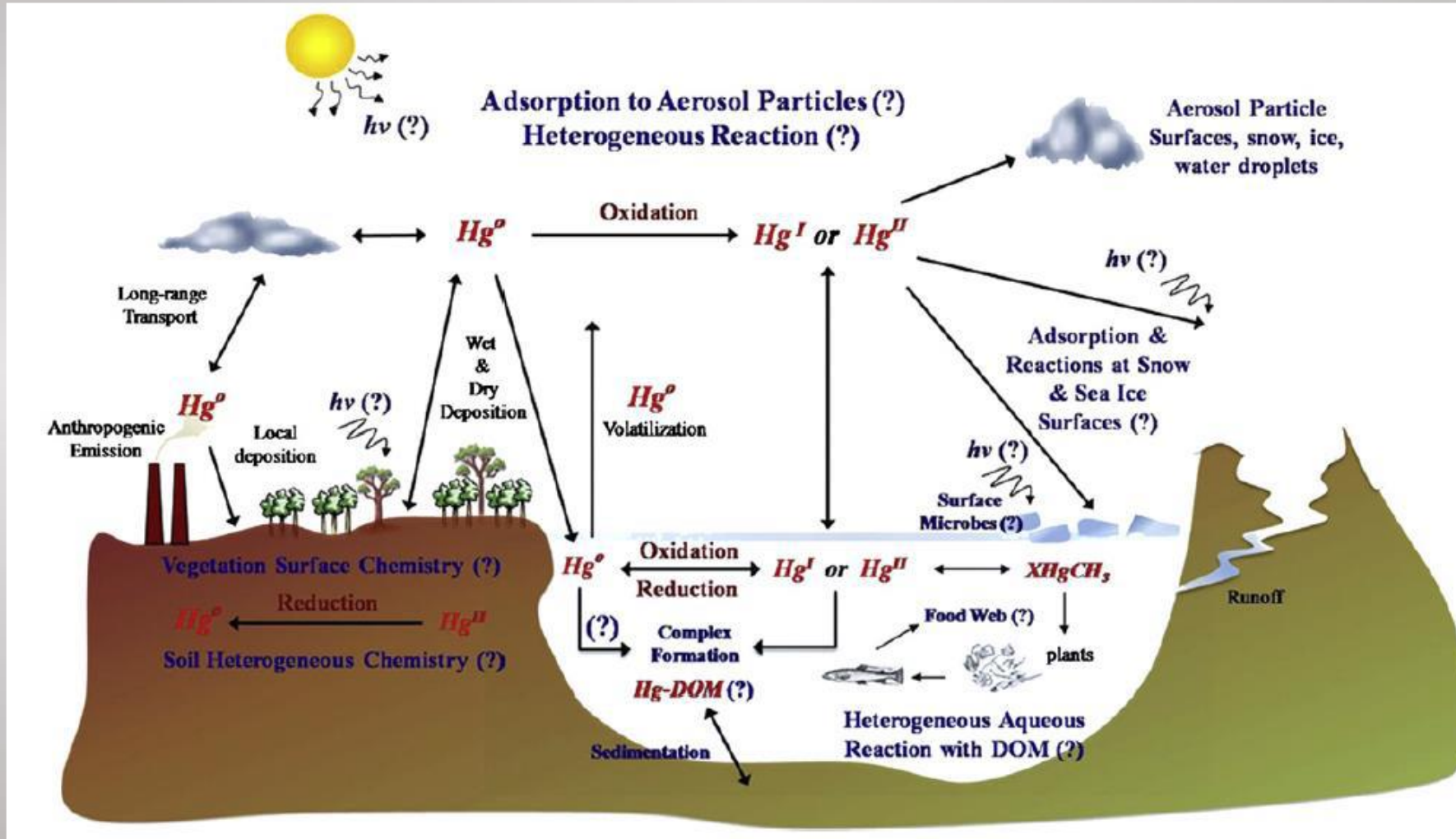


# Scambi gassosi di Hg tra atmosfera e superfici naturali

# 1. Il mercurio (Hg)

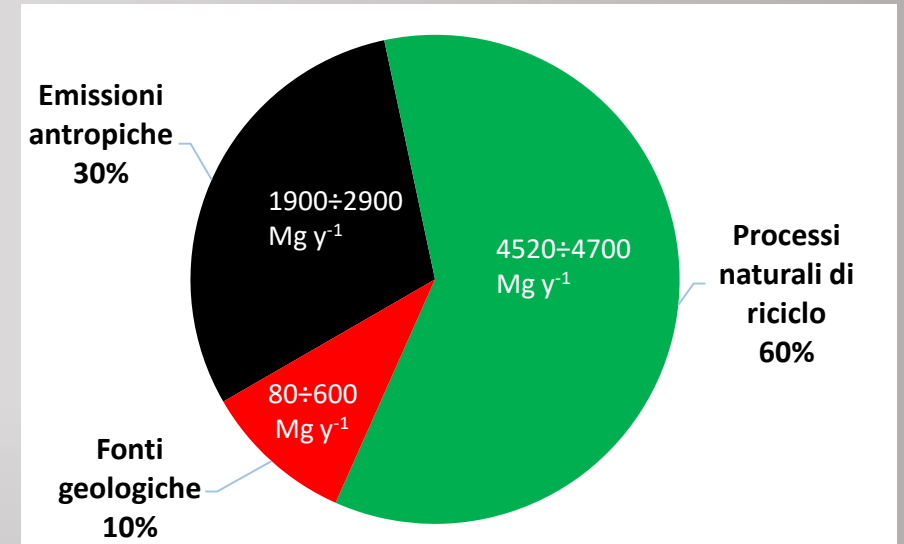
80	200.59
357	1.5
-38.72	
<b>Hg</b>	
[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	
13.5	1,2



