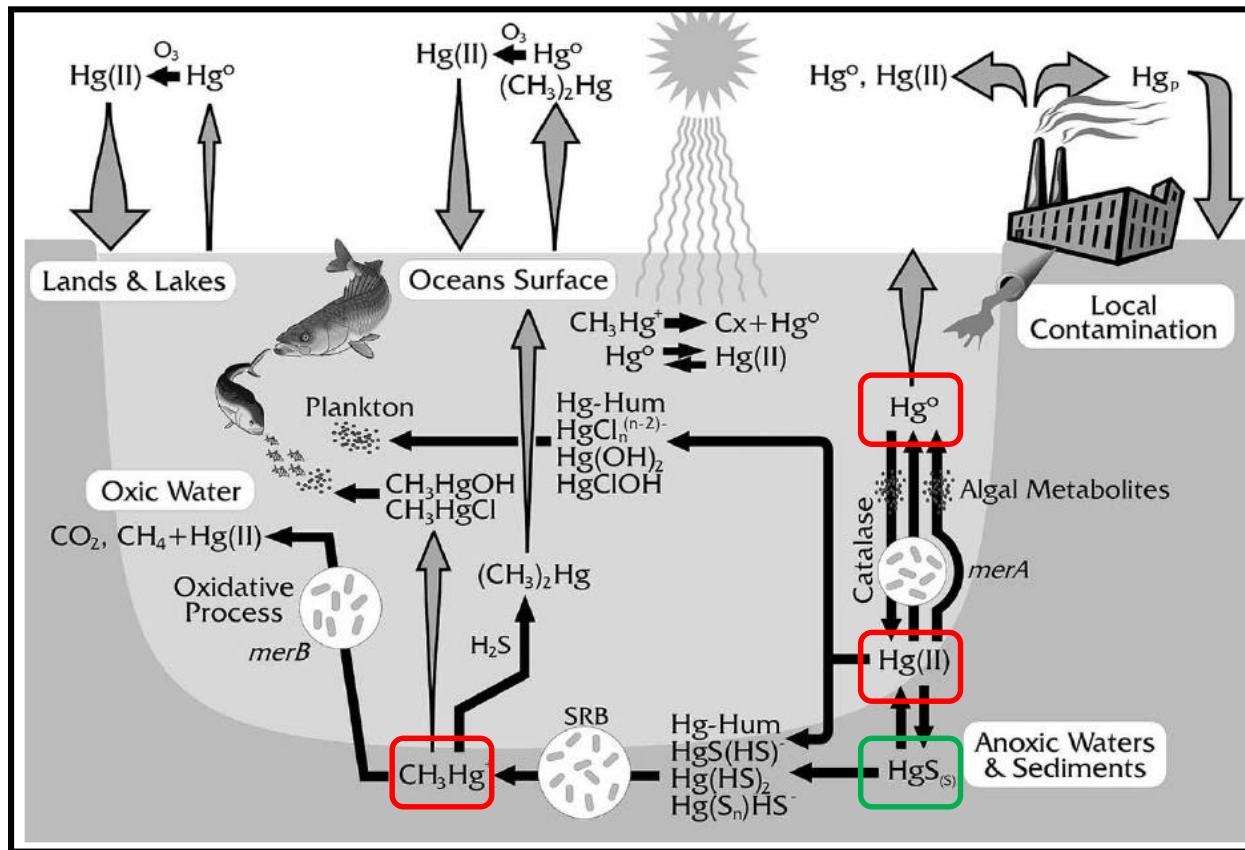


CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO



Barkay et al. (2003)

- Le principali forme di Hg presenti in ambiente acquatico sono Hg(0) , Hg(II) e le forme metilate.
- In ambienti anossici, lo zolfo si trova speciato in diverse forme e presenta una buona affinità per il Hg.
- In natura, l' HgS è presente in due forme solide: il cinabro (rosso) e il metacinabro (nero). Entrambi risultano scarsamente solubili.

Aspetti tossicologici del mercurio (Hg)

- Hg⁰**
- **Mercurio elementare (termometri, amalgama, batterie,..)**
 - Forma gassosa principale altamente insolubile (combustibili fossili, attività mineraria, ...)
 - **Trasporto ad ampia scala**
 - Perdurante esposizione ai vapori provoca una risposta neurotossica (“mercurialismo”): polmoni→sangue→cervello
 - Si accumula nei reni
- Hg²⁺**
- **Mercurio ionico (sali disinfettanti, antibatterici, antiparassitari)**
 - Fase liquida, solubile
 - **Reattivo**, biodisponibile
 - Nuoce alla pelle e alla mucosa (reni e fegato), neuropatia
- CH₃Hg⁺**
- **Monometilmercurio (fungicida del grano)**
 - **Si accumula nei tessuti biologici (assorbimento via intestino e placenta), affinità con gruppi SH- delle proteine**
 - Neurotossina – è la forma più tossica del Hg, responsabile di ritardo nello sviluppo psico-motorio nei bambini, di danni all’udito ed alla vista.

Nord Adriatico: duplice fonte di contaminazione da Hg

1) storica:

Miniera di Idria



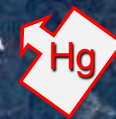
**F. Isonzo
(500 anni)**

2) recente:

