



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Diurnal fluxes of gaseous elemental mercury from the water-air interface in coastal environments of the northern Adriatic Sea

Federico Floreani ^a, Alessandro Acquavita ^b, Elisa Petranich ^a, Stefano Covelli ^{a,c,*}

^a Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Via Weiss 2, 34128 Trieste, Italy

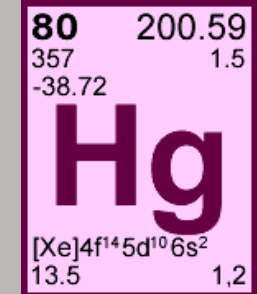
^b Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Friuli Venezia Giulia, ARPA FVG, Via Cairoli 14, 33057 Palmanova, Udine, Italy

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

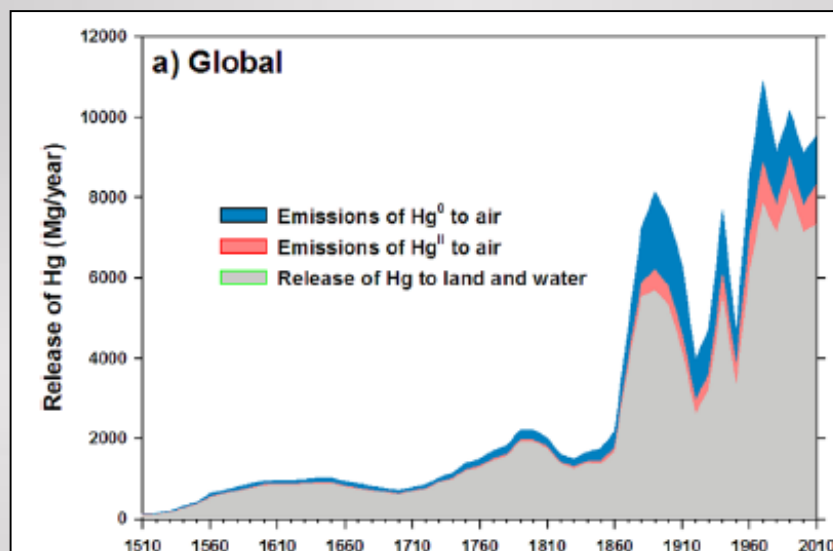


Trieste, 22/12/2020

1. Il mercurio (Hg)



- Durante l'era industriale (post-1850) l'attività antropica ha significativamente contribuito ad aumentare le quantità di Hg mobilizzate verso tutti i comparti ambientali (3÷5 volte).



2015=2220 ton (atmosfera)
7/8000 ton suolo+corpi idrici
(UNEP 2019)

Streets et al., 2019

- Con la **Convenzione di Minamata** (10/2013) il Hg viene riconosciuto come un problema di rilevanza globale.

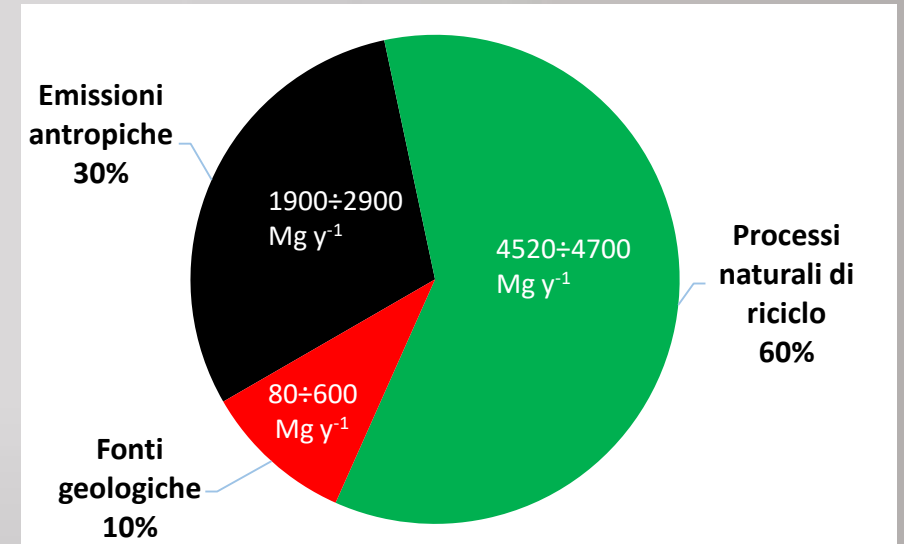
- Art. 1, obiettivi: [...] *to protect the human health and the environment from anthropogenic emissions and releases of mercury and mercury compounds.*
- Firmata da 128 (12/2020).



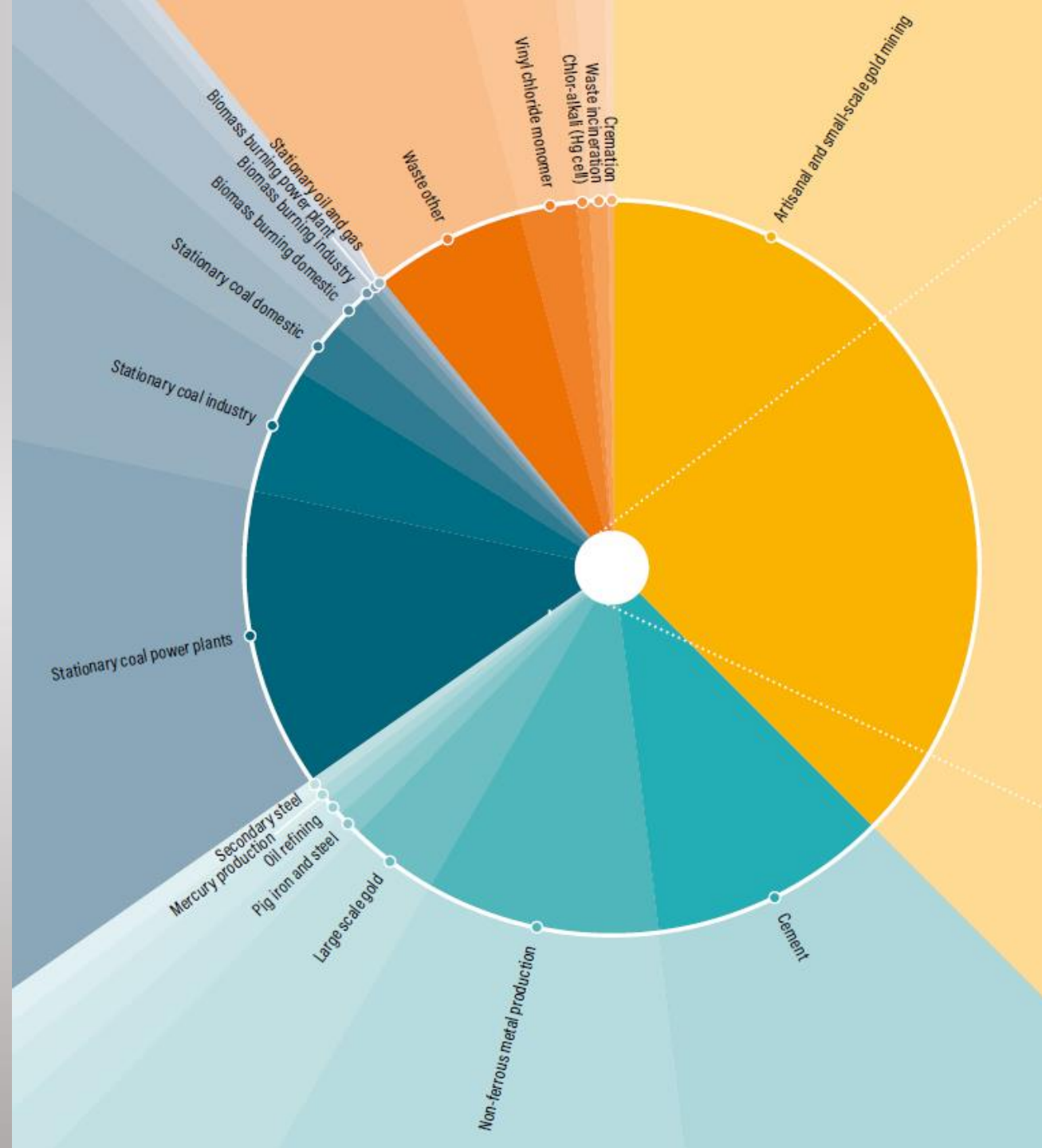
1.1.2 Emissioni in atmosfera

- Fonti di emissione NATURALI
 - Primarie: causano la mobilizzazione del Hg presente nelle riserve litosferiche (attività vulcanica e geotermica);
 - Secondarie: re-emissione del Hg precedentemente deposto (suolo, sup. acquatiche, vegetazione)
- Fonti di emissione ANTROPICHE
 - Svariati processi industriali
- Maggiori emissioni in Asia, Sud-America, Africa Sub-sahariana, in calo nell'emisfero boreale
- L'atmosfera rappresenta il principale vettore di redistribuzione del Hg a livello globale