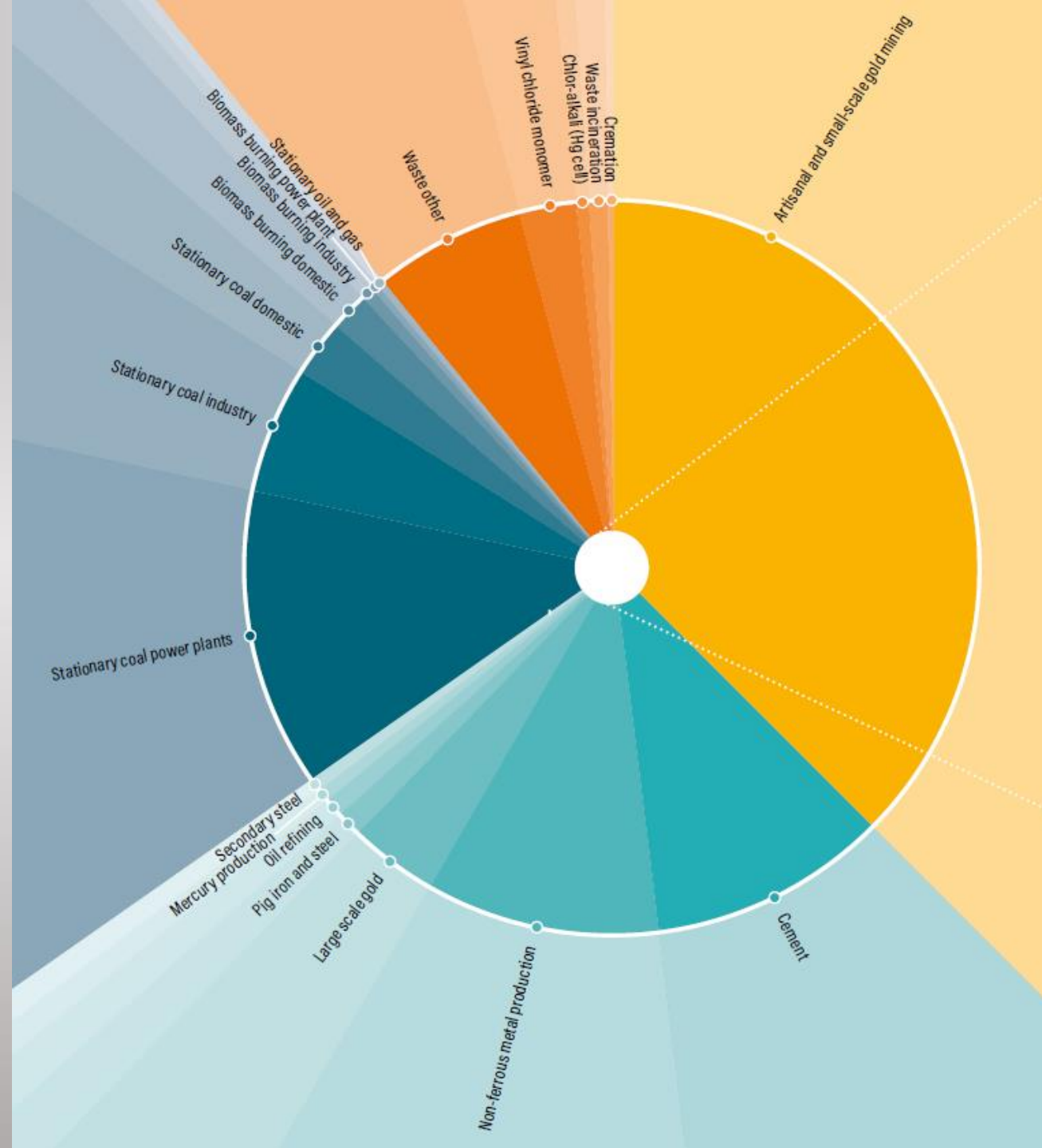
## 1.1.2 Emissioni in atmosfera

- L'atmosfera rappresenta il principale vettore di redistribuzione del Hg a livello globale
- 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 (combustione carbone, produzione metalli e cemento, raffinerie, incenerimento rifiuti, produzione PVC, ...)
  - ASGM (*Artisanal Small-Scale Gold Mining*)
- Maggiori emissioni in Asia, Sud-America, Africa Sub-sahariana, in calo nell'emisfero boreale

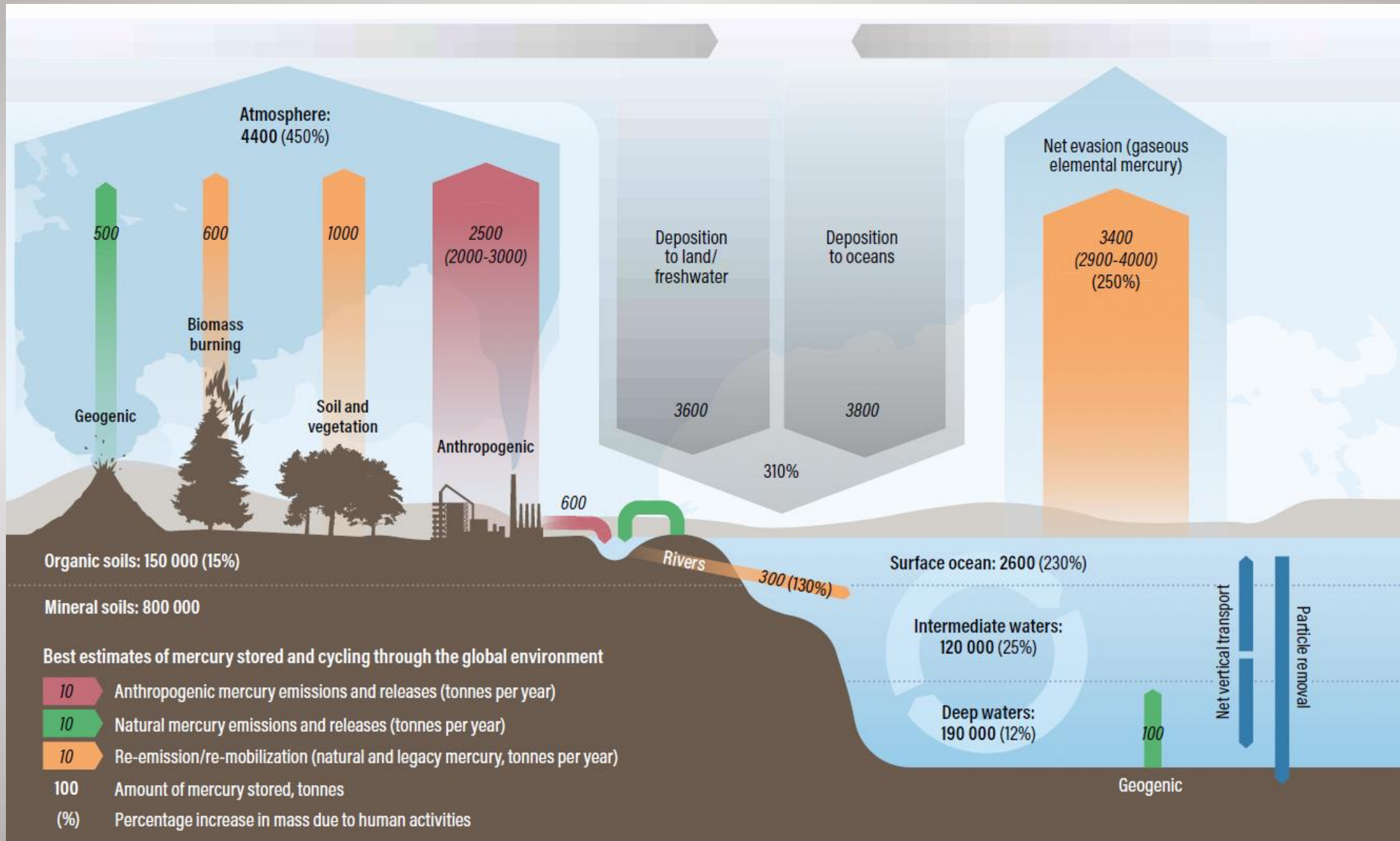
### EMISSIONI IN ATMOSFERA Hg



Driscoll et al., 2013



Emissioni Hg



## 1.2 Il mercurio in atmosfera

- 3 diverse forme:  $\text{Hg}^0$  (GEM, ~95% del totale),  $\text{Hg}^{2+}$  (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<sup>-3</sup> (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