**Torviscosa
impianto di
soda-cloro (CAP)**



**F. Aussa
(anni '30-'80)**



IDRIA

ITALIA

SLOVENIA

CAP



F. Isonzo

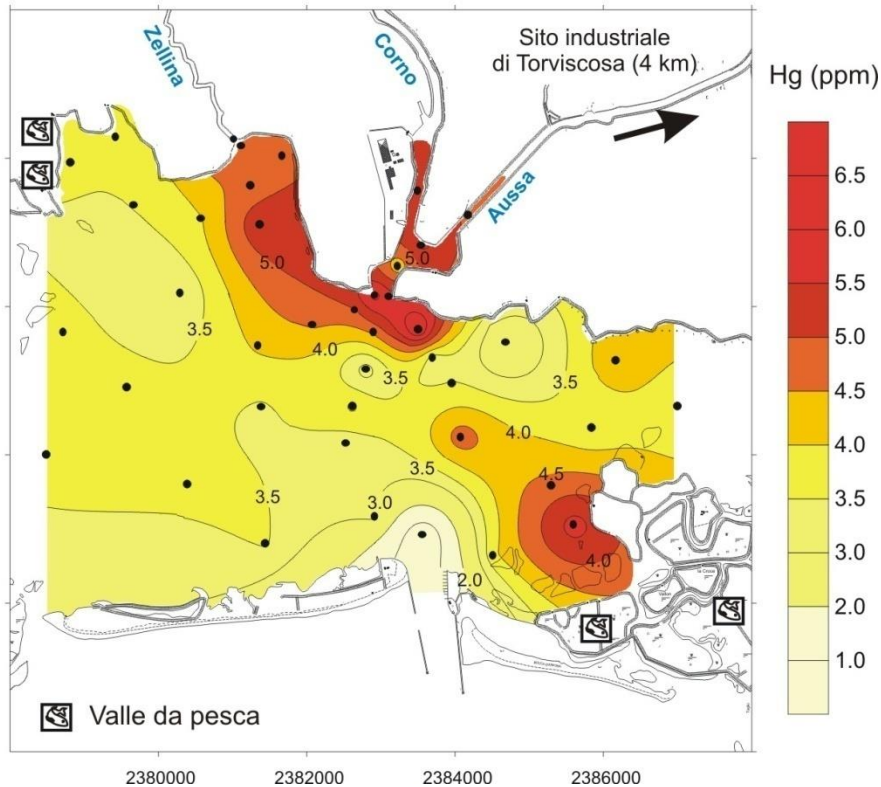
Trieste

Laguna di Marano e Grado

F. Tagliamento

Mar Adriatico

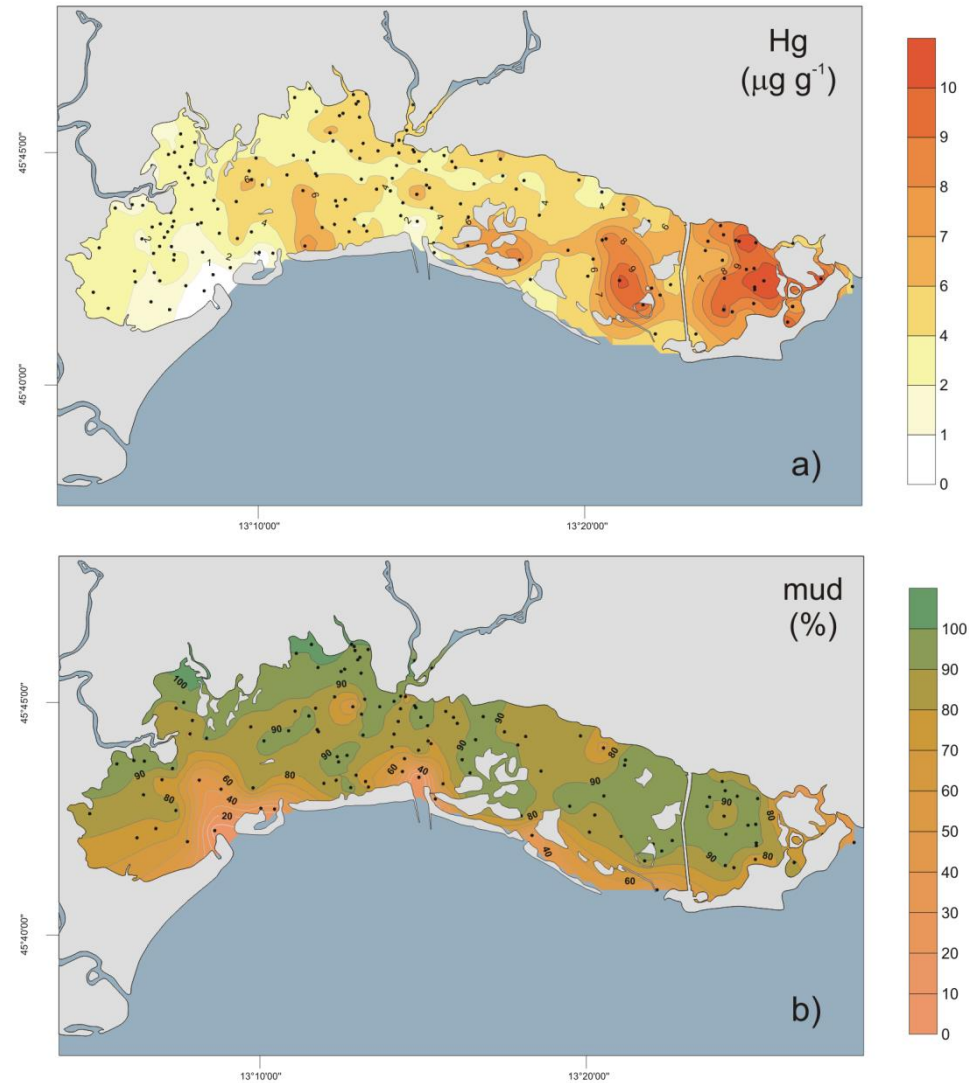
Hg totale nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano & Grado



Hg nei sedimenti del Bacino di Buso

$0.13-6.58 \mu\text{g g}^{-1}$

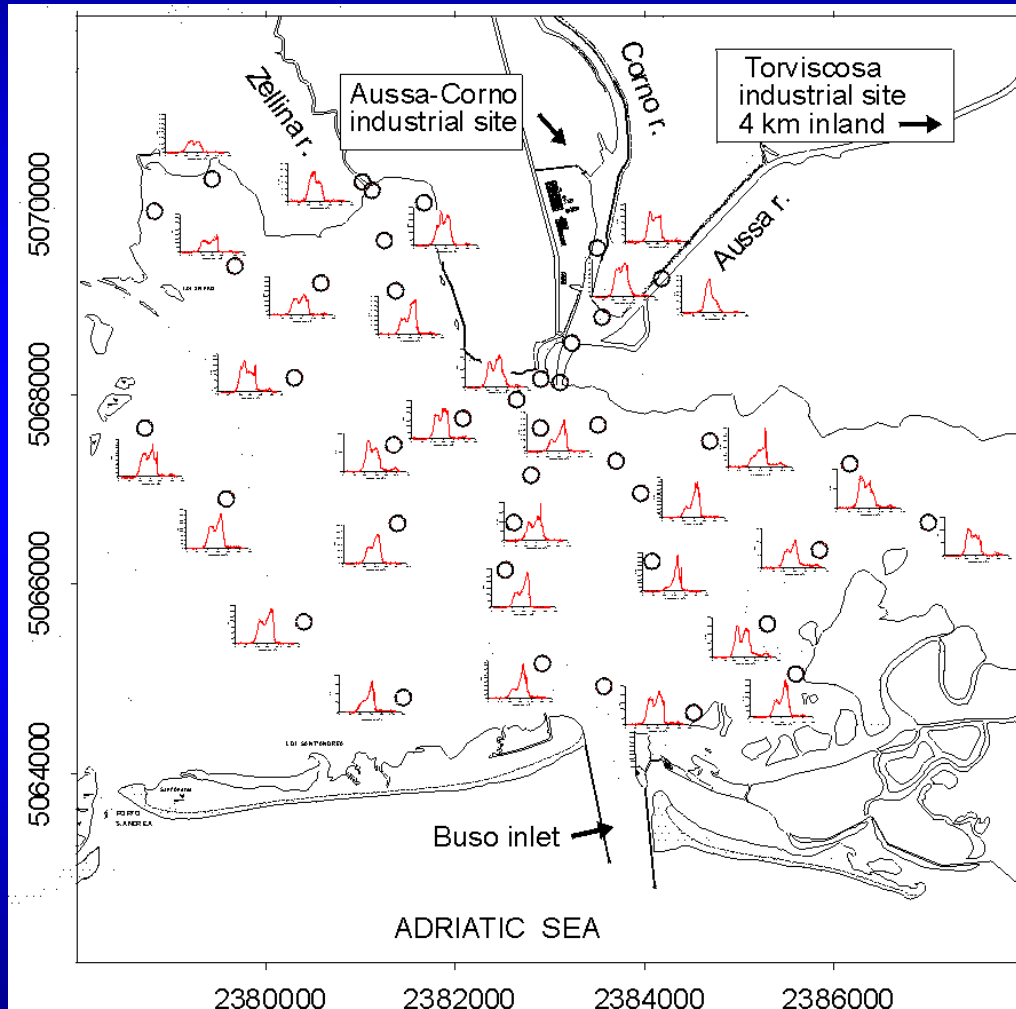
(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