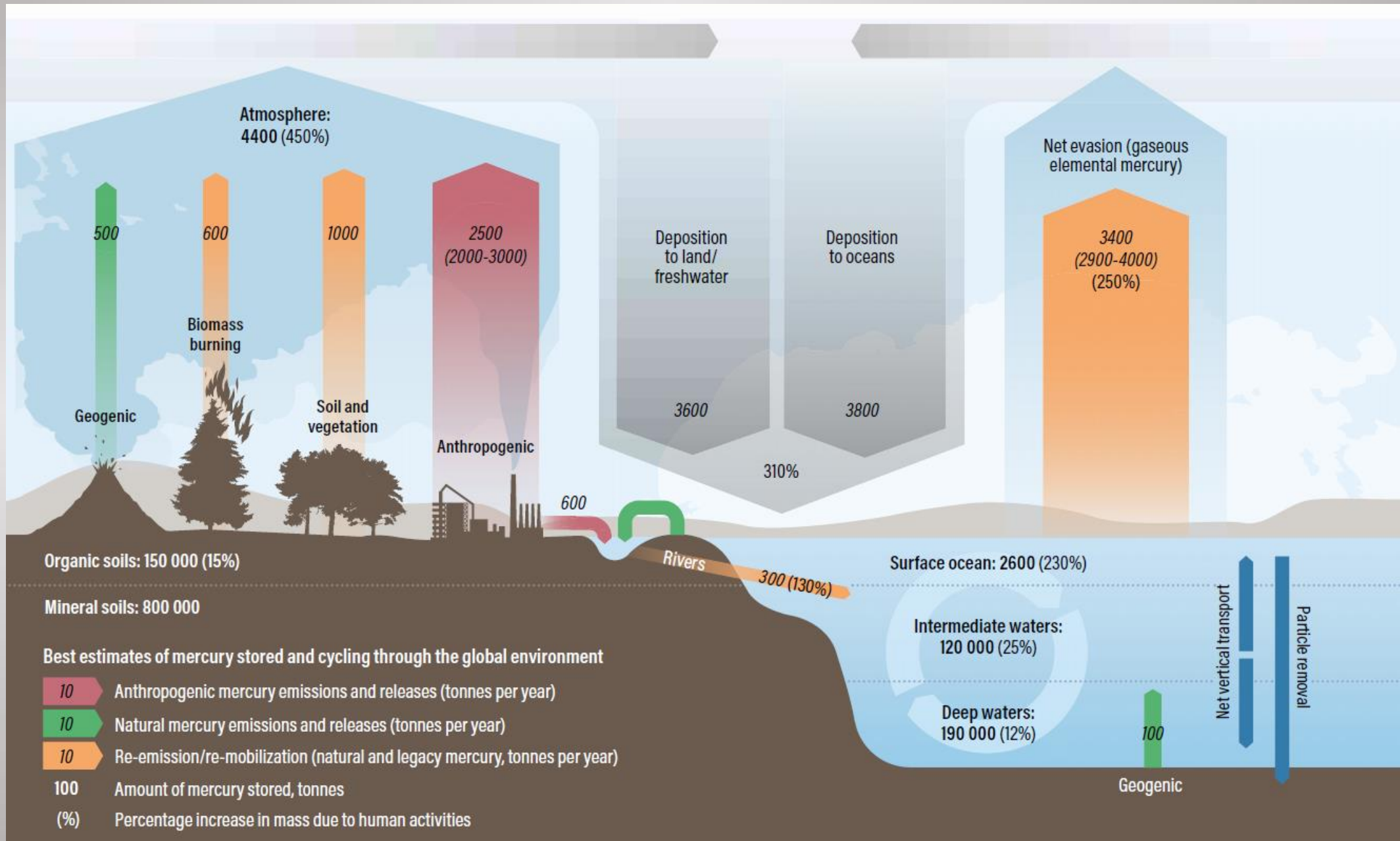
EMISSIONI IN ATMOSFERA Hg



Driscoll et al., 2013



Emissioni Hg



1.2 Il mercurio in atmosfera

- 3 diverse forme: Hg^0 (GEM, ~95% del totale), Hg^{2+} (RGM), Hg-p.

GEM	RGM
Fonti naturali e antropiche	Fonti antropiche e ossidazione GEM
Alta tensione di vapore	Bassa tensione di vapore
Elevata persistenza (0,5÷2 y)	Adsorbimento sul particolato
Trasporto a lunga distanza	Deposizioni umide e secche

- Background emisfero boreale = 1,5-1,7 ng m⁻³ (Sprovieri et al., 2010).
- Tra zone marine, rurali e urbane si osservano concentrazioni e andamenti giornalieri diversi legati ai numerosi fattori influenti (es. radiazione solare, venti, utilizzo di combustibili per il riscaldamento, ...).

1.2.1 Monitoraggio concentrazioni atmosferiche GEM

A) Campionatori attivi

- Aspirazione attiva del campione di aria
- Varie tecniche (es. AAS, CV-AFS)



Tekran 2537X



Lumex RA915

1.2.1 Monitoraggio concentrazioni atmosferiche GEM

A) Campionatori attivi

Vantaggi

- Campionamento V noto di aria.
- Bassi valori di LOD ($0,1 \div 2 \text{ ng m}^{-3}$), adatti per studi di background;
- Elevata risoluzione temporale (da minuti a secondi);
- Possibilità di discriminare le diverse forme di Hg;

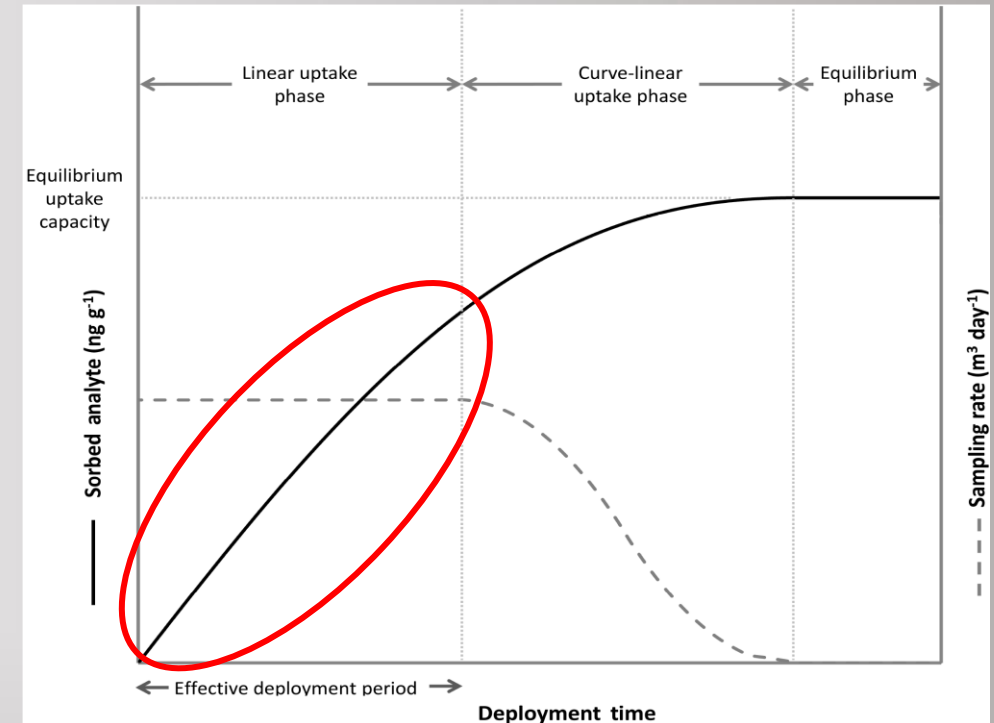
Svantaggi

- Limitato range di applicazione spaziale e numero di misure;
- Necessità di alimentazione;
- Necessità di un operatore esperto per il corretto utilizzo;
- Costi elevati.

1.2.1 Monitoraggio concentrazioni atmosferiche GEM

B) Campionatori passivi (PAS)

- Determinazione della quantità di composto target catturata da un assorbente in un dato tempo;
- Assorbenti Hg: Au (SiO₂, GFF), hopcalite, sulfur-impregnated active carbon.
- Requisiti:
 - Assorbire sufficiente quantità di composto;
 - Controllo del SR (barriere di diffusione);
 - Elevata e stabile capacità di accumulo;
 - Validazione del metodo.



McLagan et al., 2016a

$$SR = \frac{D * A}{L} = \frac{m}{t * C}$$

SR=sampling rate [m³ s⁻¹]

D=coeff. diffusione molecolare [m² s⁻¹]

A=area del campionatore [m²]

L=cammino di diffusione [m]

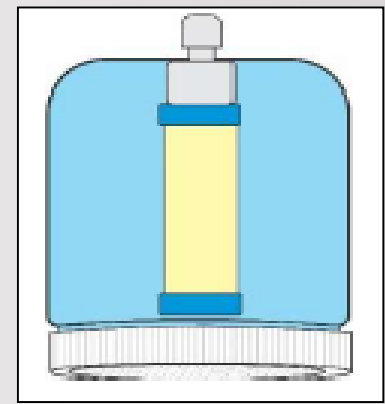
m=massa di composto assorbita [mg]

t=tempo di campionamento [s]

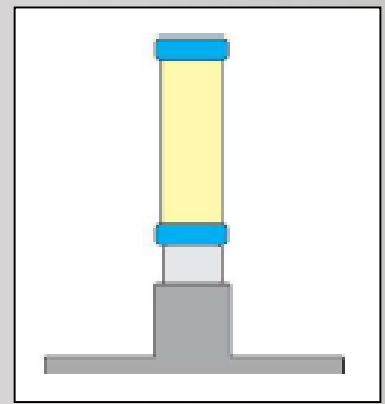
C=concentrazione del composto in aria [mg m⁻³]



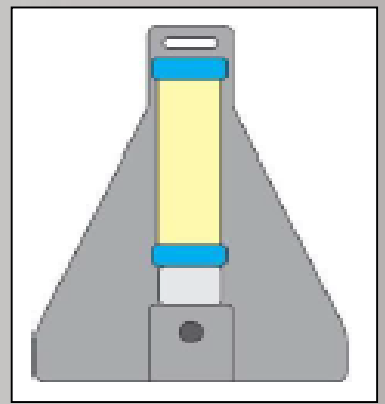
McLagan et al., 2016b



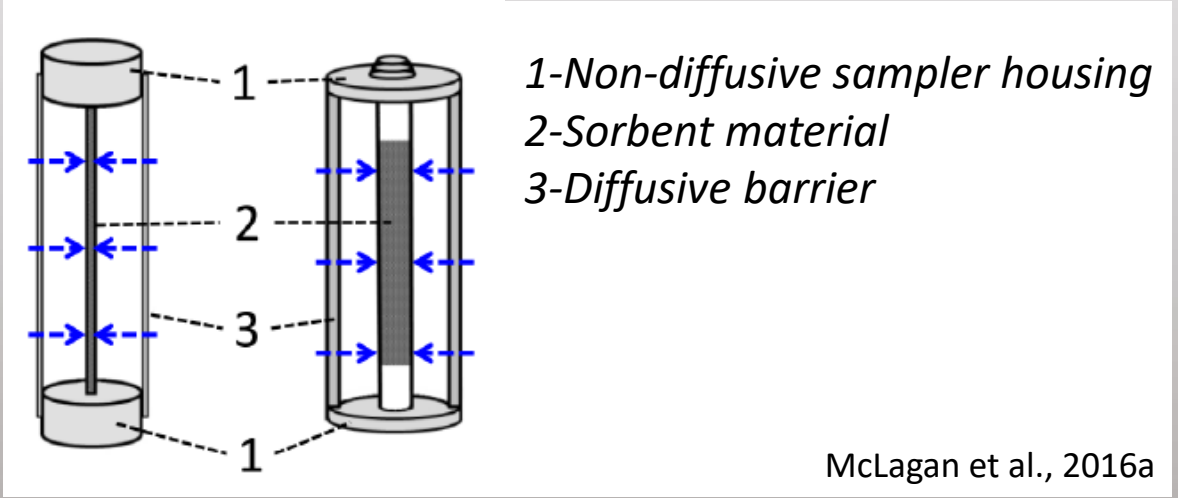
Outdoor



Indoor



Personal



McLagan et al., 2016a



McLagan et al., 2019; J. Geophys. Res.

