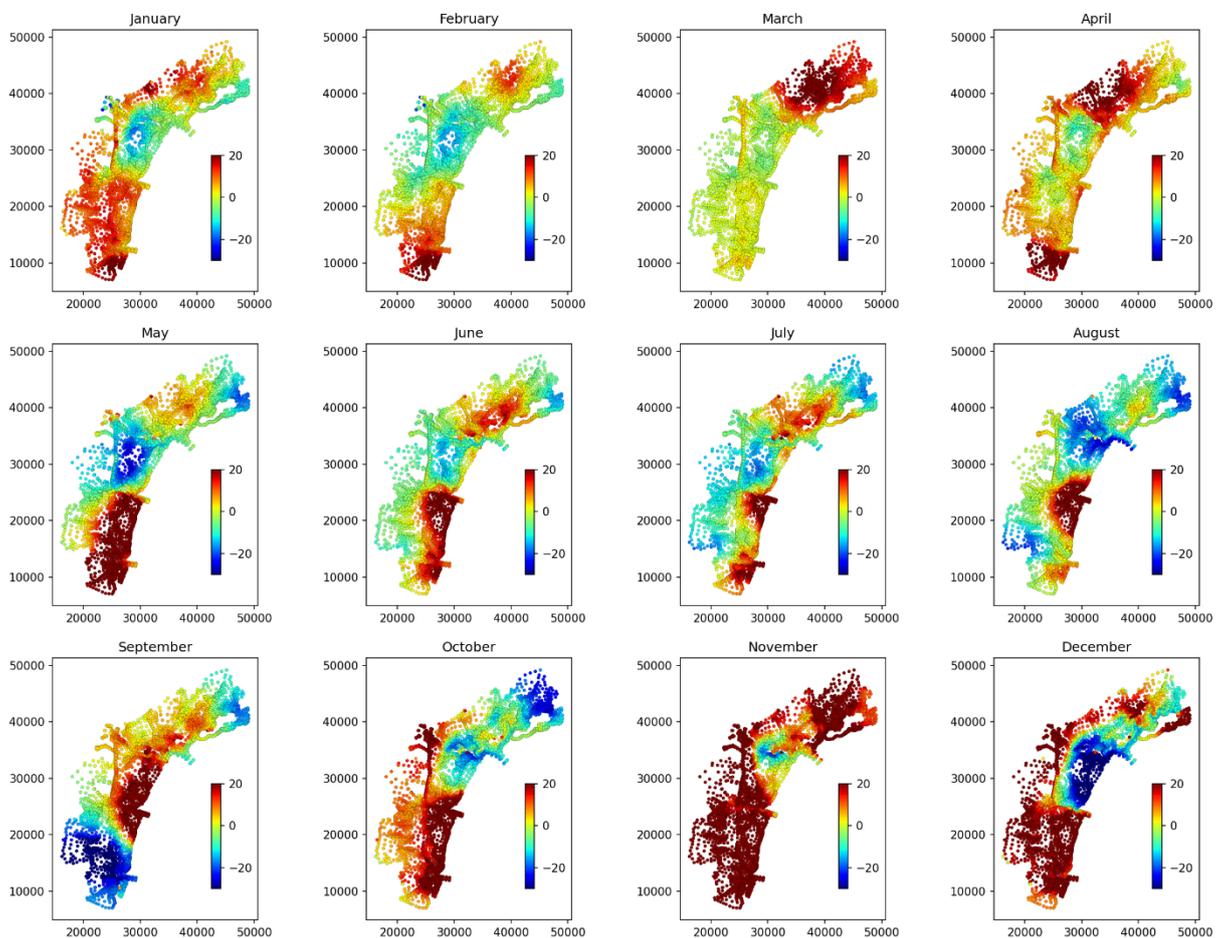
Appendice 19. Distribuzione spaziale delle variazioni di temperatura delle acque (%) indotte dalle chiusure del MOSE per il 2090.