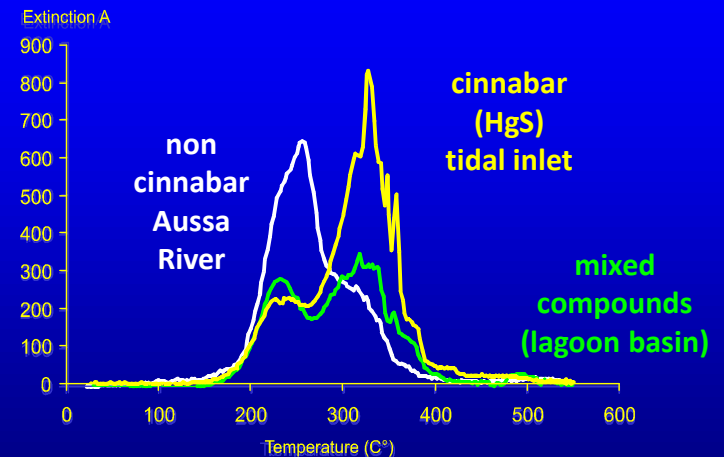
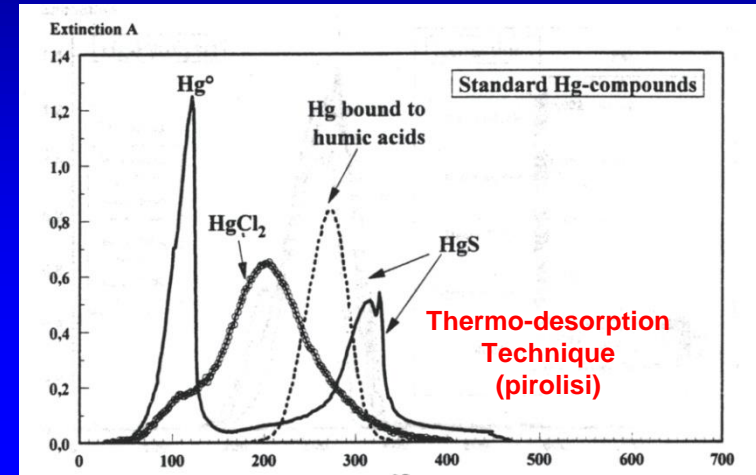
(Acquavita et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)



E' possibile discriminare le due fonti di contaminazione nei sedimenti lagunari sulla base dei principali composti mercuriferi?