1.2.1 Monitoraggio concentrazioni atmosferiche GEM

Campionatori passivi (PAS)

Vantaggi

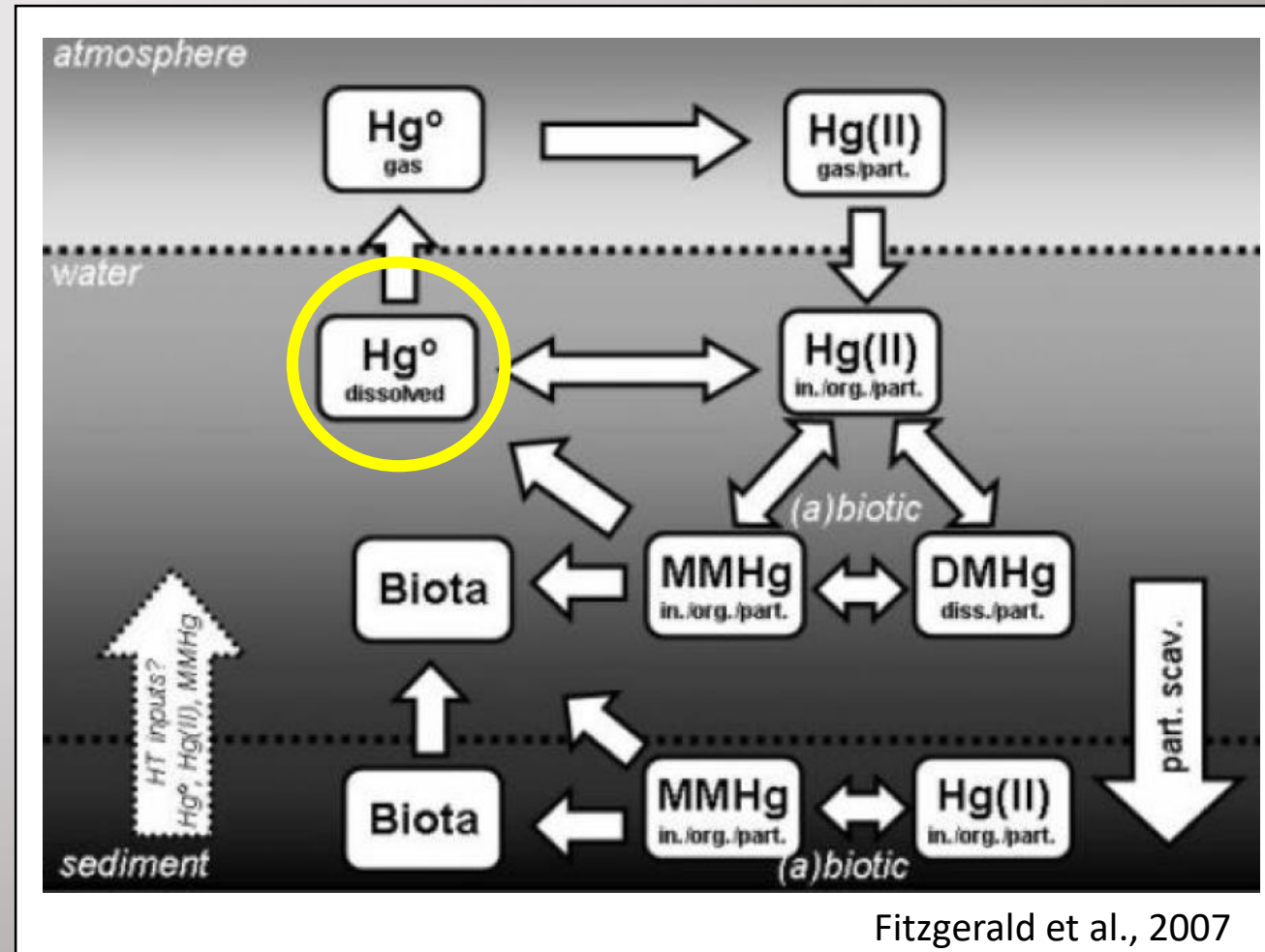
- Monitoraggio continuo sul lungo periodo;
- Elevata risoluzione spaziale;
- Identificazione e caratterizzazione della sorgente (mappatura);
- Portabilità ed economicità.

Svantaggi

- Difficoltà nel monitorare concentrazioni di background;
- Forte influenza parametri atmosferici (T, umidità, turbolenza);
- Difficoltà nel discriminare le diverse specie di Hg;
- Passivation, effetto memoria, degradazione fisica dell'assorbente.

1.4 Il mercurio in ambiente marino

- Deposizioni atmosferiche principale fonte di Hg in ambiente oceanico.
 - Dep. umide (Hg^{2+}) legate a precipitazioni
 - Dep. secche ($\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$) più importanti in ambito terrestre
- Apporti fluviali limitati alle zone costiere.
- Hg^{2+} specie chiave:
 - Complessazione e sedimentazione
 - Metilazione
 - Riduzione a Hg^0
- Sedimenti: *sink* e/o fonte secondaria



1.4.1 Mercurio gassoso disciolto (DGM)

- Esigua percentuale totale disciolto, 90-100% Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ solo in zone profonde (Horvat et al., 2003).
- Hg^0 effettivamente disciolto solo una frazione del totale (~30%)
- [DGM] superficiale deriva dal bilancio redox (importante considerare le [Hg] disponibili per le reazioni)

1.4.1 Mercurio gassoso disciolto (DGM)

RIDUZIONE $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$

Fotochimica

- Radiazione incidente (irraggiamento)
- Tracking andamento diurno radiazione
- Struttura DOM
 - complessazione, fotosensibilizzante, fotoassorbente)
- Dominante H_2O sup. (reazione veloce)

Biotica

- Possibile detossificazione
- Tassi maggiori nei batteri (es. cianobatteri)
- Disponibilità di substrato (nutrienti e accettori di e^- quale ossidi di Fe e Mn)
- Possibile in zone profonde («dark reduction»)

[Hg^{2+}] DISPONIBILE PER LA REAZIONE

BILANCIO CON OSSIDAZIONE $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$

1.4.2 Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria

- Innescati quando acque superficiali risultano soprasature in DGM rispetto all'equilibrio previsto dalla legge di Henry (H)
- Diffusione secondo gradiente attraverso lo strato limite

$$SR = [DGM] \frac{H}{[GEM]} > 1$$

SR=saturation rate
[DGM]=concentrazione DGM in acqua
[GEM]=concentrazione GEM in aria
H=costante di Henry (0.33 a 298 k per il Hg)

- Influenzati da:
 - *[Hg] nell'acqua superficiale e nell'aria*
 - *Radiazione incidente, temperatura, salinità*
 - *Presenza di particolato e DOM*
 - Eventuali contributi di Hg dalle zone profonde (rilascio dai sedimenti, *upwelling*)
 - Turbolenza (vento, correnti, onde, maree, ...)
- Stima attraverso camere di flusso o modelli matematici («micrometeorologici»)

A) Modelli micrometeorologici



- Basati sulla differenza di concentrazione di Hg gassoso tra aria e acqua e sulla velocità di trasferimento.

$$F = k * \Delta C_{sea-air} = k \left([DGM] - \frac{[GEM]}{H} \right)$$

F=flusso Hg [ng m⁻² h⁻¹]

$\Delta C_{sea-air}$ = differenza concentrazioni Hg tra acqua e aria

[DGM]=concentrazione Hg gassoso in acqua

[GEM]=concentrazione Hg gassoso in aria

H=costante di Henry del Hg (adimensionale)

k=velocità di trasferimento del Hg [m h⁻¹]; $k_{water} \ll k_{air}$

- k varia a seconda della temperatura e della velocità del vento (Tomazic et al. 2018)

$$k_w = k = 0.01(0.222u^2 + 0.333u) \sqrt{\frac{Sc_{Hg}}{Sc_{CO2}}}$$

u=velocità del vento [m s⁻¹]

Sc_x=numero di Schmidt, specifico per il gas

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

ν =viscosità del mezzo [cm² s⁻¹]

D=coefficiente di diffusione [cm² s⁻¹]

A) Modelli micrometeorologici

Vantaggi

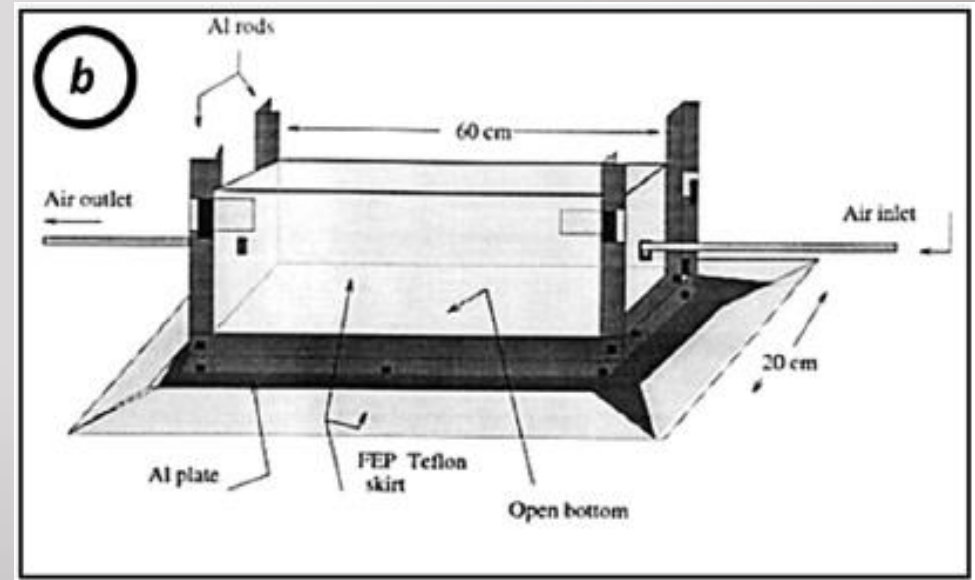
- Utilizzabili per studi a scala ecosistemica
- Nessuna alterazione del microclima
- Stima effetto del vento
- Elevata sensibilità al variare delle condizioni ambientali

Svantaggi

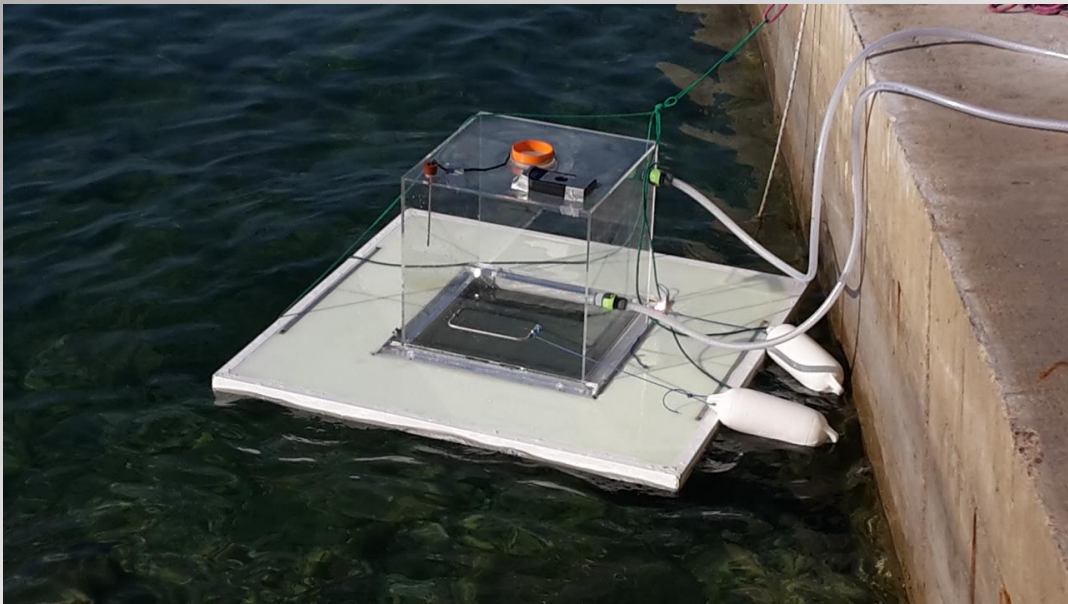
- Elevata incertezza
- Necessità precisa conoscenza [GEM], [DGM], parametri meteorologici
- Sottostima flussi in zone costiere (influenza flussi tidali, rugosità della superficie, direzione reciproca vento e correnti)
- Costi elevati (raccolta dati)