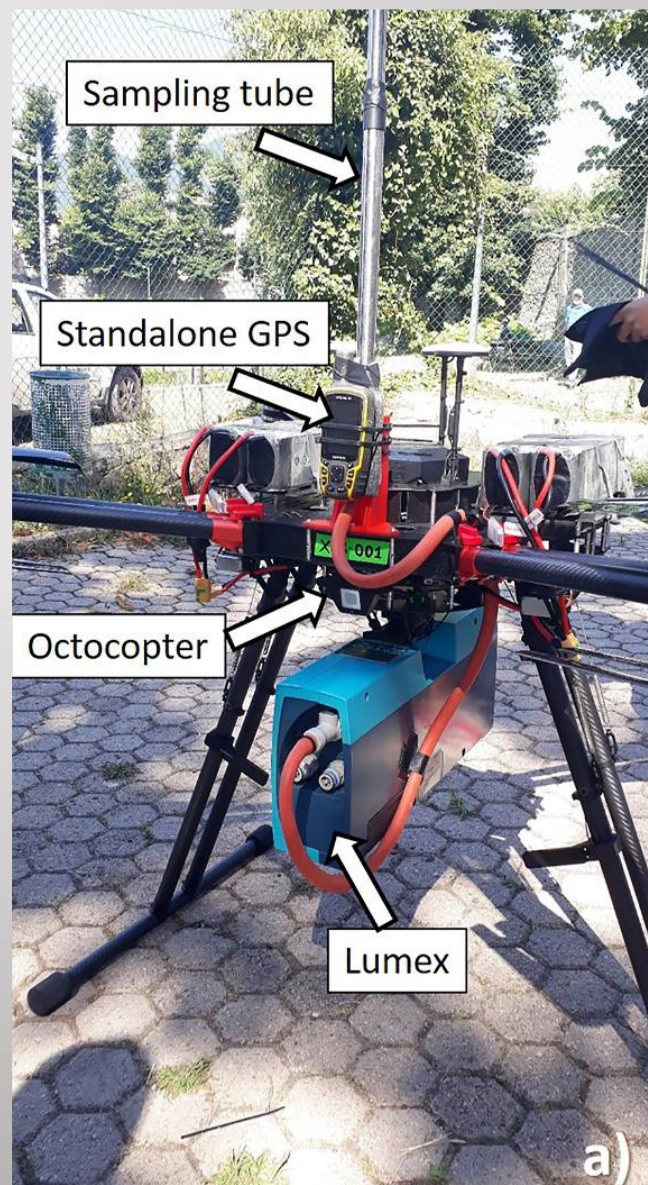
- Aspirazione attiva del campione di aria
- Varie tecniche (es. AAS, CV-AFS)



Tekran 2537X



Ren et al., 2020



Lumex RA915



Cabassi et al., 2022

## 1.2.1 Monitoraggio concentrazioni atmosferiche GEM

### Campionatori attivi

#### Vantaggi

- 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;