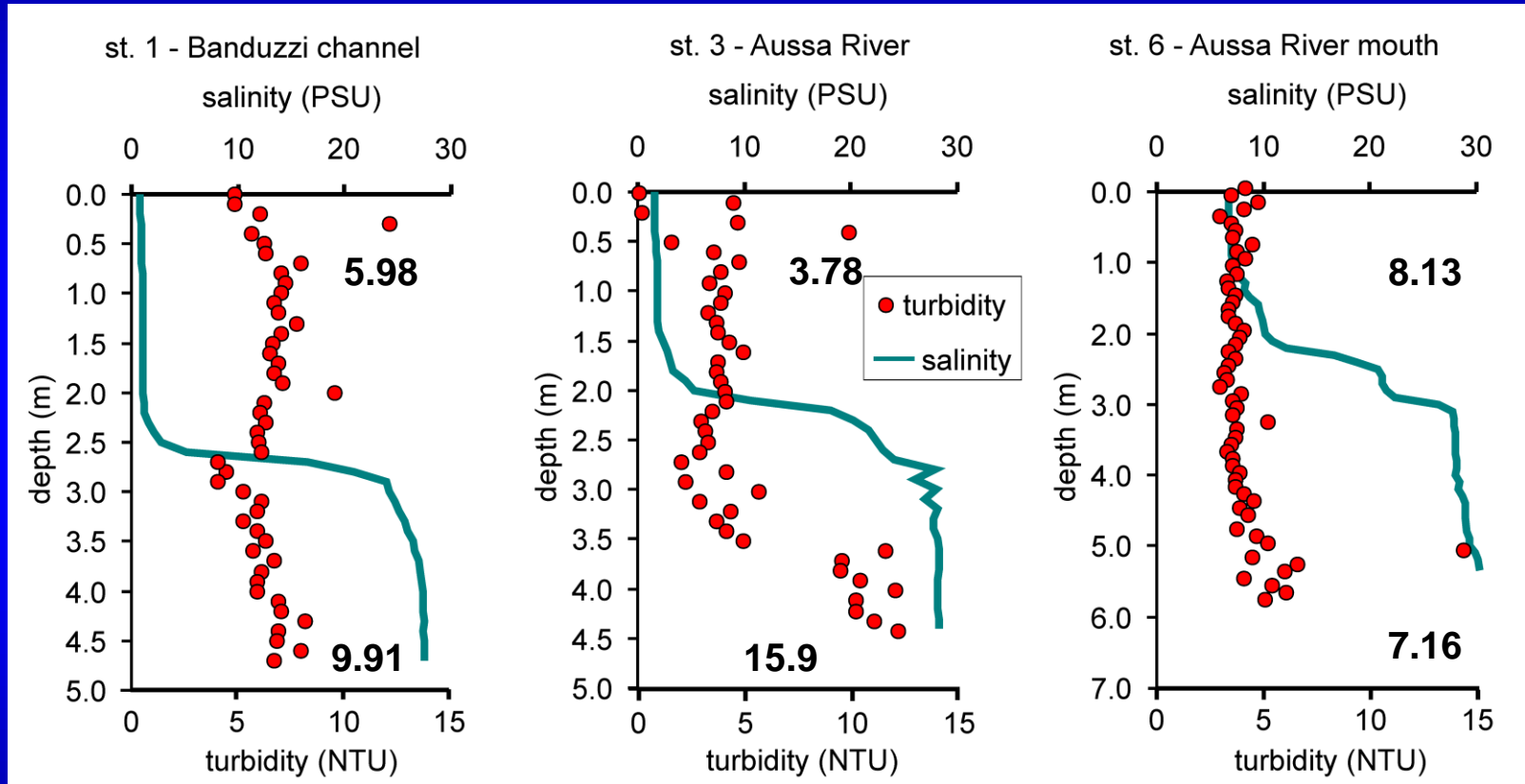


(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



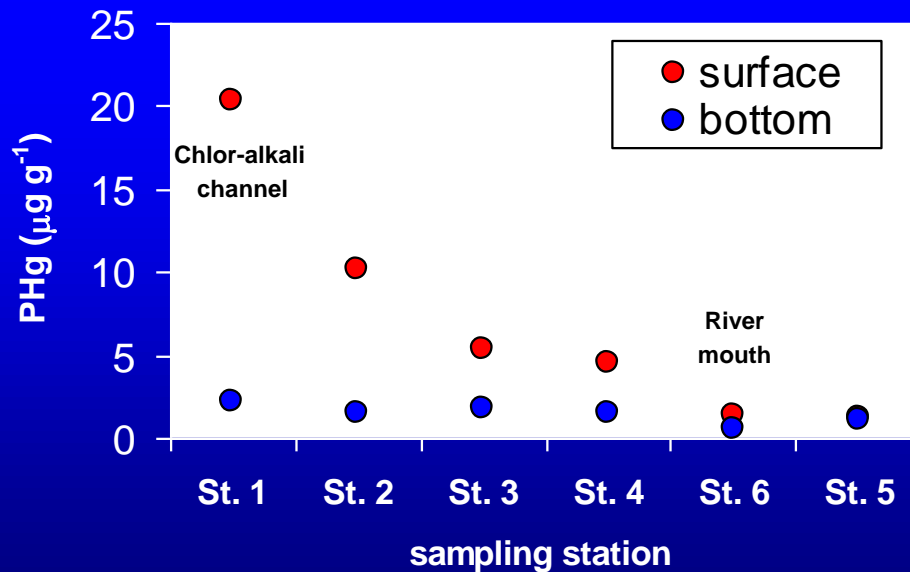
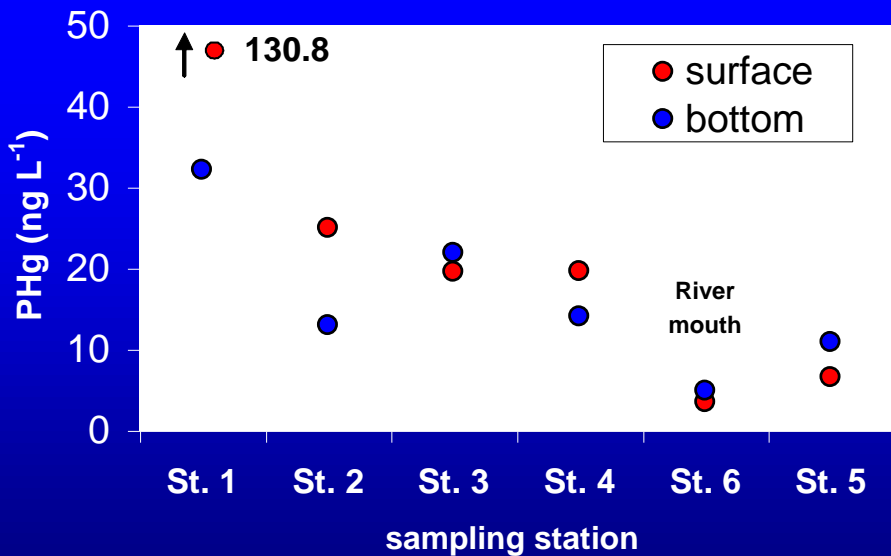
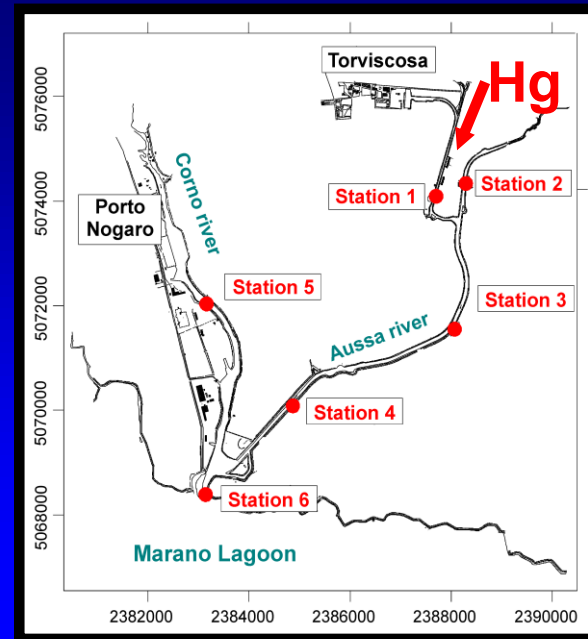
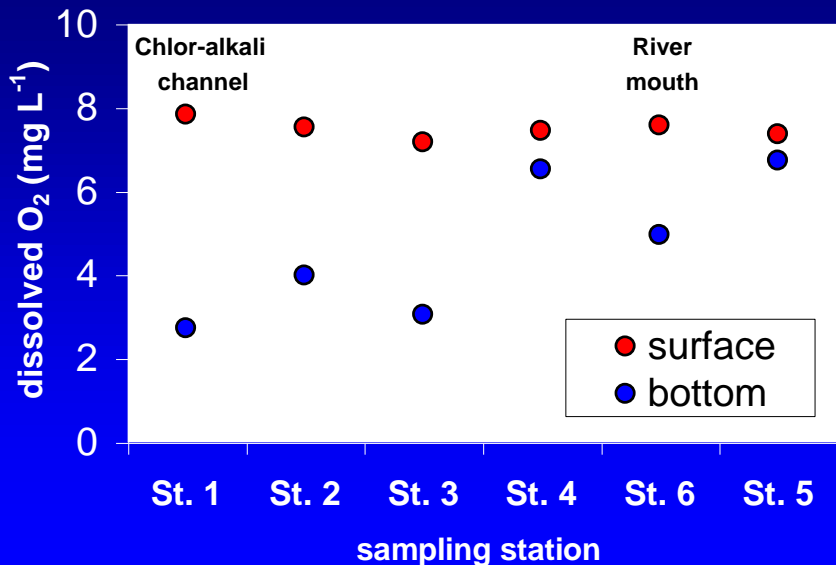
Results

The interaction between fluvial and lagoon waters

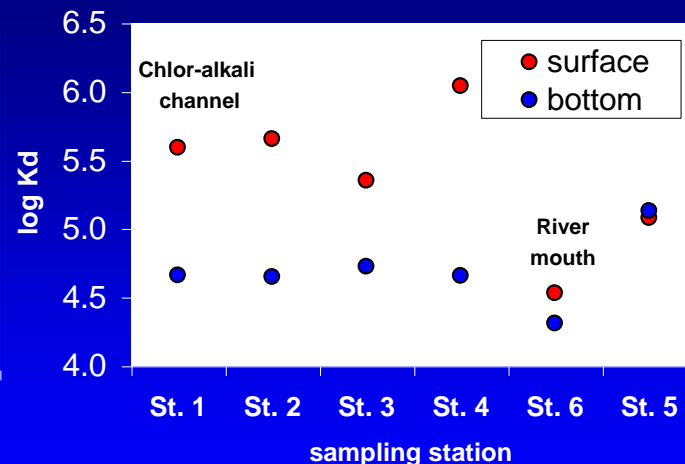
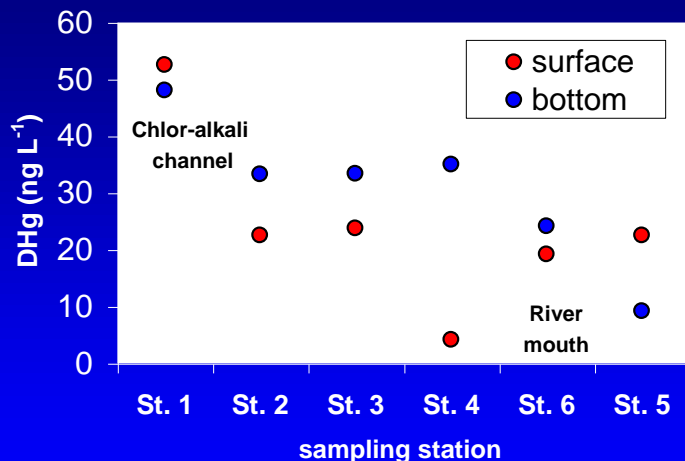
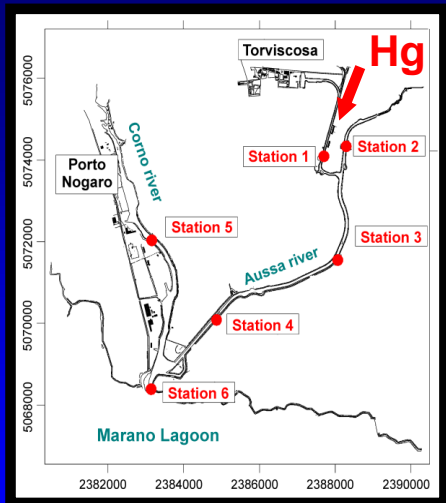


TSM values (surface and bottom waters) expressed in mg L⁻¹ are also reported in the salinity-turbidity profiles.