B) Camere di flusso

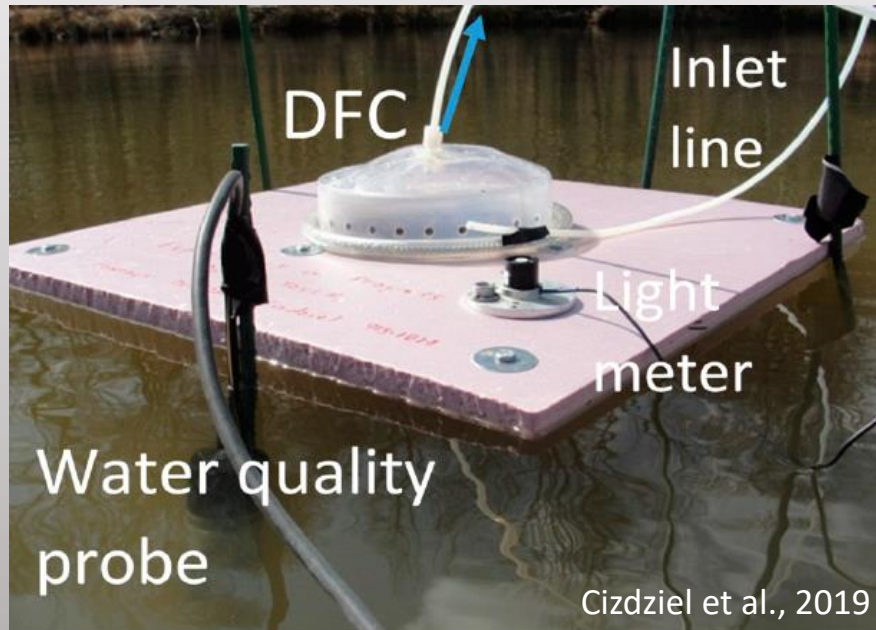
- Principio: flussi legati alla variazione delle concentrazioni di Hg all'interno di uno spazio confinato.
- Parete trasparente (plexiglass, teflon, quarzo, ...)
- Accoppiate ad analizzatori in continuo di Hg gassoso
 - Camere di flusso dinamiche (DFC)
 - Camere di accumulo
- In letteratura diverse forme e dimensioni



Sizmur et al., 2017



Sizmur et al., 2017



Cizdziel et al., 2019



Canario et al., 2017

B) Camere di flusso

Vantaggi

- Elevata sensibilità per le condizioni di sito
- Semplice applicazione in contesti ambientali diversi
- Semplice utilizzo, versatilità, portabilità e costi contenuti
- Utilizzabili per lo studio dei processi

Svantaggi

- Mancanza di un protocollo standard di misura
- Possibili sovra- o sottostime dei flussi date da:
 - Parametri della camera (*turnover time*, forma, dimensione)
 - Occorrenza di flussi turbolenti all'interno
- Alterazione delle condizioni micrometeorologiche interne
- Ridotta impronta a terra

2. *Obiettivi dello studio*

- Determinazione dei flussi effusivi di Hg all'interfaccia acqua-aria in un ambiente altamente contaminato (laguna di Grado)
 - Principali fattori influenti
 - Eventuale stagionalità
 - Legame con la contaminazione di sedimenti e colonna d'acqua
- Determinazione delle concentrazioni di Hg atmosferico

3. Aree di studio



- Val Noghera già caratterizzata:
 - Contaminazione da Hg sedimento e mobilità verso colonna d'acqua (Petranich et al., 2018a)
 - Stato trofico (Petranich et al., 2018b)
- 3 campagne stagionali
- 5/6 misurazioni lungo il periodo diurno

Pirano



Grado



VN1



VN3

3.1 *Le valli da pesca*

- 14% della superficie lagunare, sede di tradizionali attività di acquacultura
- Ambienti confinati delimitati da arginature
- Ridotto scambio idrico attraverso le «chiaviche»
- Sensibili a contaminazione da Hg



4. Materiali e metodi

4.1 Determinazione dei flussi effusivi Hg

- Camera di flusso flottante trasparente in Plexiglass® (Bagnato et al., 2013)
- Misura in continuo GEM interno camera
- Tempo misura: 10 min

$$F = \frac{Q (C_f - C_i)}{A}$$

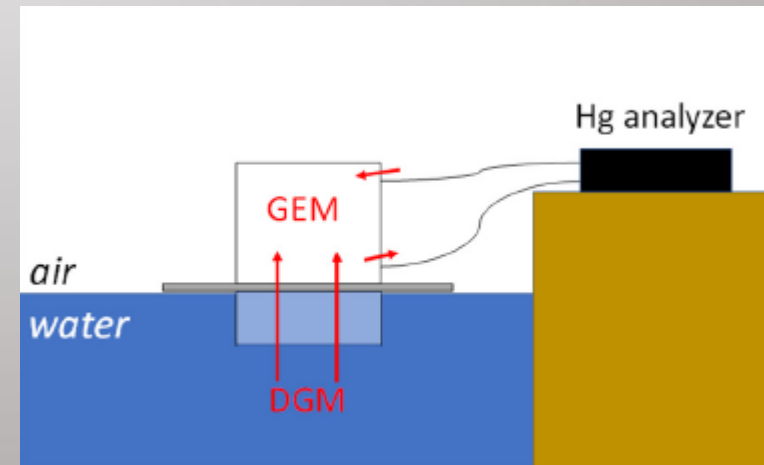
F=flusso Hg [$\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$]

Q=flusso di aspirazione dello strumento [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]

A=area di base della camera [m^2]

C_f =concentrazione GEM alla fine dell'esperimento (outlet)

C_i =concentrazione GEM all'inizio dell'esperimento (inlet)



4. *Materiali e metodi*

- Raccolta dati meteorologici (<https://www.osmer.fvg.it/archivio.php?ln=&p=dati>)
- Parametri accessori:
 - T aria e acqua, pH, Eh, salinità, O₂ disciolto
- Hg totale disciolto: CV-AFS (a)
- GEM atmosferico: ZAAS-HFM (b)

(a)



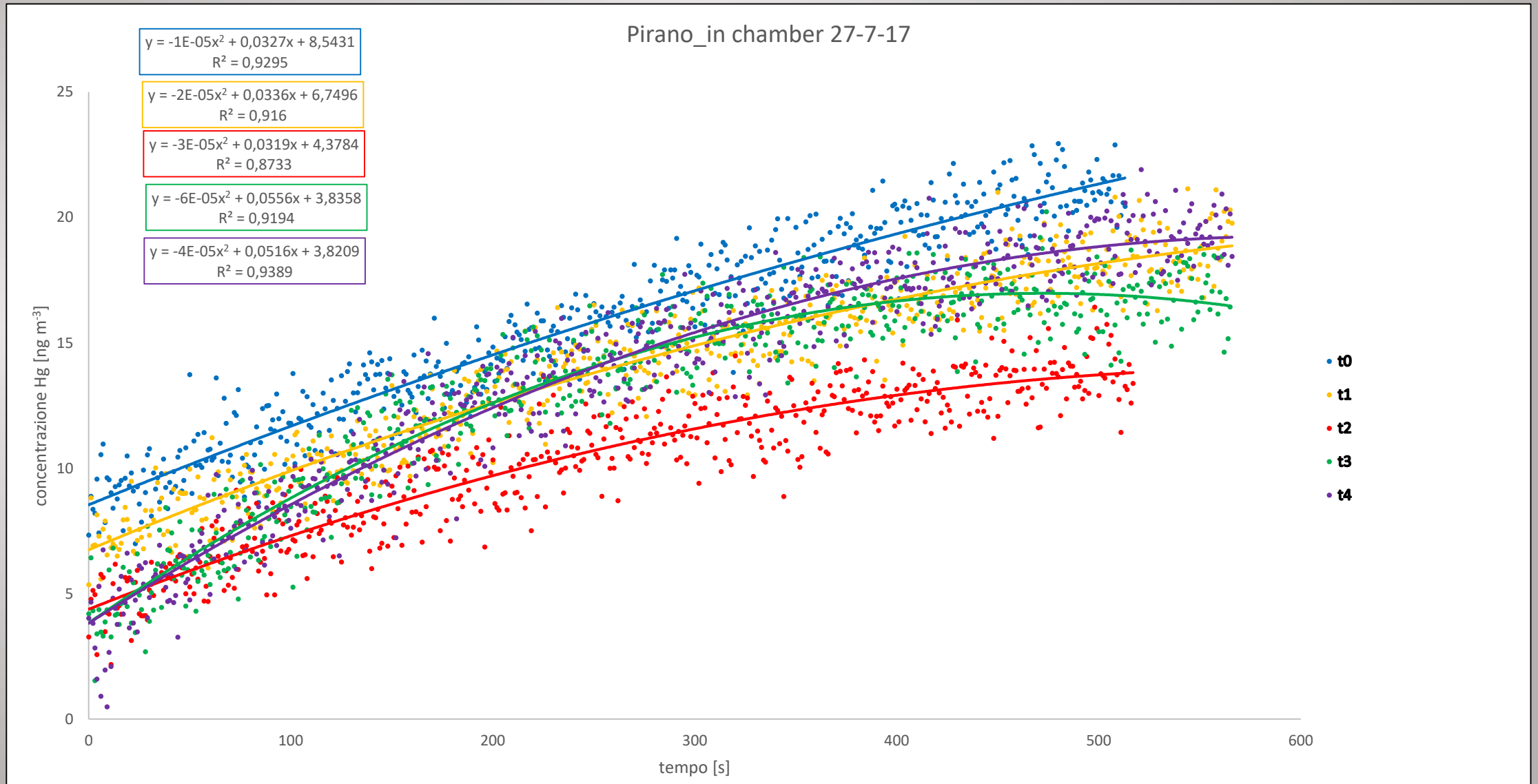
Analytik Jena Mercur

(b)