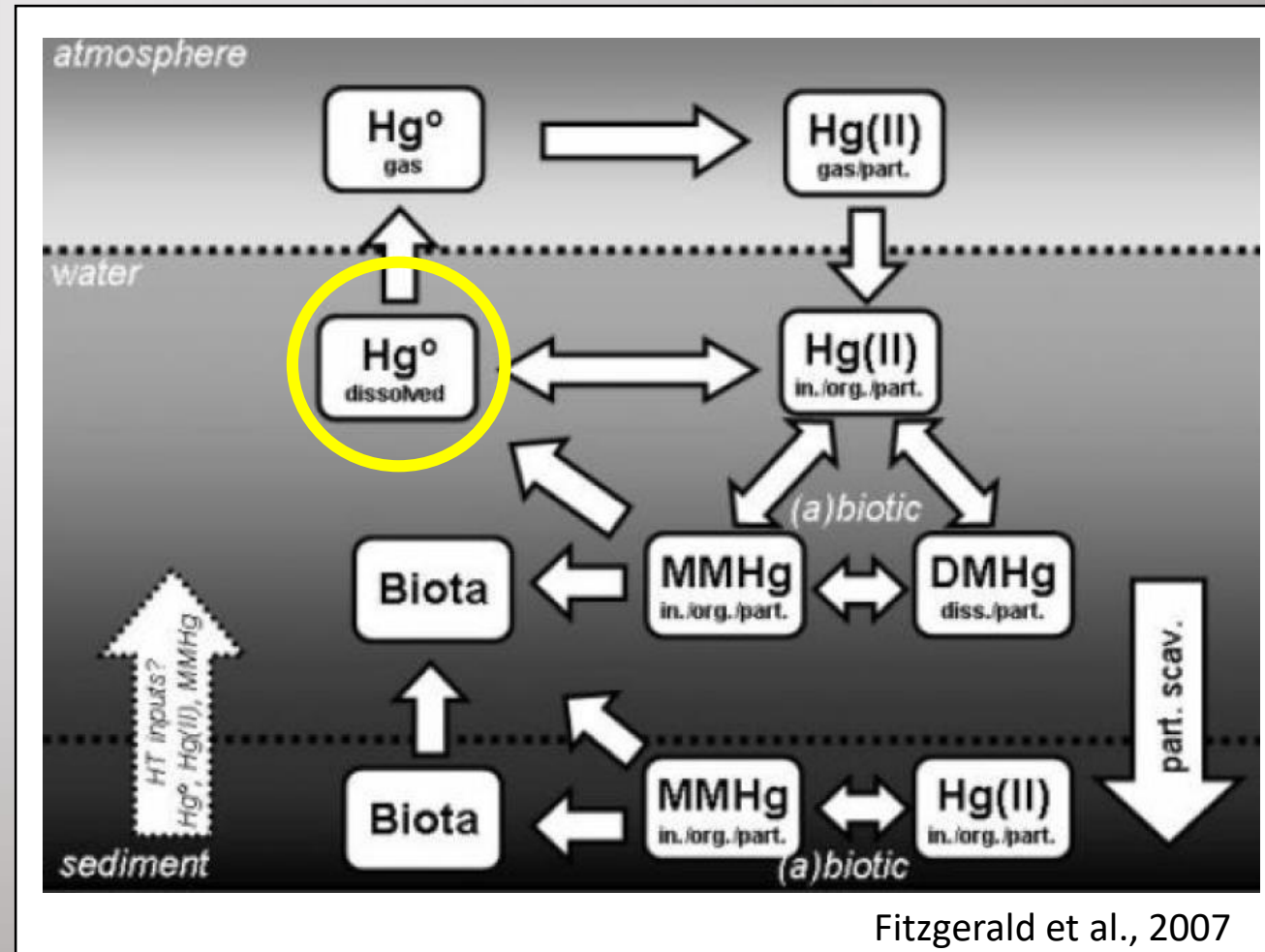
#### Svantaggi

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



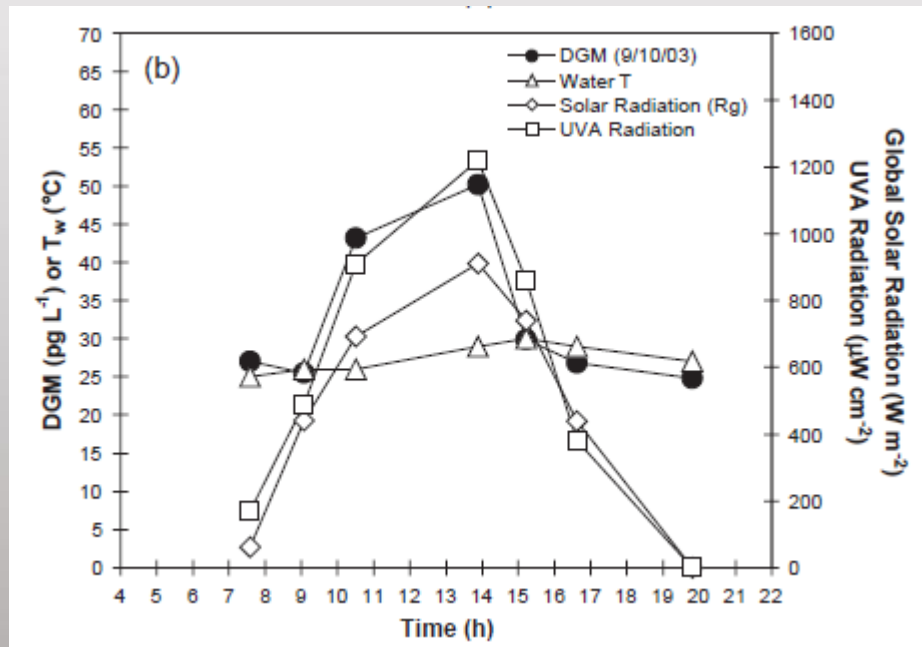
# 1.4 Il mercurio in ambiente marino

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

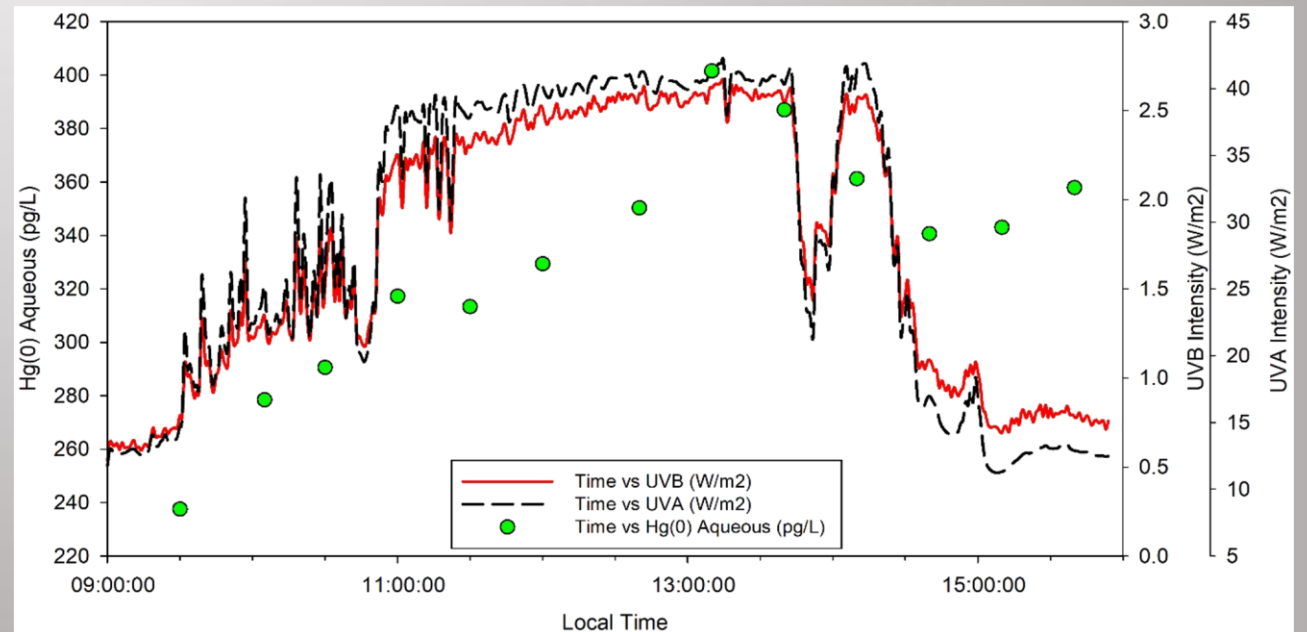


# 1.4.1 Mercurio gassoso disciolto (DGM)

- Esigua percentuale totale disciolto, 90-100%  $\text{Hg}^0$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  solo in zone profonde (Horvat et al., 2003).
- $\text{Hg}^0$  effettivamente disciolto solo una frazione del totale (~30%)
- [DGM] superficiale deriva dal bilancio riduzione-ossidazione
- Produzione da riduzione  $\text{Hg}^{2+}$ :
  - Fotochimica (irraggiamento, UV, abbondanza e struttura DOM, SPM)
  - Biotica (detossificazione, *dark reduction*, rilascio composti riducenti)



Dill et al., 2006



O'Driscoll et al., 2019

## 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

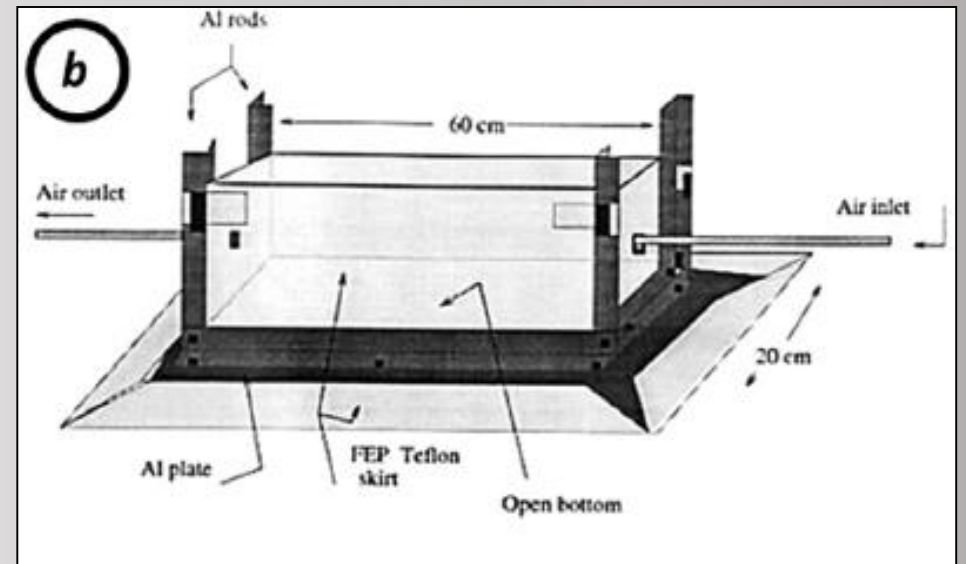
$$SR = [DGM] \frac{H}{[GEM]} > 1$$

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)