Colonna d'acqua



Colonna d'acqua



$$K_d = \frac{[Part]}{[Disc]}$$

$$= \text{mg kg}^{-1} / \text{mg L}^{-1}$$

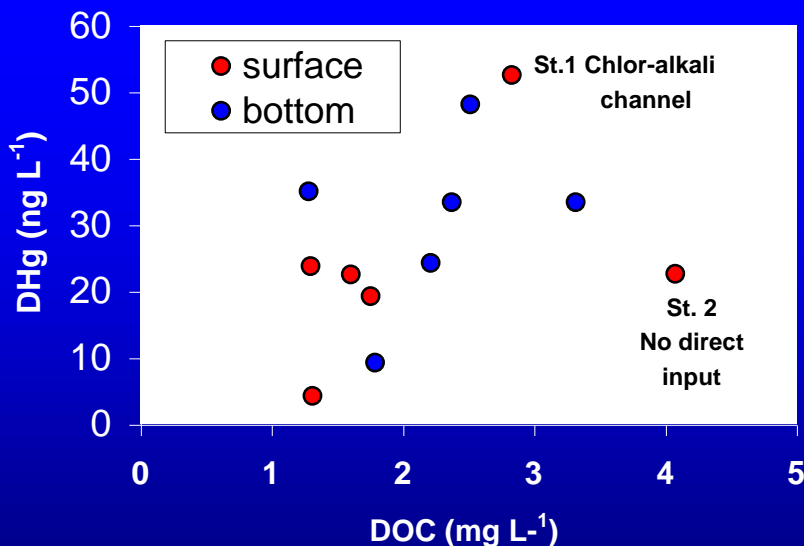
$$= \text{L kg}^{-1}$$

Coefficiente di partizionamento

Il Hg in forma disciolta com'è presente?

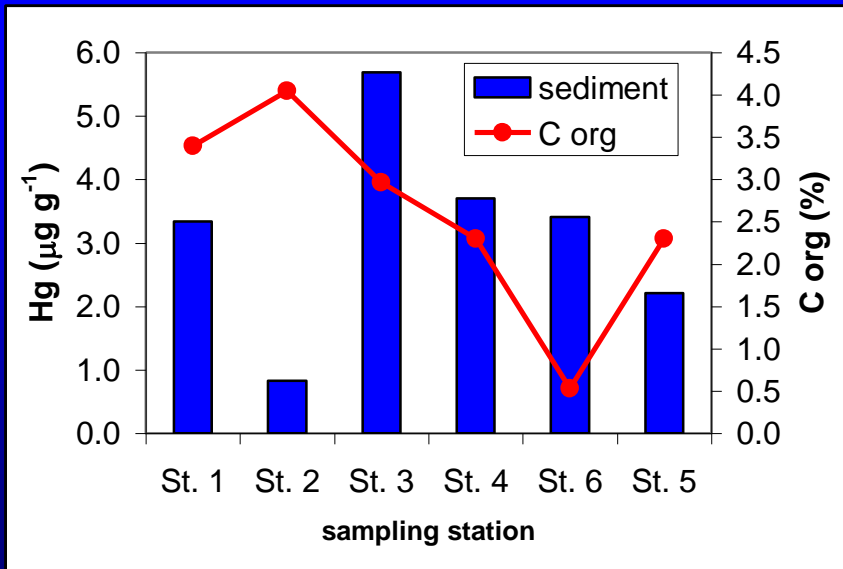
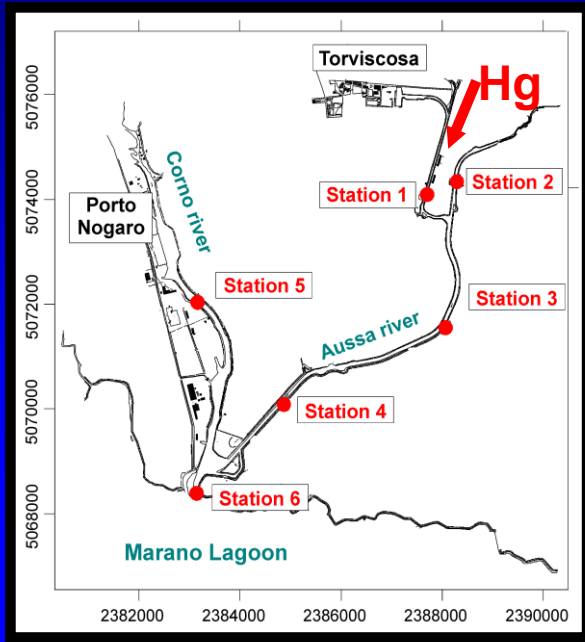


Ligandi organici prevalenti se $\text{DOC} > 10 \text{ mg L}^{-1}$



Selective Sequential Extraction (SSE) su sedimenti fluviali

Il metodo permette una differenziazione dei composti del Hg in 5 frazioni (*Bloom et al., 2003*).



F1 – water soluble (Hg-w)

↓ *milli-Q water*

F2 – “human stomach acid” soluble (Hg-h)

↓ *CH₃COOH*

F3 – organo-chelated (Hg-o)

↓ *KOH*

F4 – elemental Hg (Hg-e)

↓ *HNO₃*

F5 – Hg sulphide (Hg-s)

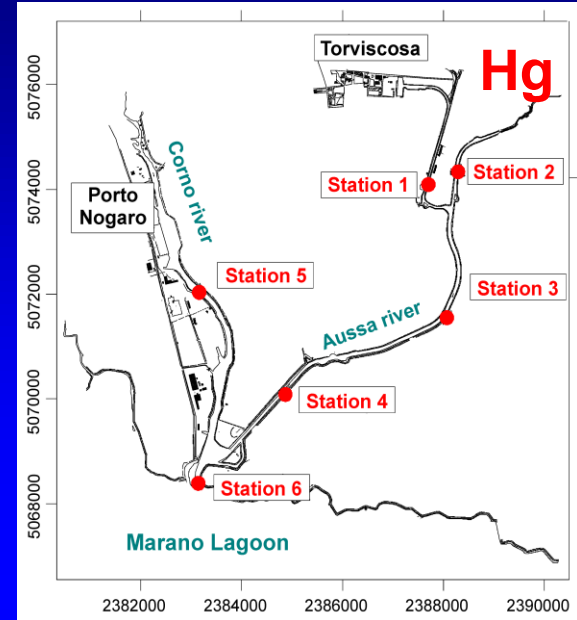
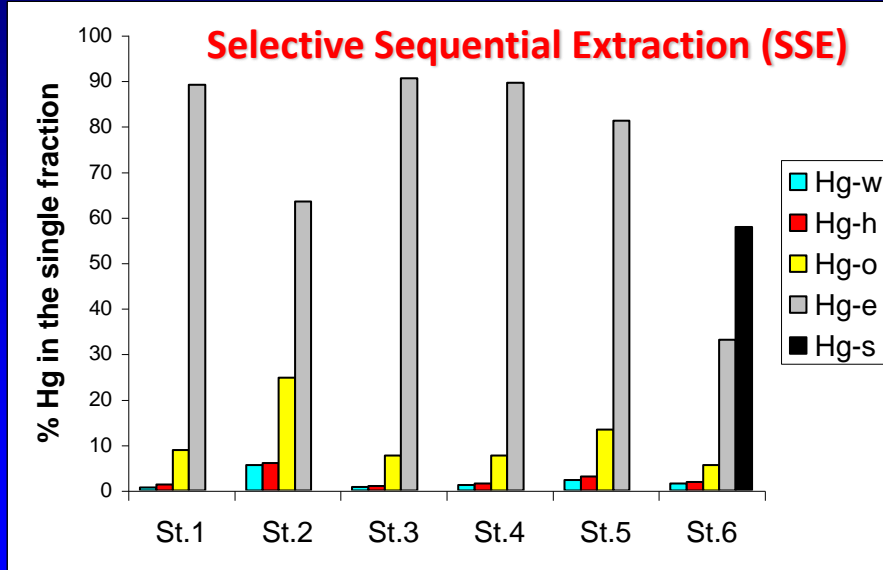
aqua regia