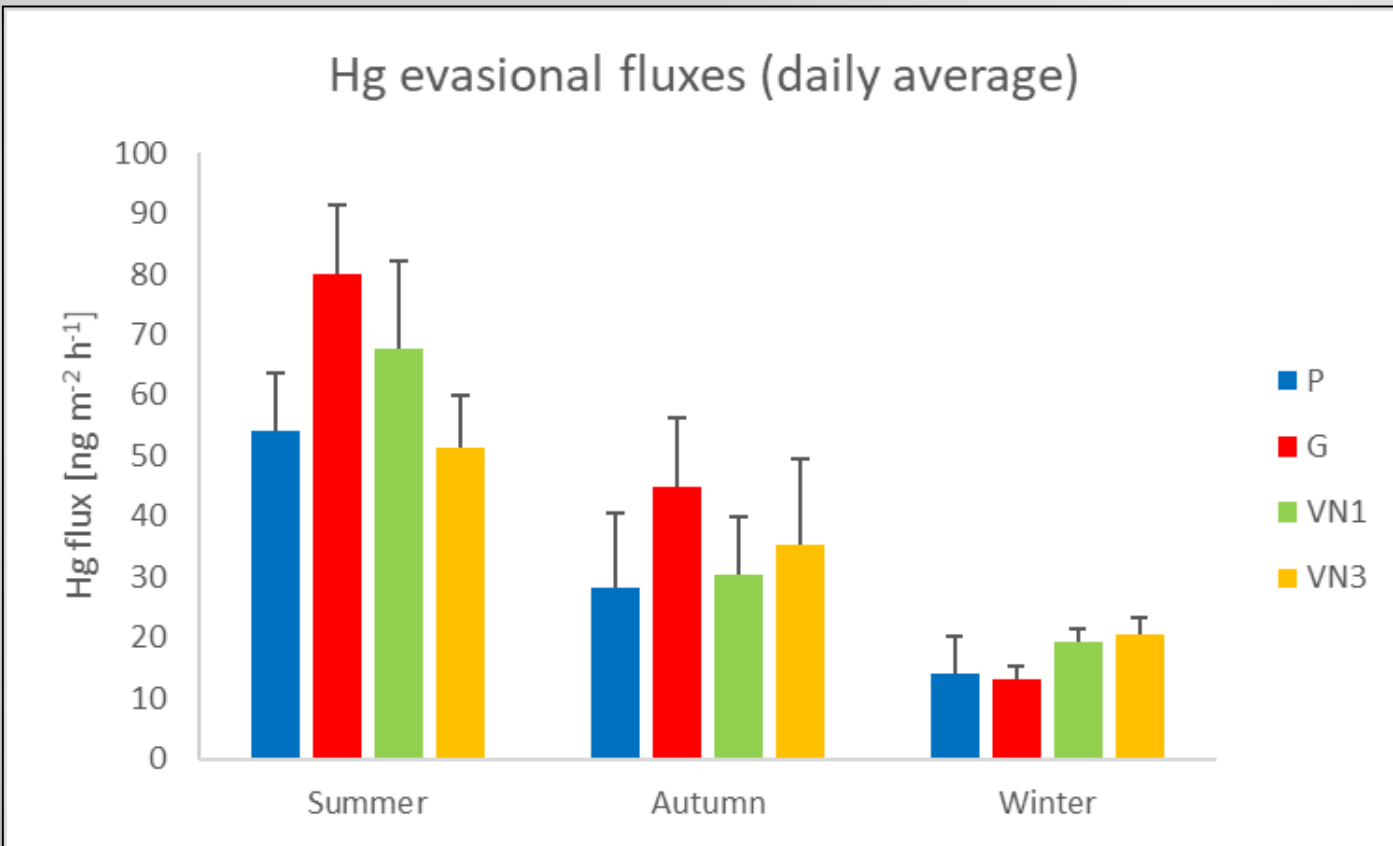
Lumex RA915M

Concentrazioni di GEM all'interno della camera

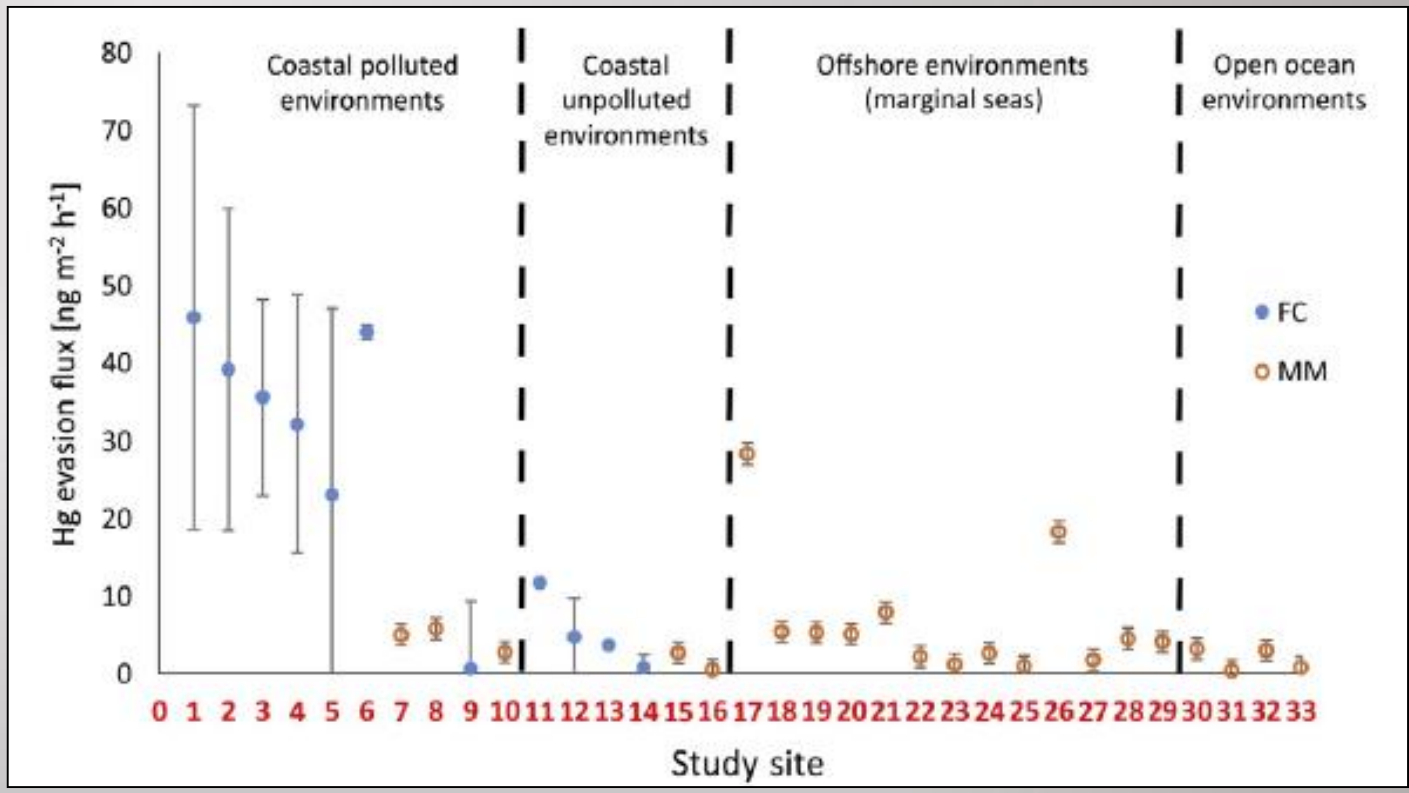
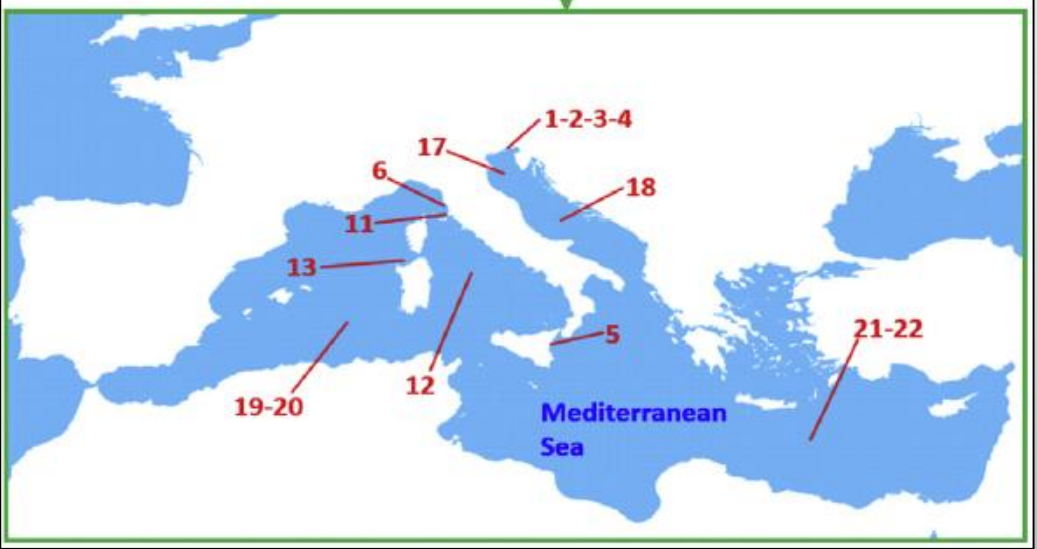
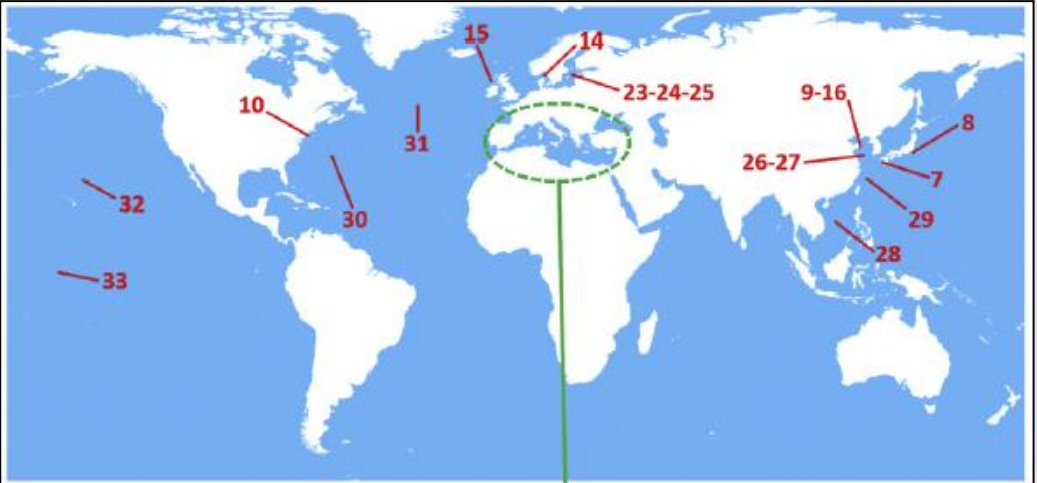


5. Risultati e discussione

5.1 Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria (stagioni)