Variation in Temperature (%) Induced by MOSE closures in 2090



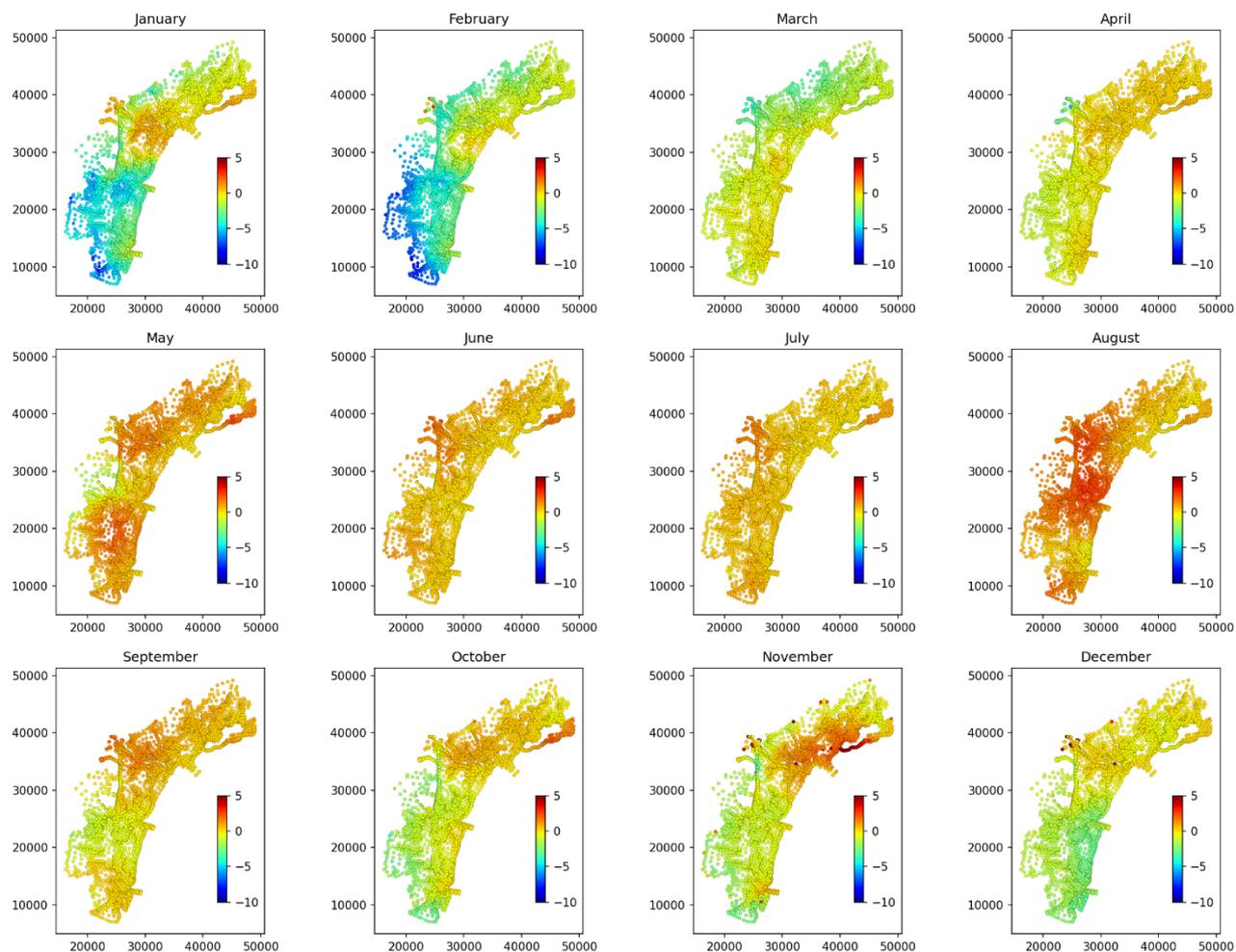
Appendice 20. Distribuzione spaziale delle variazioni di concentrazione di MeHg nelle acque (%) indotte dalle chiusure del MOSE per il 2090.