Total Hg was determined using SnCl₂ reduction and CVAFS in F1, F2 and F3 fractions, or CVAAS + FIAS in F4 and F5 fractions and in unfractionated sediment samples.

Lo schema adottato per l'estrazione sequenziale è basato sulla procedura proposta da Bloom et al. (2003) e modificata da Shi et al. (2005)

Frazione	Tipologia frazione	Specie estratte	Estraente
F1	Solubile in acqua	HgCl ₂ , HgSO ₄	acqua deionizzata
F2	Solubile in "acidi gastrici umani"	HgO	CH ₃ COOH+HCl
F3	Complessi organici	Hg legato ad acidi umici, Hg ₂ Cl ₂	KOH
F4	Complessi forti	Hg ²⁺ , Hg ⁰	HNO ₃
F5	Cinabro	α-HgS, β-HgS, HgSe, HgAu	aqua regia
F6	Residui	Hg residuale	HNO ₃ +HCl+HF

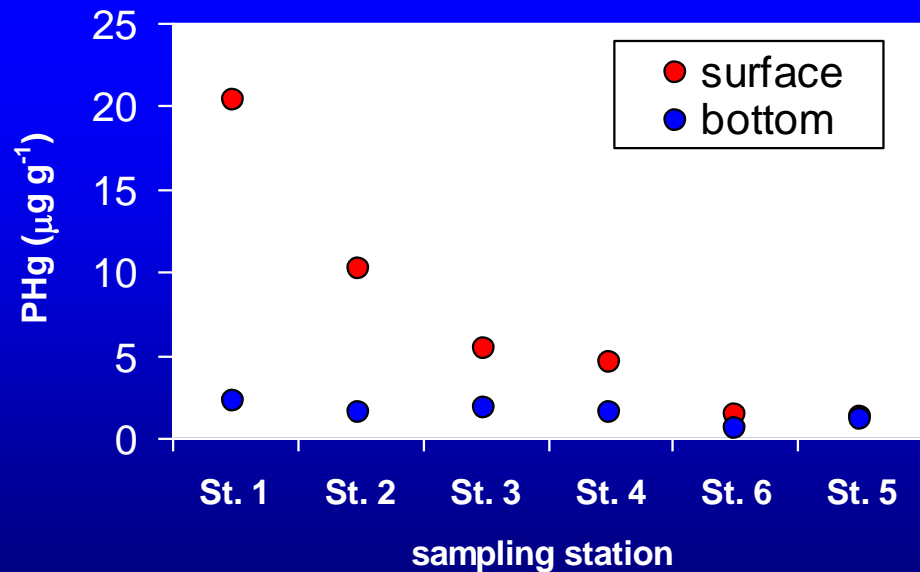
...un ulteriore a approfondimento sulla speciazione!

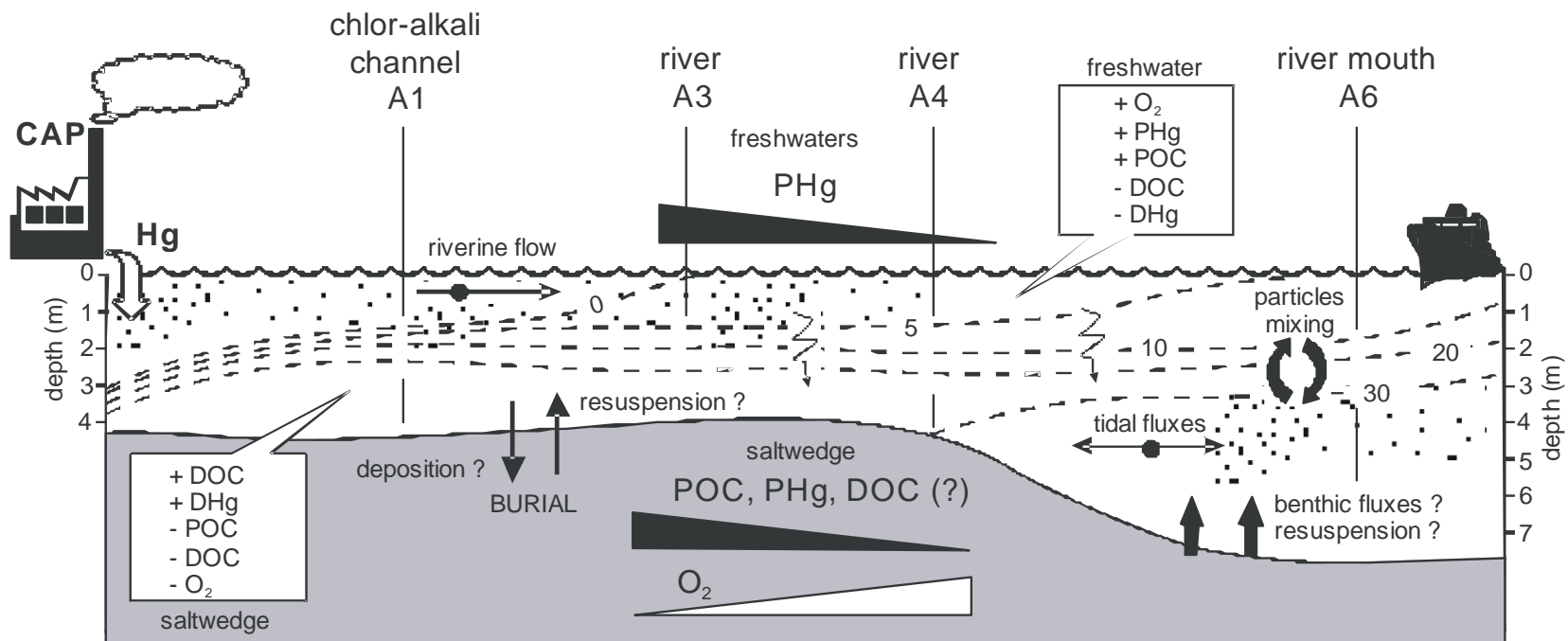


Nei sedimenti fluviali interessati dai reflui dell'impianto soda-cloro, la forma elementare del Hg (Hg-e) è quella più abbondante, eccetto alla foce (Stazione 6).