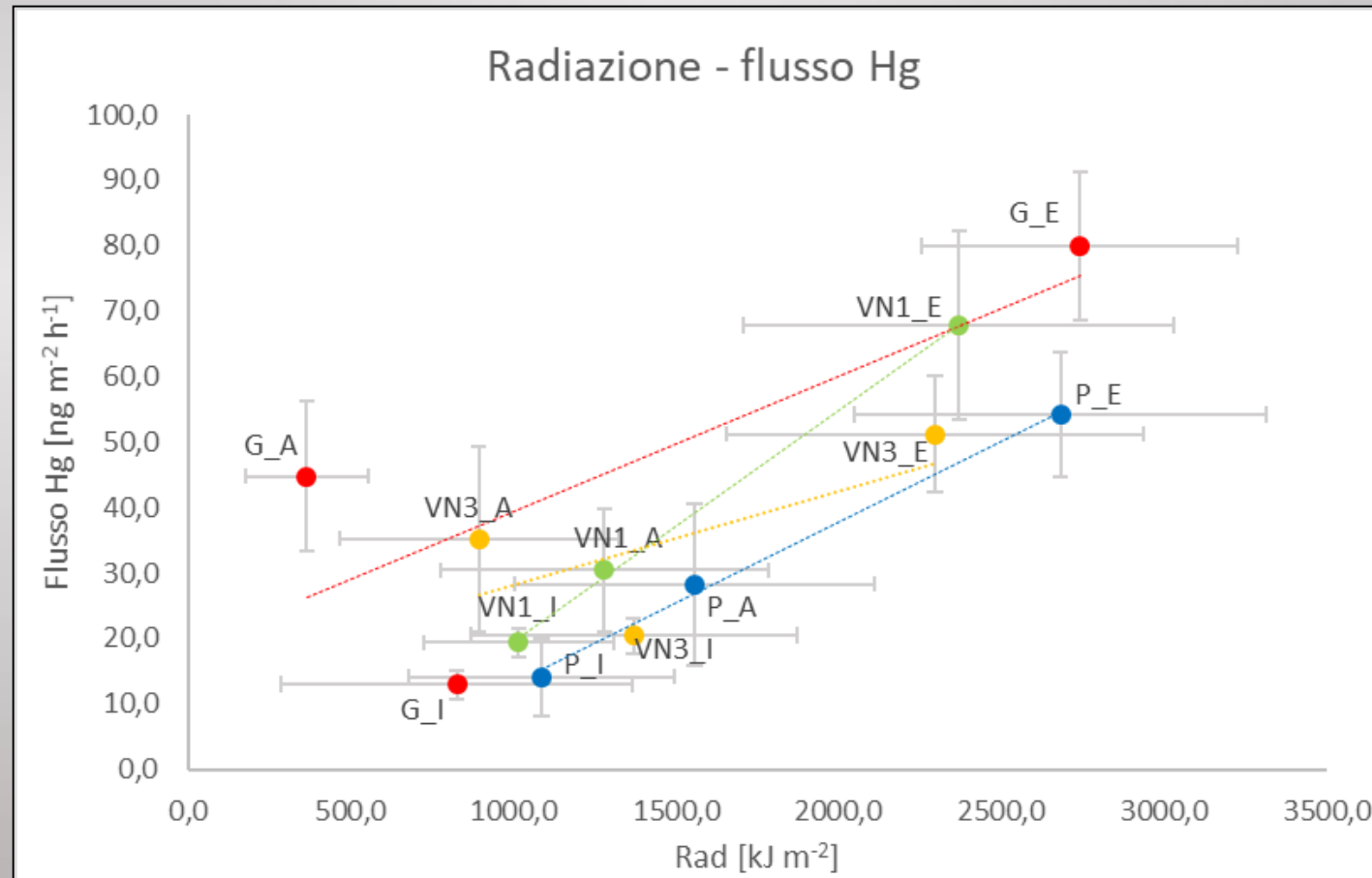


- Evidente variazione stagionale:
 - Effetti della radiazione
 - Solubilità del DGM
 - Attività microbica
- $13,0 - 79,9 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
- Valori elevati:
 - Ambiente costiero
 - Contaminazione



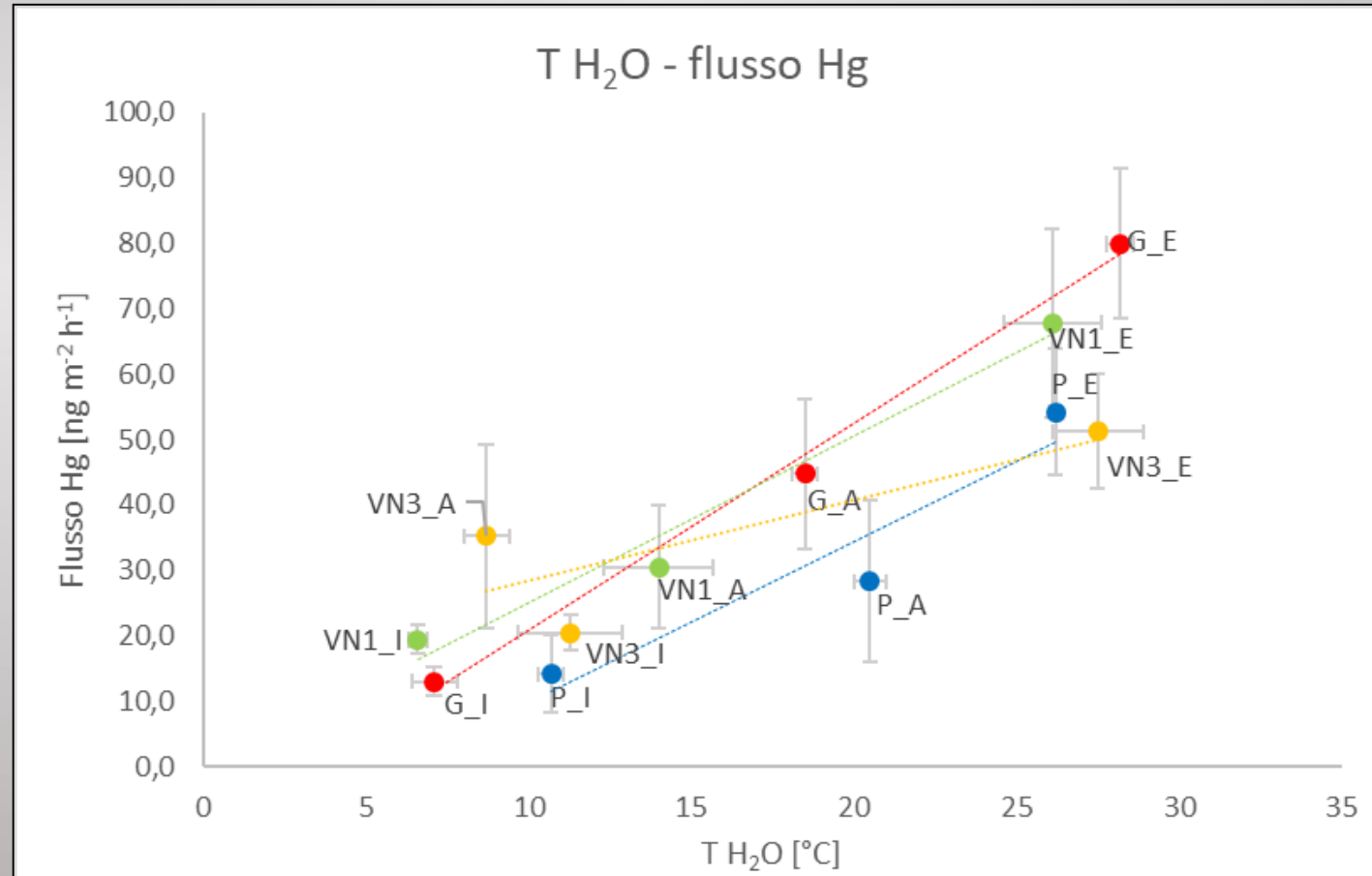
5.1 Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria (stagioni)

Relazione radiazione incidente-flussi effusivi Hg

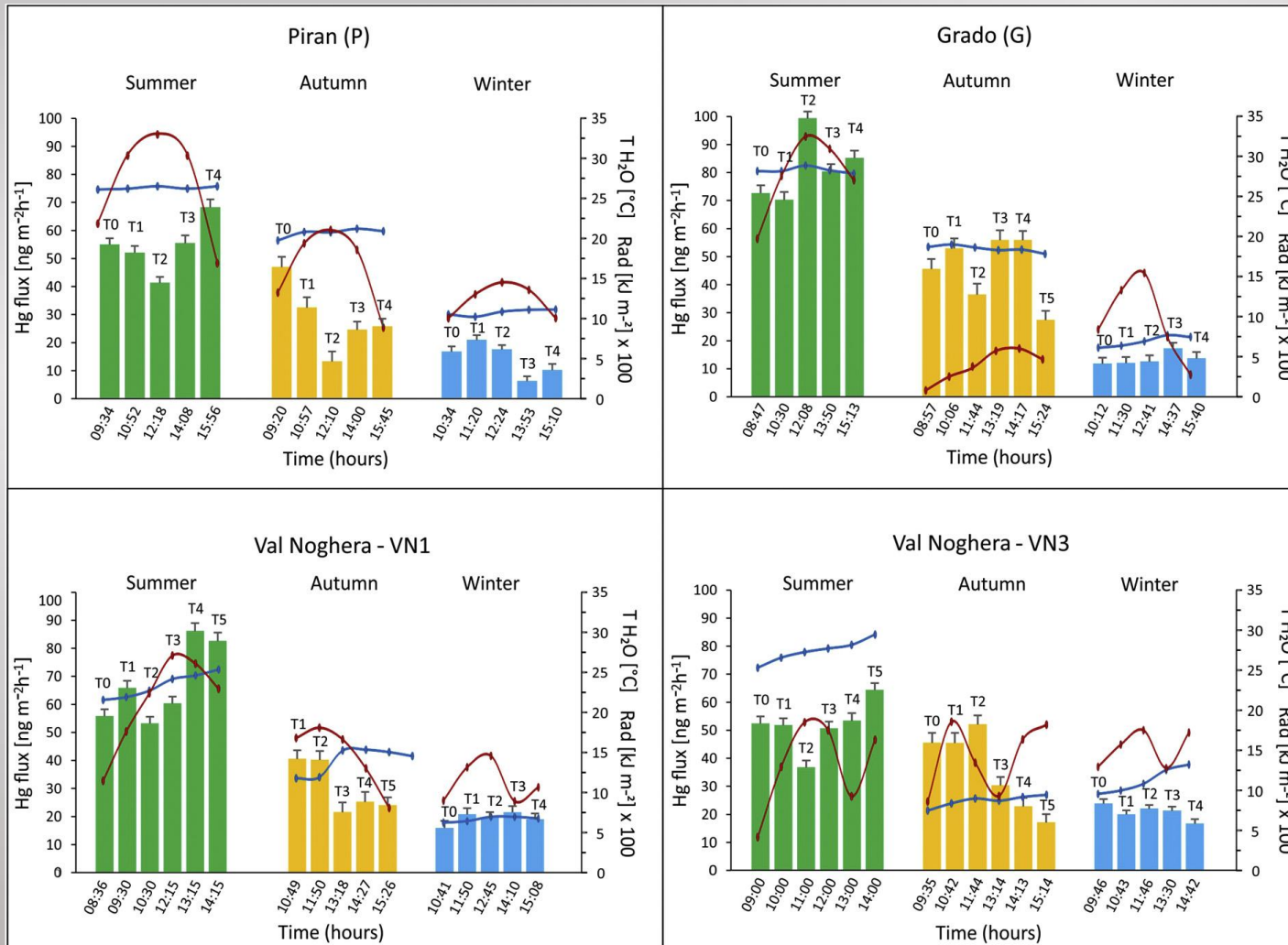


5.1 Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria (stagioni)