Variation in MeHg concentrations (%) induced by MOSE closures in 2090



Appendice 21. Distribuzione spaziale delle variazioni di salinità delle acque (%) indotte dalle chiusure del MOSE per il 2090.

Variation in Salinity (%) induced by MOSE closures in 2090



Appendice 22. Formule e i valori per il calcolo dei parametri e delle variabili di stato nel modello di bioaccumulo.

$C_i^{org}$	$ng\ g^{-1}_{(dw)}$	Concentrazione nei tessuti dell'organismo (di Hg o MeHg)	Calcolata dal modello di bioaccumulo	
$C_{i,diss}^w$	$ng\ l^{-1}$	Concentrazione disciolta nelle acque (di Hg o MeHg)	Calcolata dal modello di Shyfem-Hg	
$C_i^{food}$	$ng\ g^{-1}$	Concentrazione nel cibo (di Hg o MeHg)	Calcolata dal modello di Shyfem-Hg	
$k_{u(Hg)}$	$l\ d^{-1}\ g^{-1}_{(dw)}$	Tasso di assimilazione del Hg dalle acque	$\eta_{(Hg)} \cdot G_v$	
$k_{u(MeHg)}$	$l\ d^{-1}\ g^{-1}_{(dw)}$	Tasso di assimilazione del MeHg dalle acque	$\eta_{(MeHg)} \cdot G_v$	
$k_{f(Hg)}$	$d^{-1}$	Tasso di assimilazione del Hg dal cibo	$\alpha_{(Hg)} \cdot G_v \cdot POM^w$	
$k_{f(MeHg)}$	$d^{-1}$	Tasso di assimilazione del MeHg dal cibo	$\alpha_{(MeHg)} \cdot G_v \cdot POM^w$	
$k_{e(Hg)}$	$d^{-1}$	Tasso di eliminazione del Hg	0.018 (0.039 $\pm$ 0.007)	<i>Pan and Wang, 2011</i>
$k_{e(MeHg)}$	$d^{-1}$	Tasso di eliminazione del MeHg	0.002 (0.005 $\pm$ 0.003)	<i>Pan and Wang, 2011</i>
$\eta_{(Hg)}$	-	Efficienza di assimilazione dalle acque per il Hg	0.07	<i>Pan and Wang, 2011</i>
$\eta_{(MeHg)}$	-	Efficienza di assimilazione dalle acque per il MeHg	0.71	<i>Pan and Wang, 2011</i>
$\alpha_{(Hg)}$	-	Efficienza di assimilazione dal cibo per il Hg	0.46 (range 0.092 – 0.46)	<i>Pan and Wang, 2011</i>
$\alpha_{(MeHg)}$	-	Efficienza di assimilazione dal cibo per il MeHg	0.9 (range 0.675 - 0.95)	<i>Pan and Wang, 2011; Schartup et al., 2014</i>
$G_v$	$l\ d^{-1}\ g^{-1}_{(dw)}$	Tasso di ventilazione	$fV_{(T)} \cdot V_{Fmax} \cdot 24$	<i>Solidoro et al., 2003</i>
$V_{Fmax}$	$l\ h^{-1}\ g^{-1}_{(dw)}$	Tasso massimo di filtrazione	2.3	<i>Solidoro et al., 2003</i>
$fV_{(T)}$	-	Fattore di limitazione della filtrazione in base alla temperatura	$\left( \frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{opt}} \right)^{0.21 \cdot (T_{max} - T_{opt})}$	<i>Solidoro et al., 2003</i>
$POM^w$	$g\ l^{-1}$	Concentrazione di Particolato organico in sospensione nelle acque	Calcolata dal modello di Shyfem-Hg	