Mediamente (85 % circa), il Hg non è facilmente disponibile (Hg-e + Hg-s). La frazione disponibile (Hg-w + Hg-h) e quella potenzialmente metilabile (Hg-o) ammontano al 4 % e 11%, rispettivamente.

Il particolato in sospensione fluviale trasporta ancora Hg in laguna!

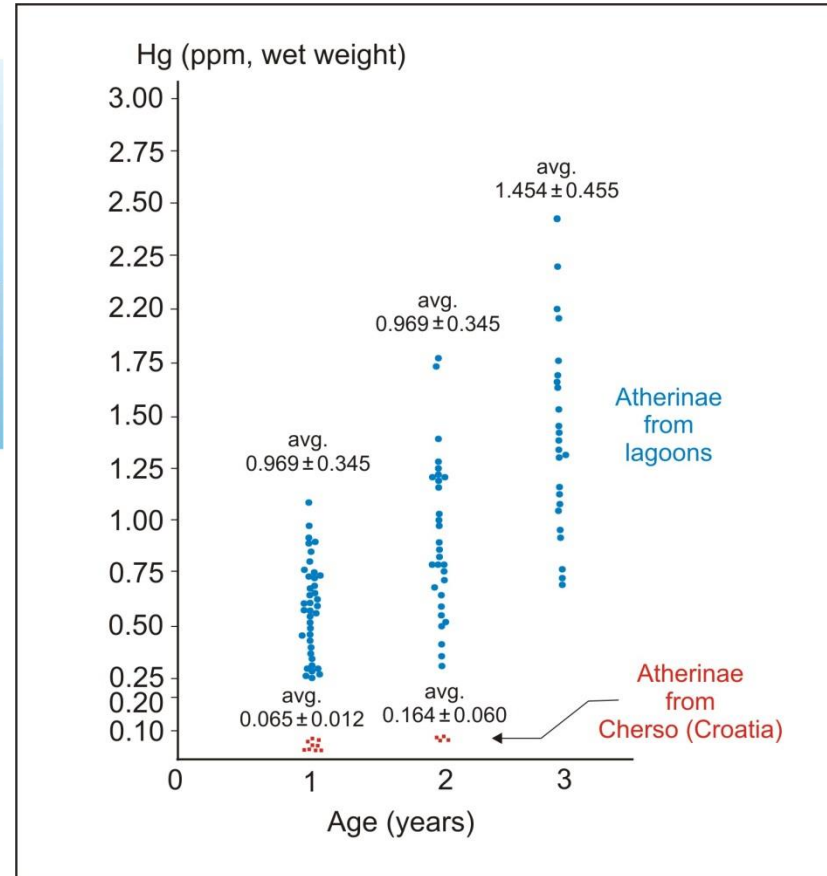
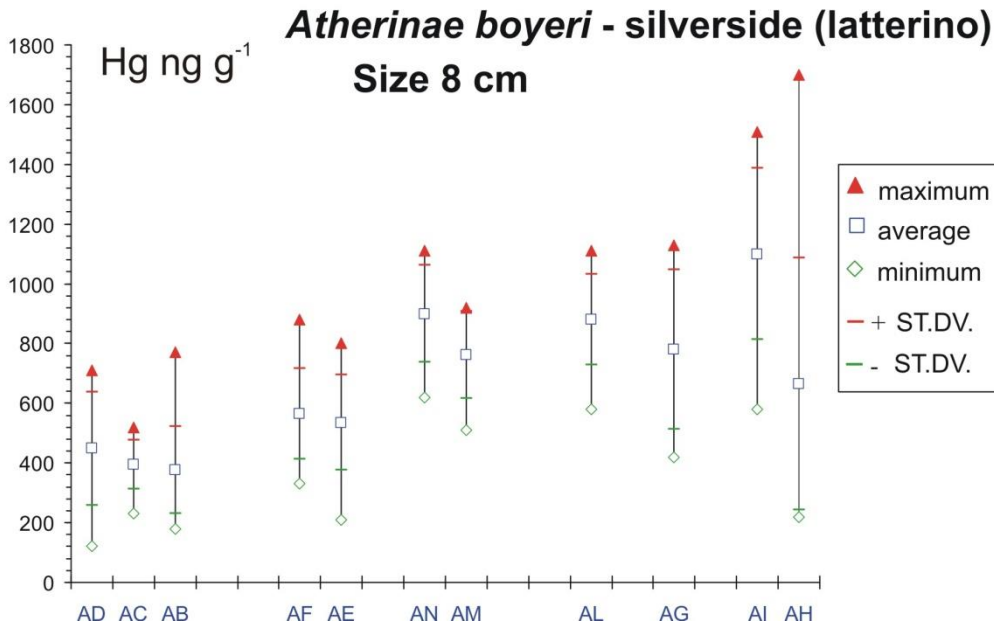




Conceptual representation of the geochemical processes controlling mercury behaviour and transport in the estuarine environment of the Aussa-Corno river mouth.

Bioaccumulo nella Laguna di Marano e Grado

Hg contents in edible fish



(Brambati, 2001 RMZ Geomat. & Environ.)

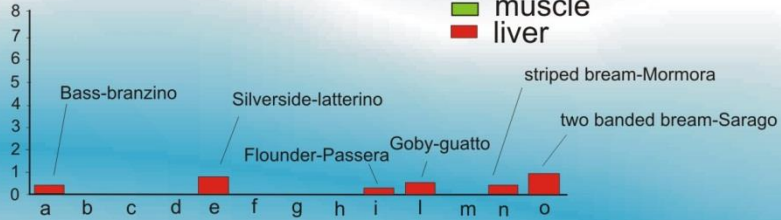


Bioaccumulo nelle Valli da Pesca di Marano e Grado

Hg (ppm, wet weight)

Adriatic sea

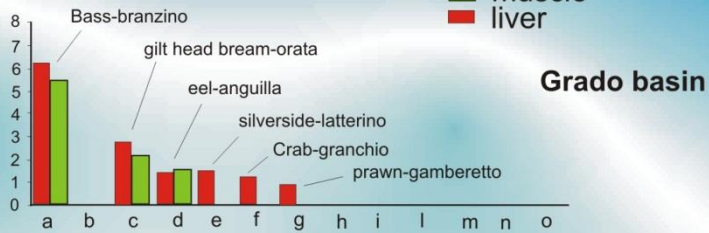
■ muscle
■ liver



Hg (ppm, wet weight)

Francamela fish farm (MA12)

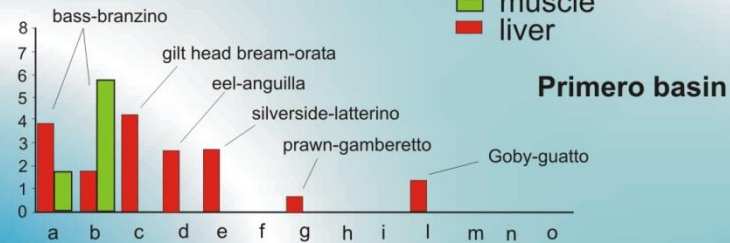
■ muscle
■ liver



Hg (ppm, wet weight)

Artalina fish farm (VP1)