Relazione temperatura dell'acqua-flussi effusivi Hg

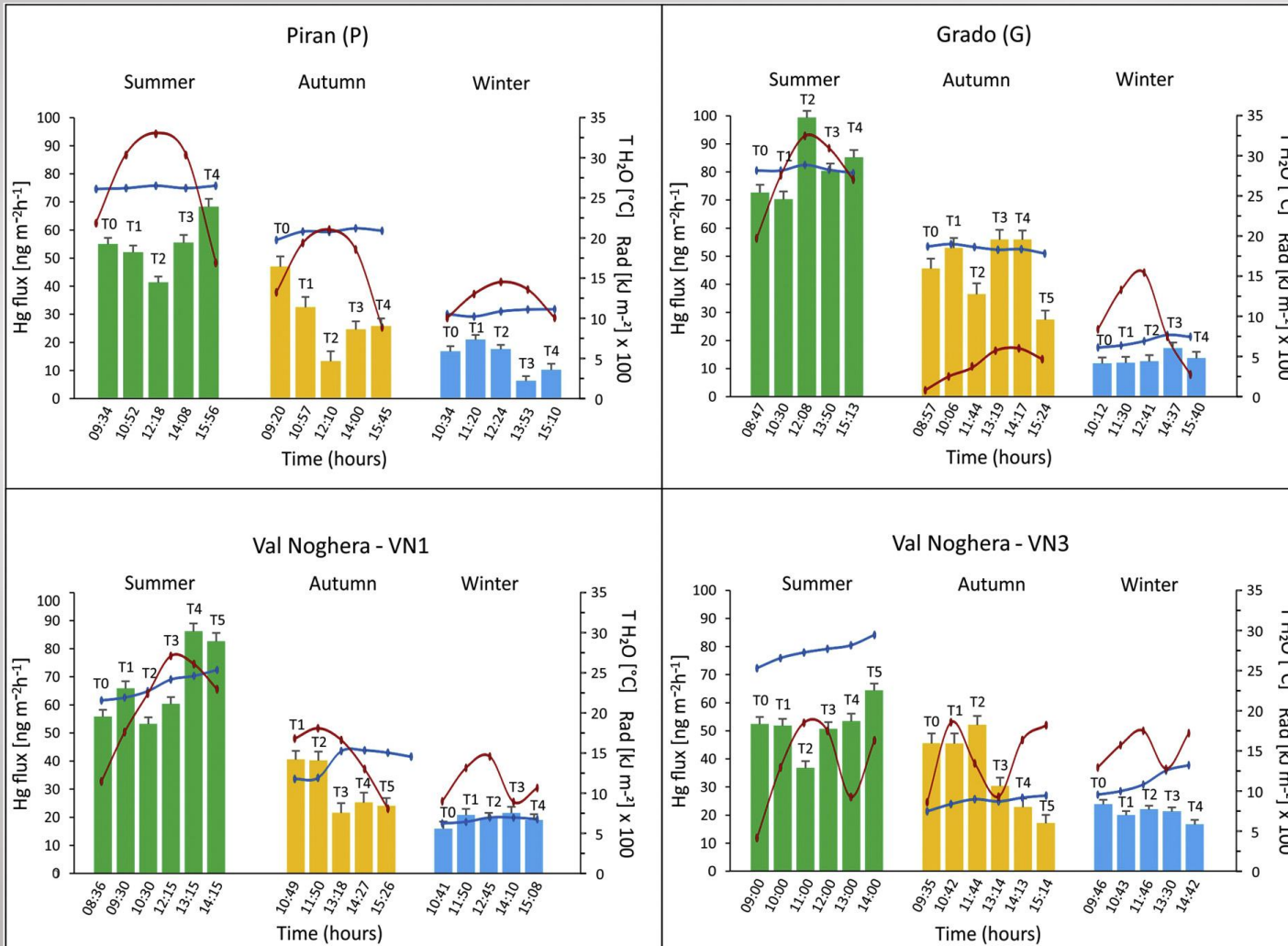


5.2 Flussi effusivi istantanei all'interfaccia acqua-aria



- Assenza di un trend diurno comune
- Assenza *tracking* di radiazione incidente e temperatura dell'acqua
- Elevata sito-specificità del fenomeno

5.2 Flussi effusivi istantanei all'interfaccia acqua-aria

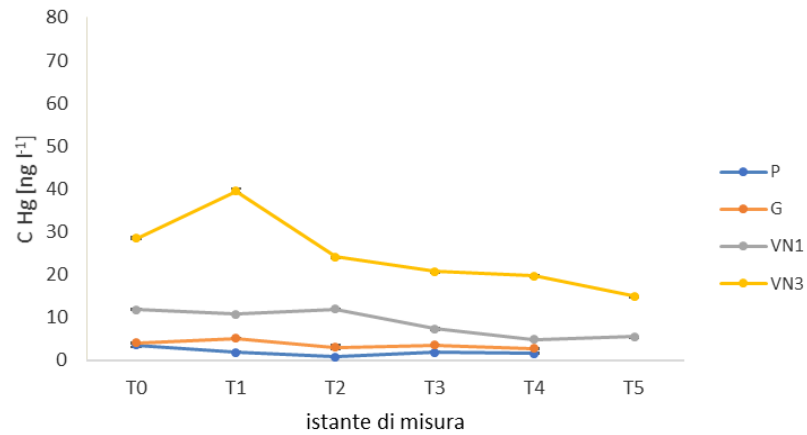


• Osservazioni:

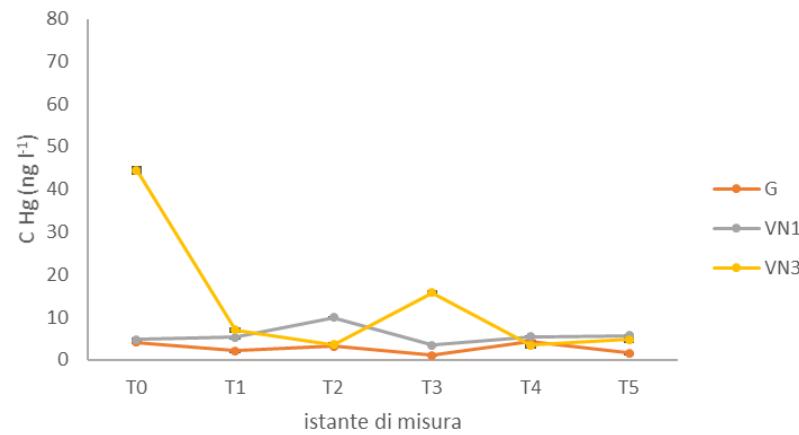
1. Rapido esaurimento estivo pool DGM (P, VN1, VN3)
2. Effetto rimescolamento dato da turbolenza atmosferica (P)
3. Effetto flusso tidale (G)
4. Effetto torbidità dell'acqua (VN1 e VN3 estivo e autunnale)
5. Apporti Hg da rilascio sedimenti (VN1, VN3)
6. Possibile influenza forma Hg disciolto

5.2.1 Hg totale disciolto (THg)

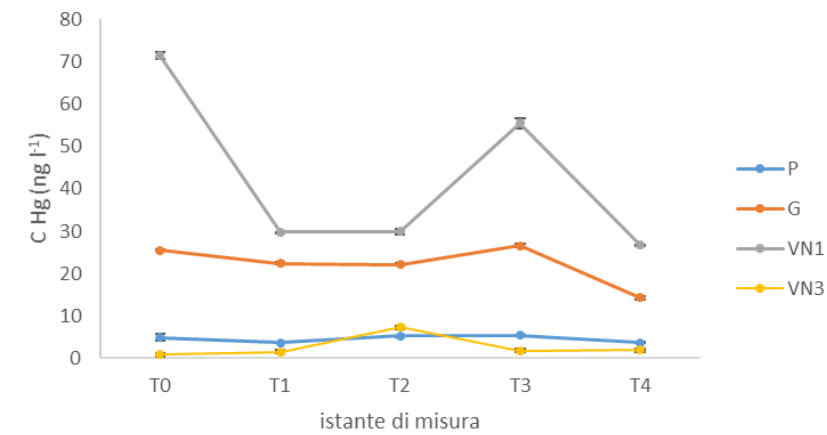
Hg totale disciolto (estate)



Hg totale disciolto (autunno)



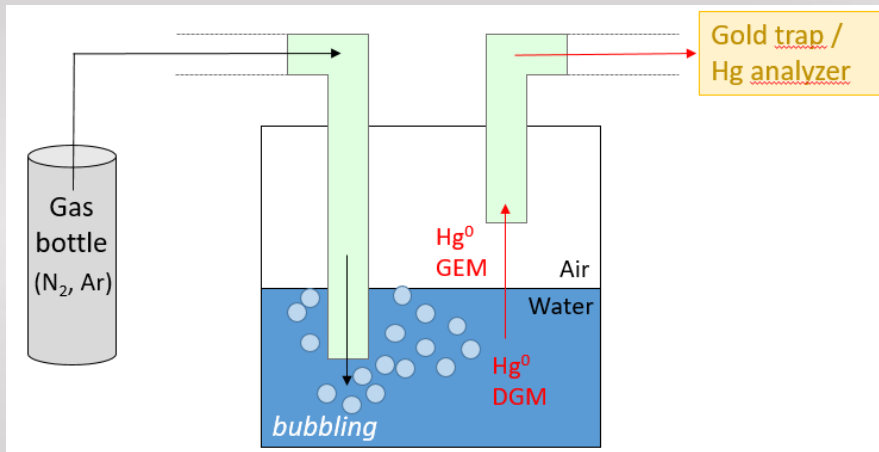
Hg totale disciolto (inverno)



- THg disciolto non correlato ai flussi effusivi
- Valori maggiori in valle da pesca
- Evidente variabilità stagionale
- DGM esigua percentuale del Hg totale disciolto (Emili et al., 2012)

(inciso): Determinazione DGM

- Campione d'acqua sottoposto a *bubbling* con flusso costante di gas inerte (es. N₂, Ar) in un sistema chiuso
- GEM «estratto» convogliato ad una trappola in oro o ad un analizzatore di Hg