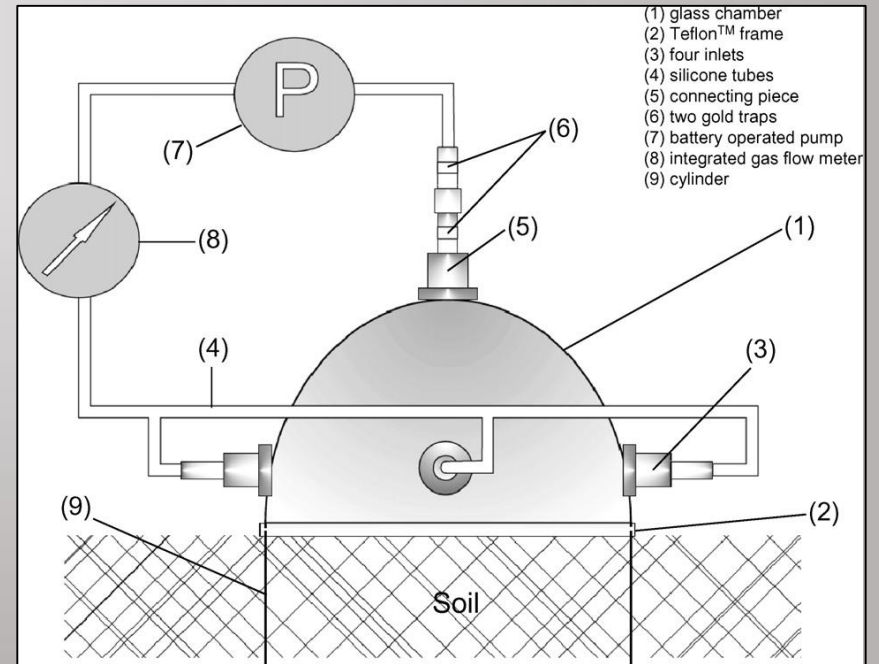
- Influenzati da:
  - *[Hg] nell'acqua superficiale e nell'aria*
  - *Radiazione incidente, temperatura, salinità*
  - *Presenza di particolato e DOM*
  - Eventuali contributi di Hg dalle zone profonde (rilascio dai sedimenti, *upwelling*)
  - Turbolenza (vento, correnti, onde, maree, ...)
- Stima attraverso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

# Camere di flusso

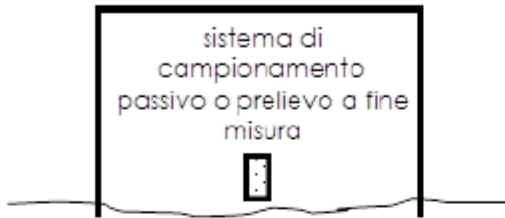
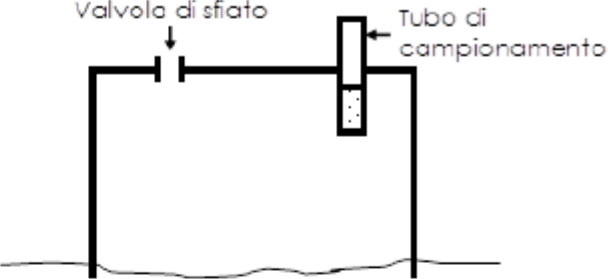
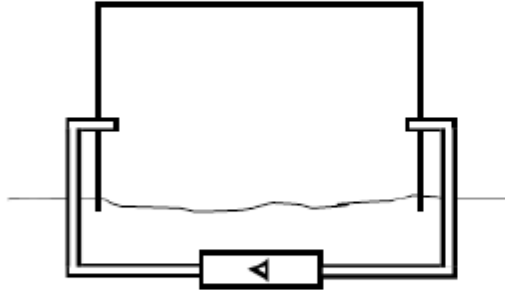
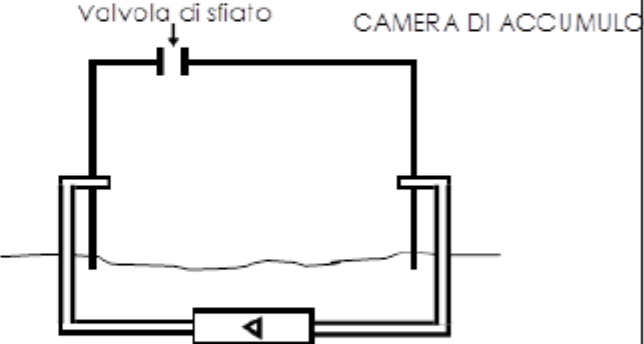
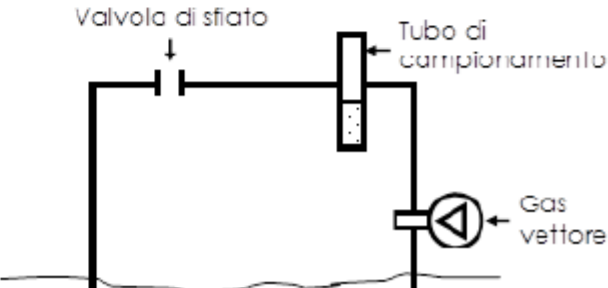
- Principio: flussi legati alla variazione delle concentrazioni di Hg all'interno di uno spazio confinato.
- Parete trasparente (plexiglass, teflon, quarzo, ...)
- Accoppiate ad analizzatori in continuo di Hg gassoso
  - Camere di flusso dinamiche (DFC)
  - Camere di accumulo
- In letteratura diverse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