■ muscle
■ liver



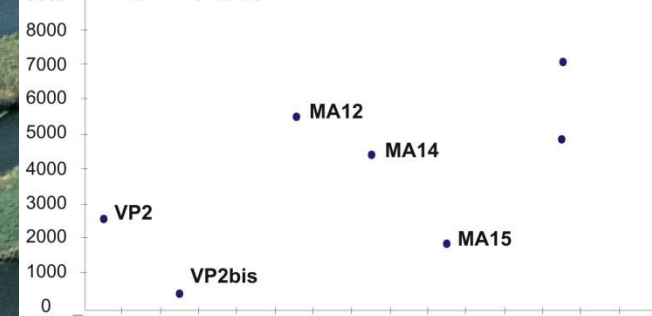
a, b=*Dicentrarchus l.*; c=*Sparus a.*; d=*Anguilla a.*; e=*Atherina b.*;
f=*Carcinus m.*; g=*Palaemon*; h=*Mugil c.*; i=*Platichthys f.*;
l=*Gobius*; m=*Solea v.*; n=*Lithognathus m.*; o=*Diplodus s.*

Hg contents in edible fish

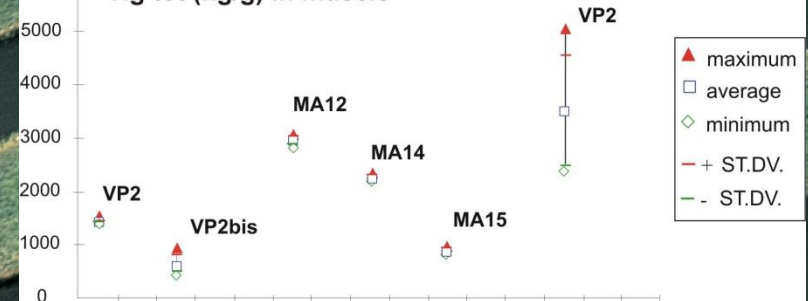


Bass (*Dicentrarchus labrax*)

Hg tot (ng/g) in lever

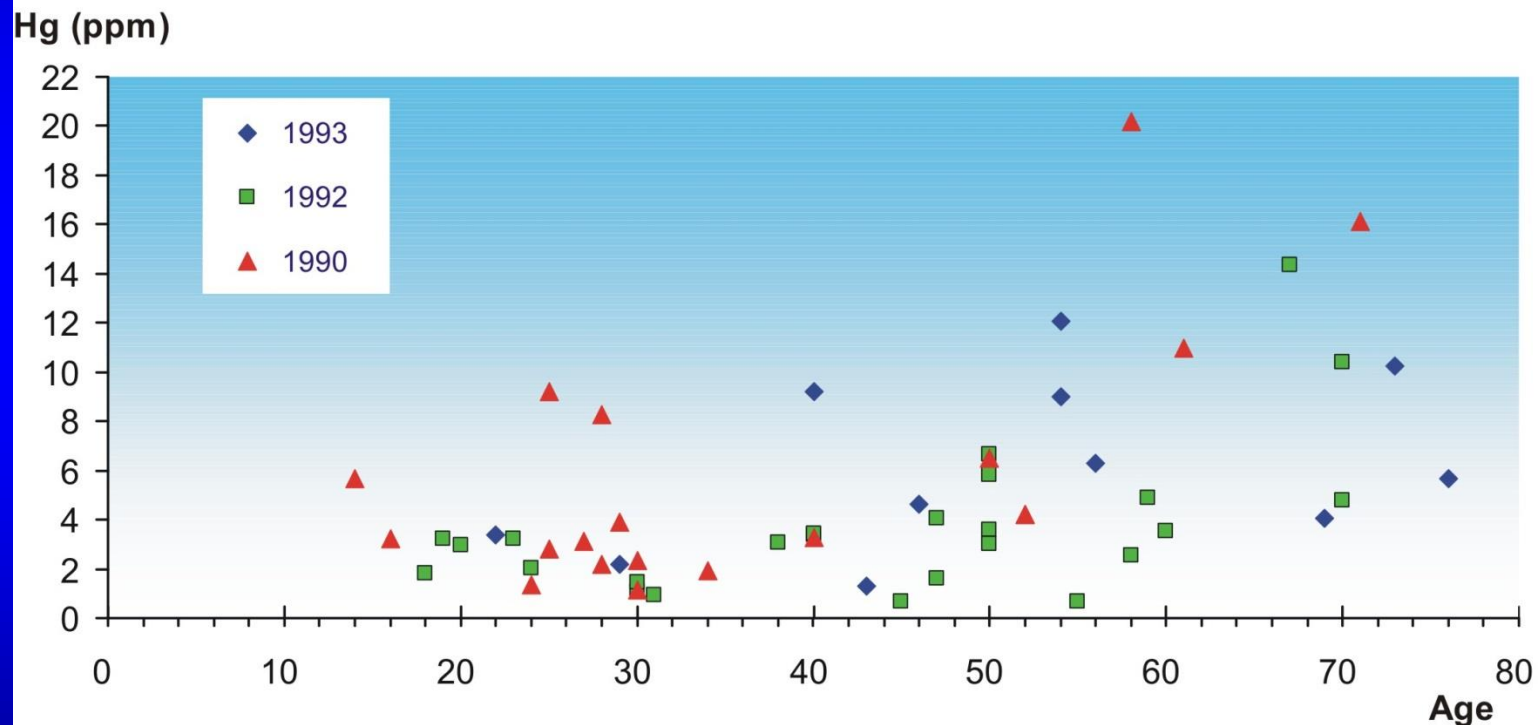


Hg tot (ng/g) in muscle



Lagune di Grado e Marano: Hg nei capelli

The final steps of the food chain: humans



(Brambati, 1997)

Riassumendo.....

- La tecnica pirolitica (thermo-desorption) si dimostra un valido mezzo per discriminare il cinabro dagli altri composti mercuriferi.
- Il cinabro di provenienza isontina caratterizza il settore centrale del bacino lagunare di Buso più prossimo al canale di marea principale dove i flussi tidali sono più efficaci.
- Composti non cinabriferi si ritrovano in associazione alla componente sedimentaria fine ed organica, alla foce del F.Aussa-Corno (98% del Hgtot) ed in prossimità della conterminazione lagunare → aree di potenziale biodisponibilità del metallo!
- Sebbene lo sversamento di Hg nel sistema fluviale sia stato interrotto nel 1984, quantità significative di Hg, sia disciolto che particolato sono ancora presenti nelle acque fluviali superficiali.
- Il partizionamento del Hg tra fase disciolta e particolata appare essere influenzato da ligandi inorganici (complessi clorati o ossi-idrossidi) disponibili nella colonna d'acqua in relazione alle variazioni di salinità.
- L'estrazione sequenziale selettiva ha evidenziato il ruolo dei composti non cinabriferi, potenzialmente rimobilizzabili e disponibili per la metilazione all'interno dell'asta fluviale.

Quesiti aperti.....



- *Quanto Hg è accumulato nei sedimenti della laguna? fino a quale profondità nelle aree non soggette a periodico dragaggio (es. barene, piane di marea)? Quale “tipologia” di Hg è presente nei sedimenti lagunari?*
- *Quali sono le vie di trasferimento di Hg dai sedimenti lagunari alla catena trofica acquatica e terrestre? Quali sono i possibili “recettori” di Hg nell’area? es. fauna selvatica, molluschicoltura, valli da pesca, esseri umani...*