$$[DGM] = \frac{[GEM]_{eq}}{H}$$

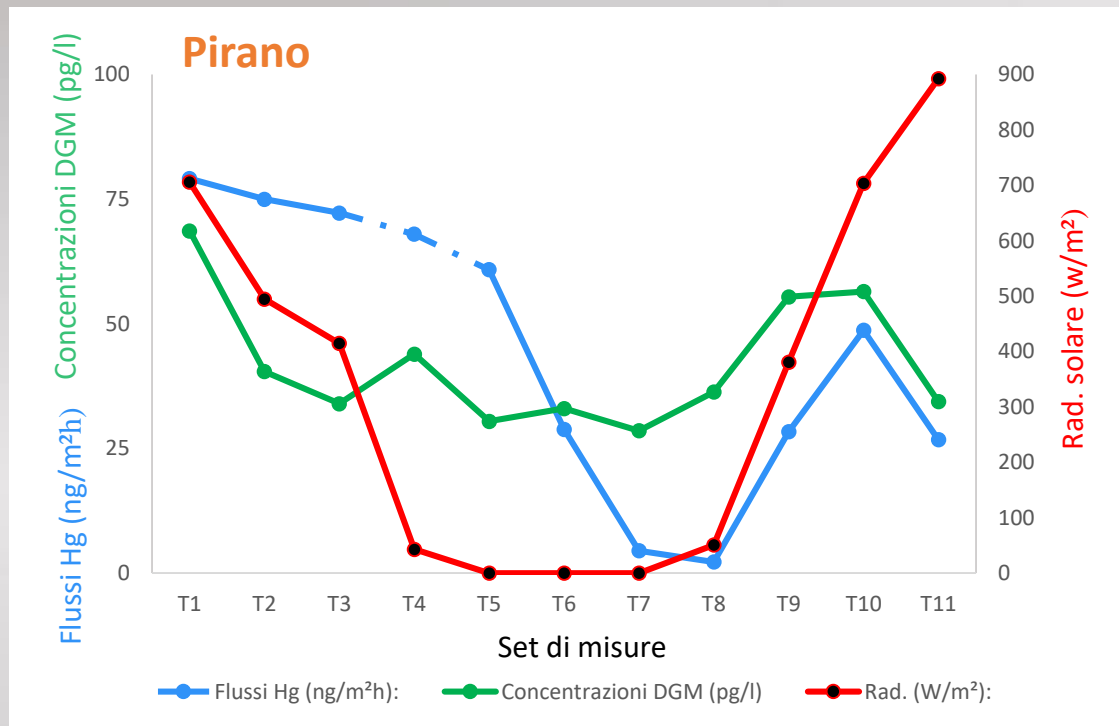
[DGM]=conc. Hg gassoso in acqua

[GEM]_{eq}=conc. Hg gassoso nello spazio di testa all'equilibrio

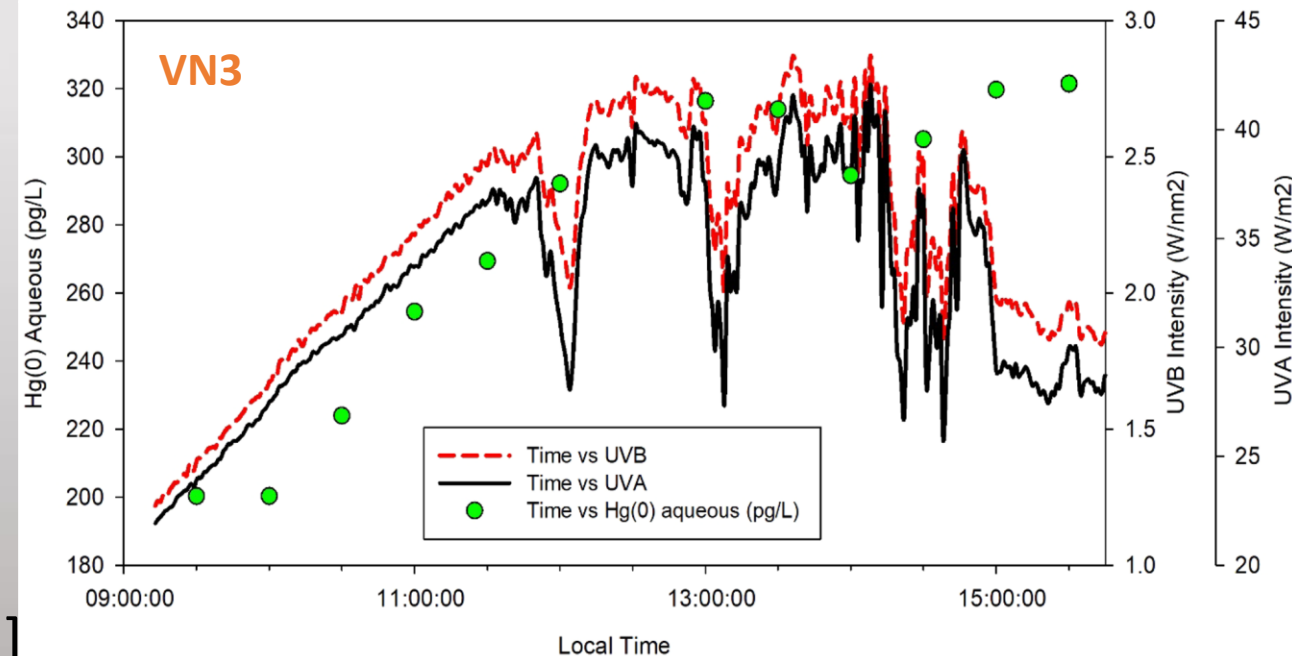
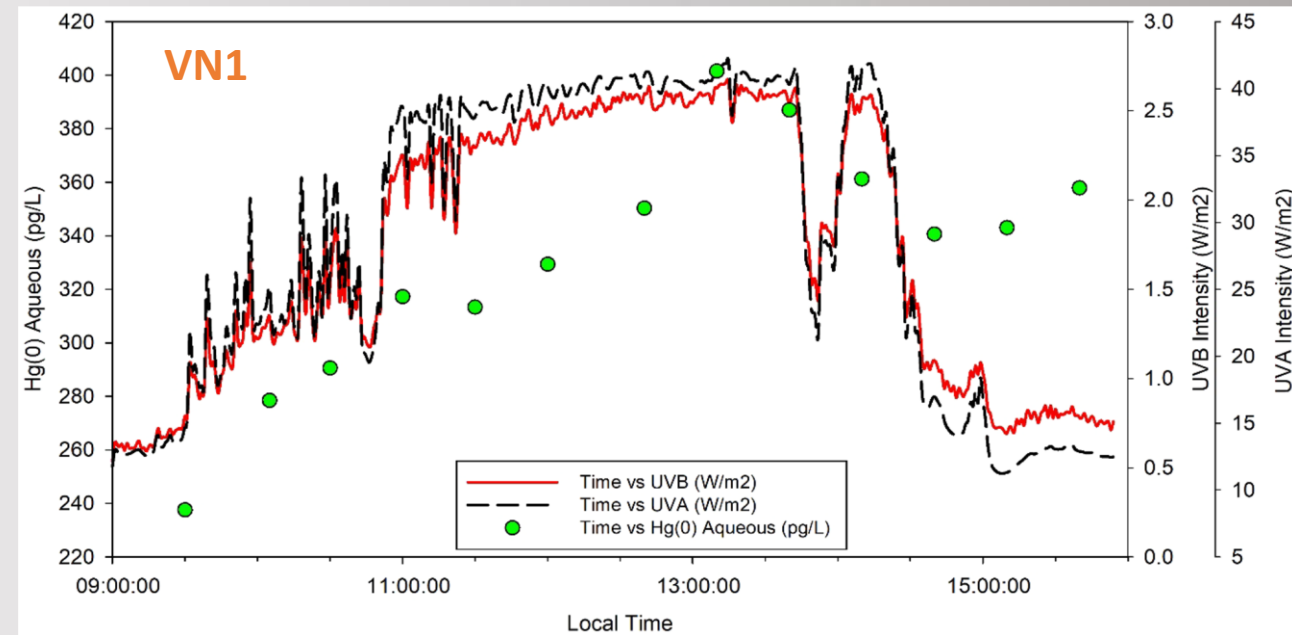
H=costante di Henry del Hg alla temperatura dell'esperimento



DGM in alcune aree studio

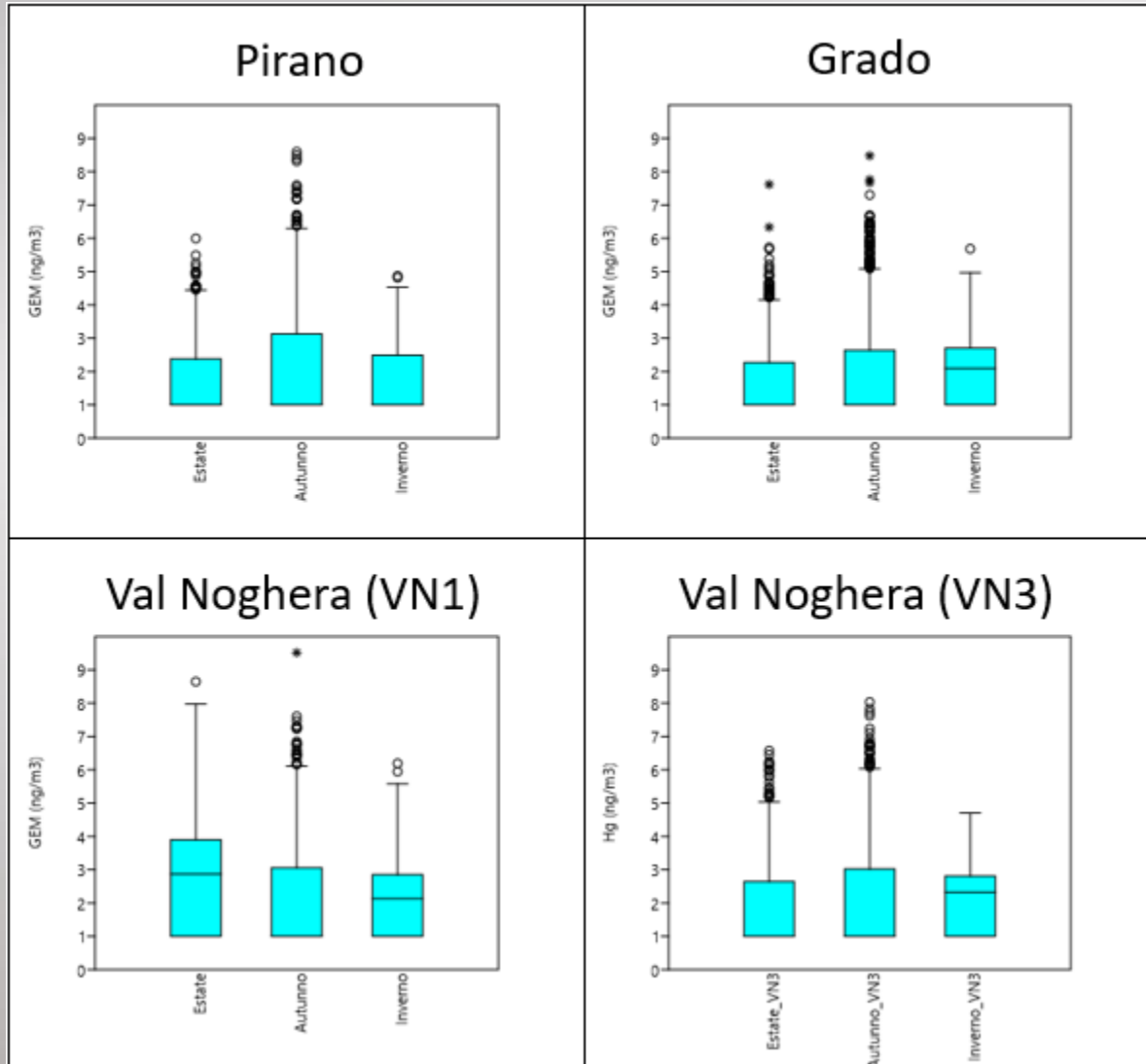


Tesi Spadotto



- Buon tracking della radiazione incidente
- Presenza di un *lag-time* tra radiazione e [DGM]
- Conferma DGM esigua percentuale THg disciolto

5.3 GEM atmosferico



- 1,60 – 2,87 ng m⁻³
- Inferiore soglia di attenzione (1000 ng m⁻³, WHO 2000)
- In linea con valori di fondo del Mediterraneo
- Assenza variazione stagionale
- Diluzione atmosferica delle emissioni per variazioni microclimatiche, con un ruolo importante delle brezze (Lan et al., 2014)

6. Conclusioni

- Primo tentativo di determinazione dei flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria di Hg nella laguna
- Flussi effusivi significativi, legati alla contaminazione
- Evidente variabilità stagionale e spaziale
- GEM atmosferico in linea con valori di background e inferiore a soglia di attenzione

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