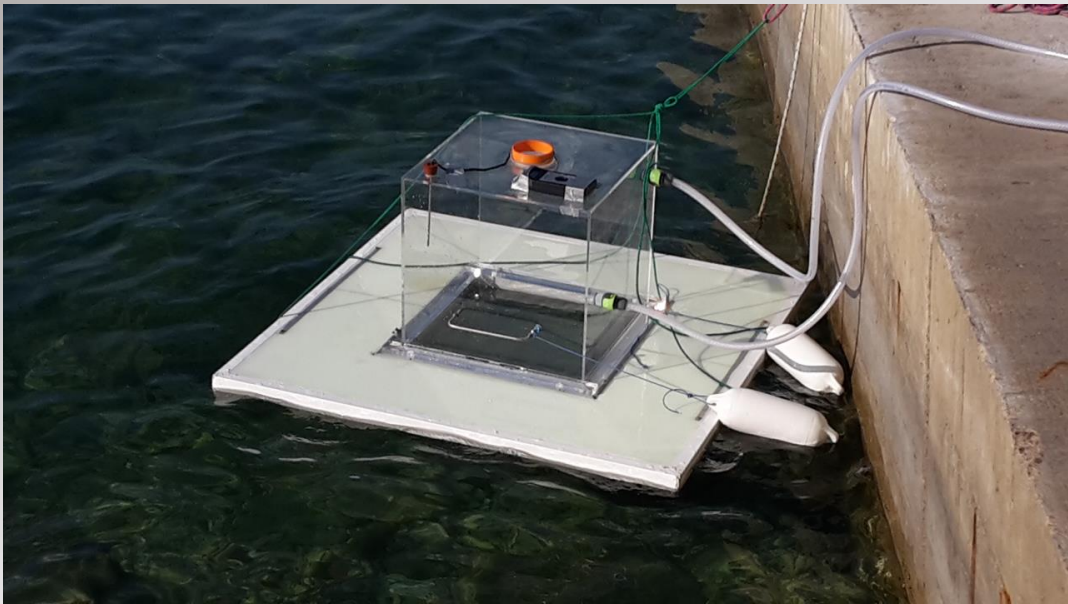


Sizmur et al., 2017

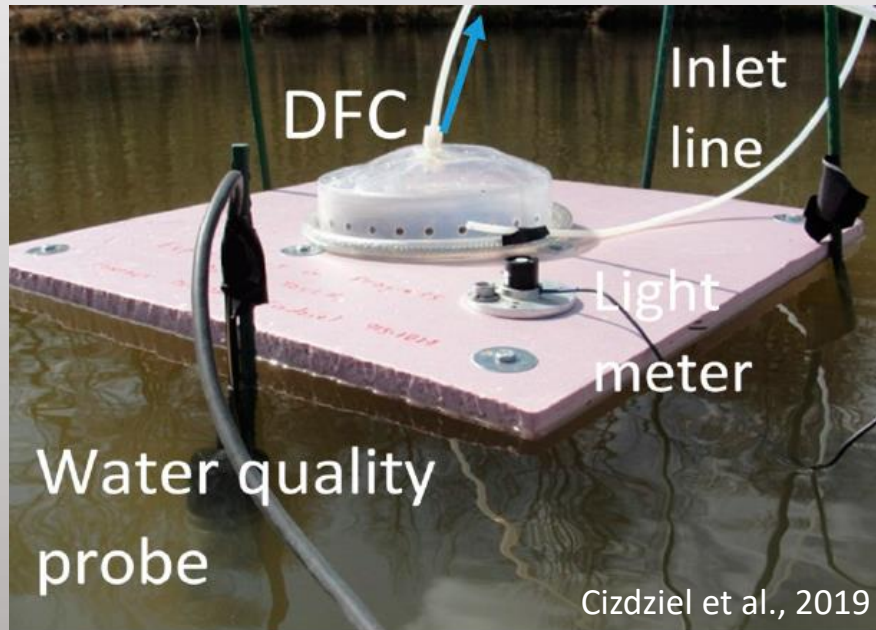


Rinklebe et al., 2009

		CHIUSE	APERTE
NON STAZIONARIE	STATICHE	 <p>sistema di campionamento passivo o prelievo a fine misura</p>	 <p>Valvola di sfiato Tubo di campionamento</p>
	DINAMICHE	 <p>Ricircolo aria prelevata per analisi in linea</p>	 <p>Valvola di sfiato CAMERA DI ACCUMULO</p> <p>Ricircolo aria prelevata per analisi in linea</p>
STAZIONARIE	DINAMICHE		 <p>Valvola di sfiato Tubo di campionamento Gas vettore</p>



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

### 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



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://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 <sup>a</sup>, Alessandro Acquavita <sup>b</sup>, Elisa Petranich <sup>a</sup>, Stefano Covelli <sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Via Weiss 2, 34128 Trieste, Italy

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

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





## 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 (Lumex RA 915M)
- Tempo misura: 10 min

$$F = \frac{V}{A} * \frac{dC}{dt} * 3600$$

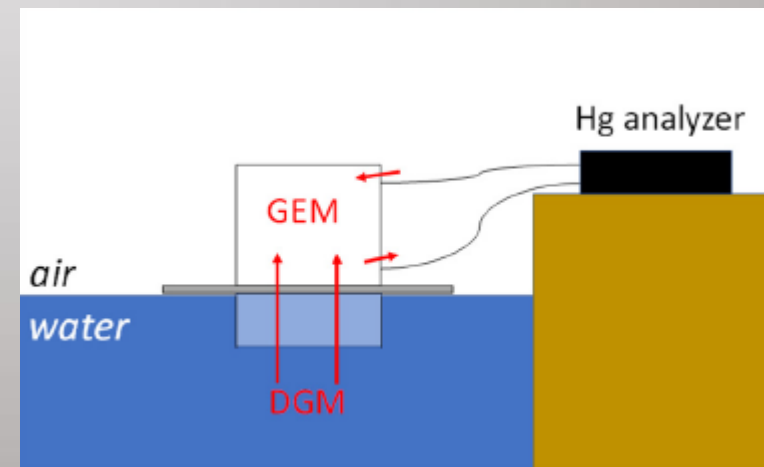
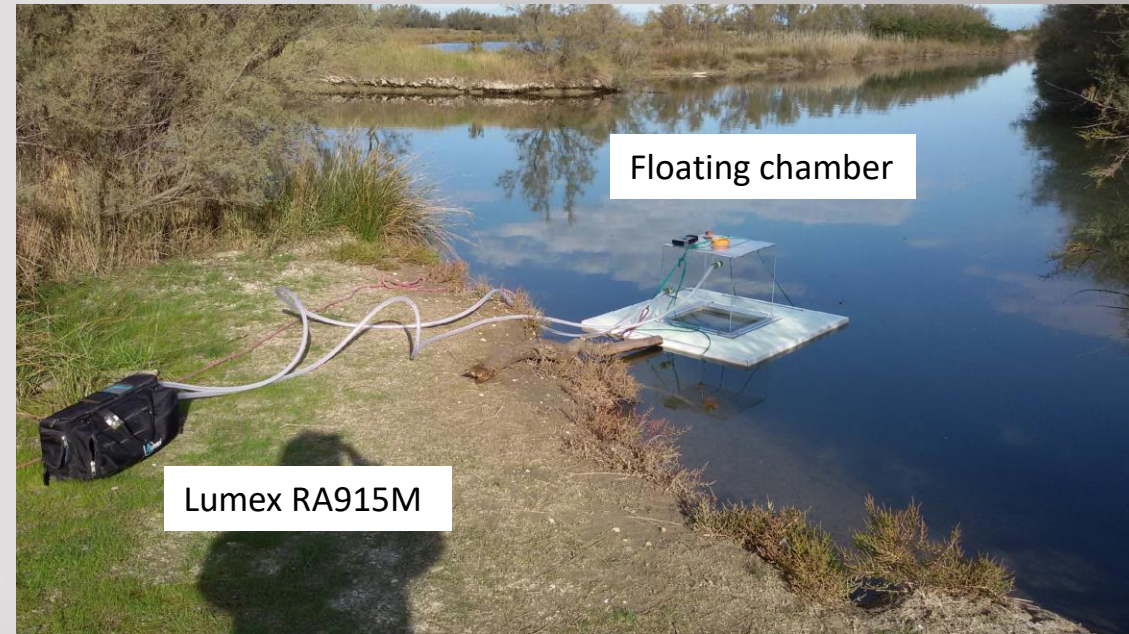
F = flusso GEM (ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

V = volume della camera (m<sup>3</sup>)

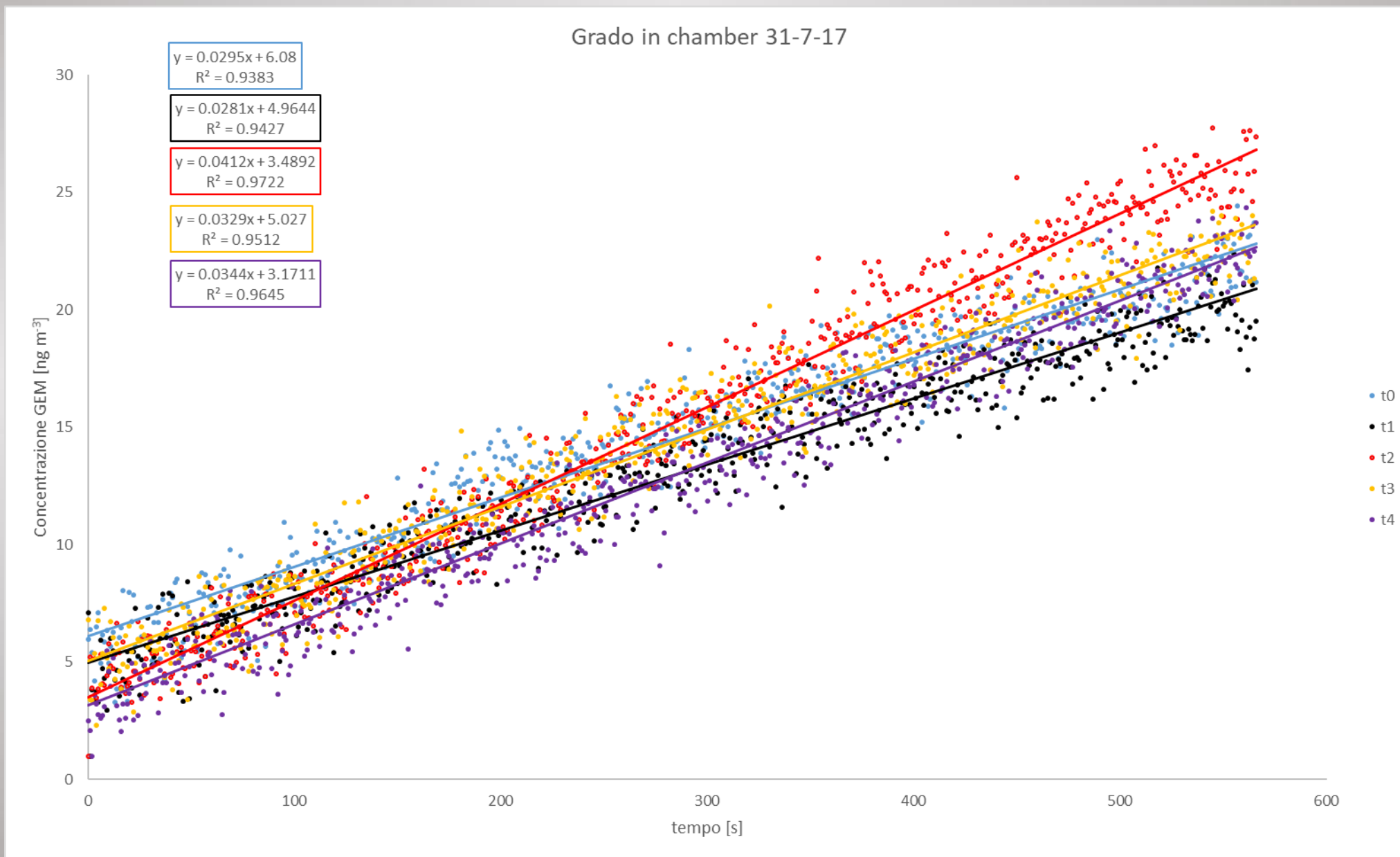
A = area di base della camera (m<sup>2</sup>)

dC/dt = aumento della concentrazione di GEM nella camera (ng m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)

3600 = fattore di conversione



# Concentrazioni di GEM all'interno della camera



## 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, O<sub>2</sub> disciolto
- Hg totale disciolto: CV-AFS (a)
- GEM atmosferico: ZAAS-HFM (b)

(a)



Analytik Jena Mercur

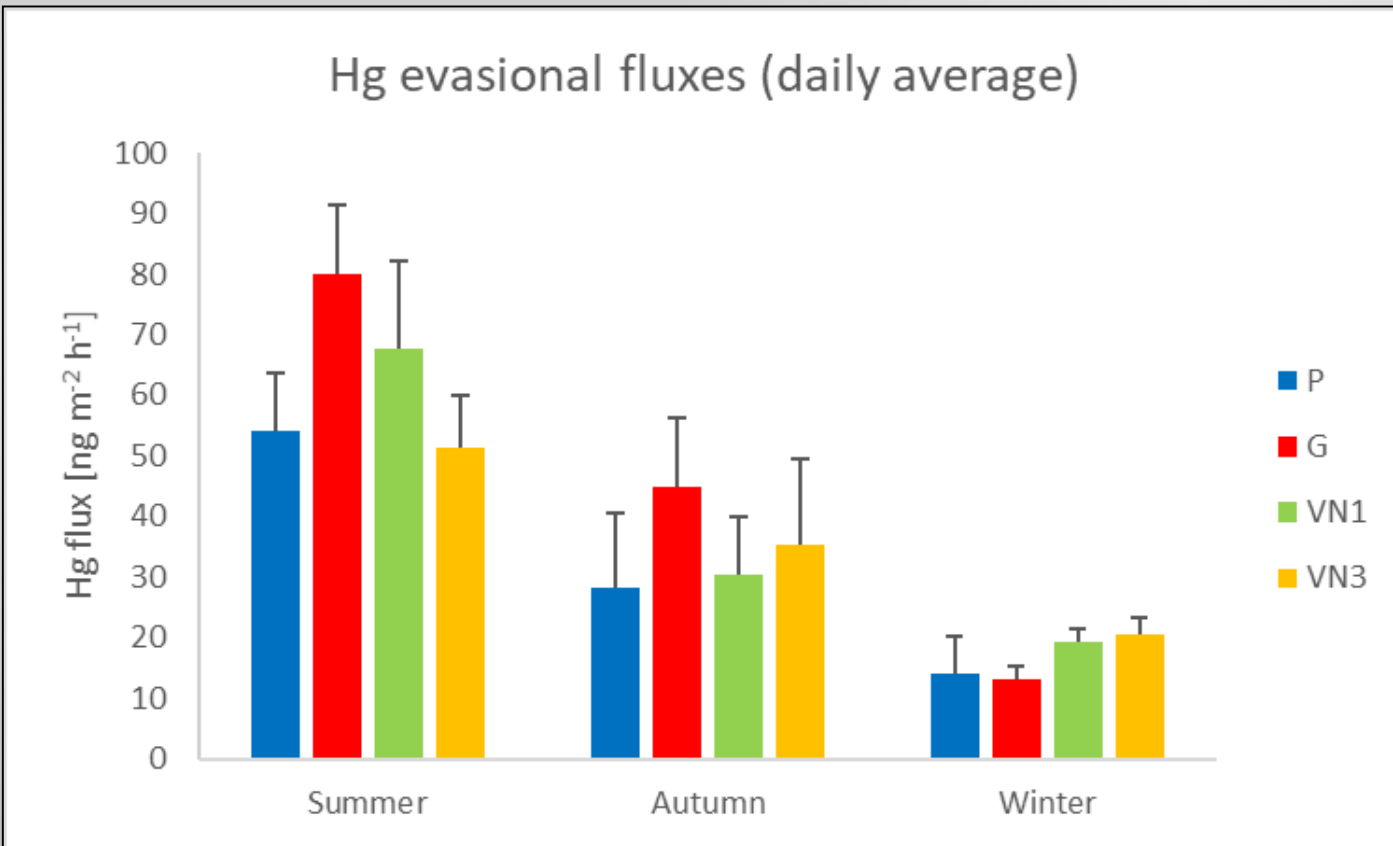
(b)



Lumex RA915M

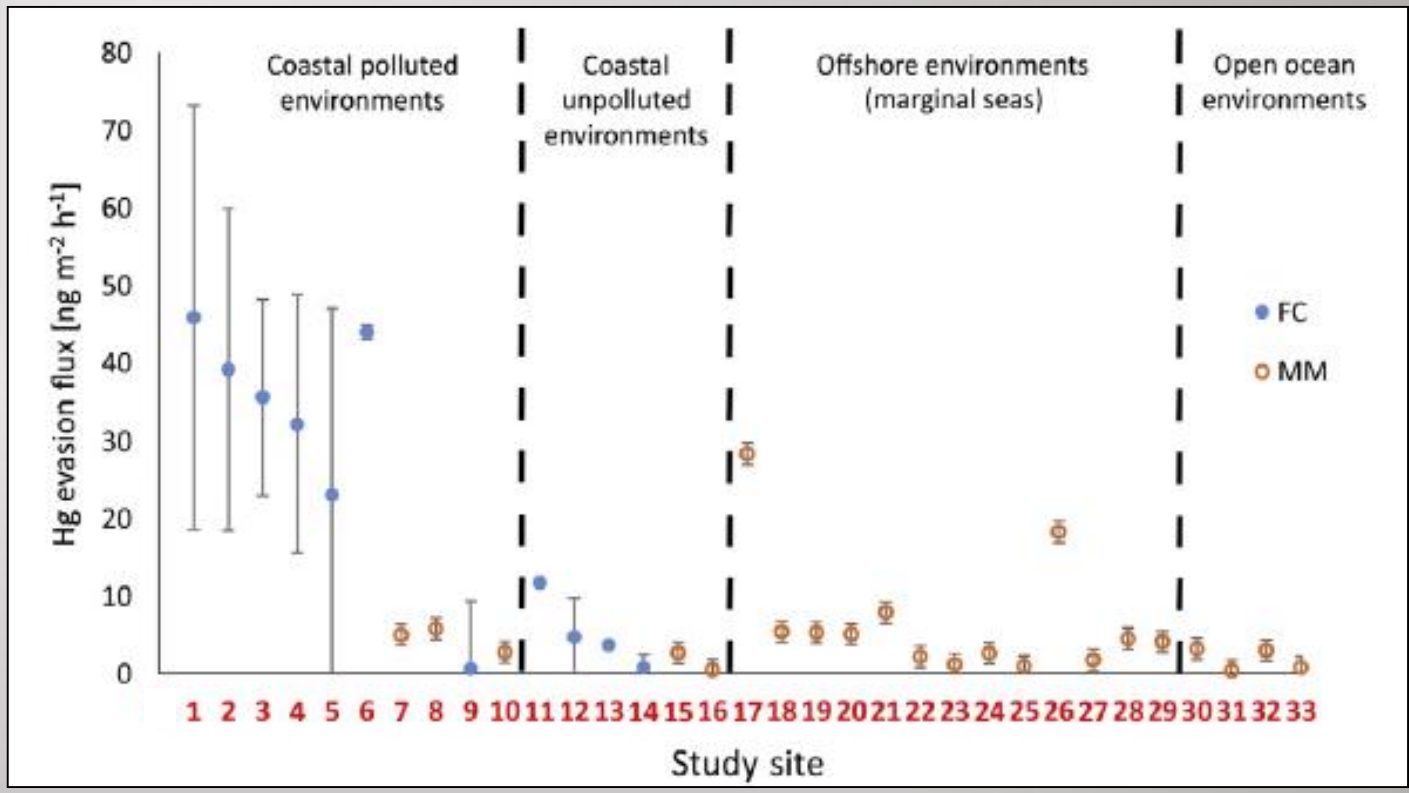
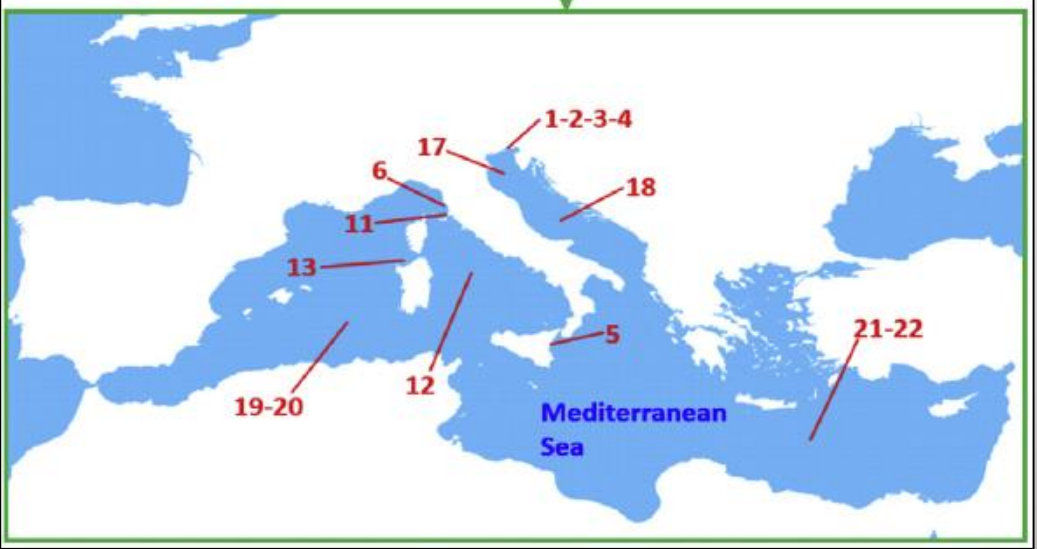
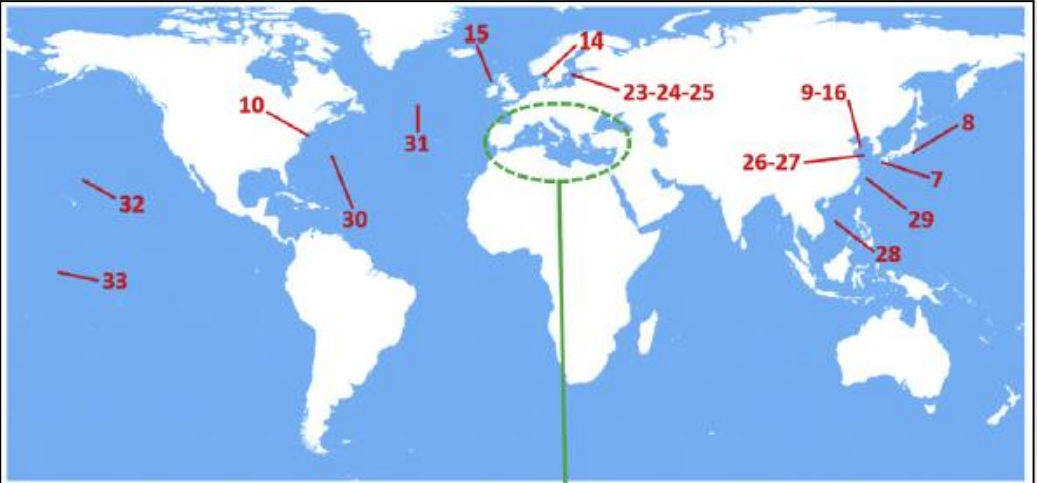
# 5. Risultati e discussione

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

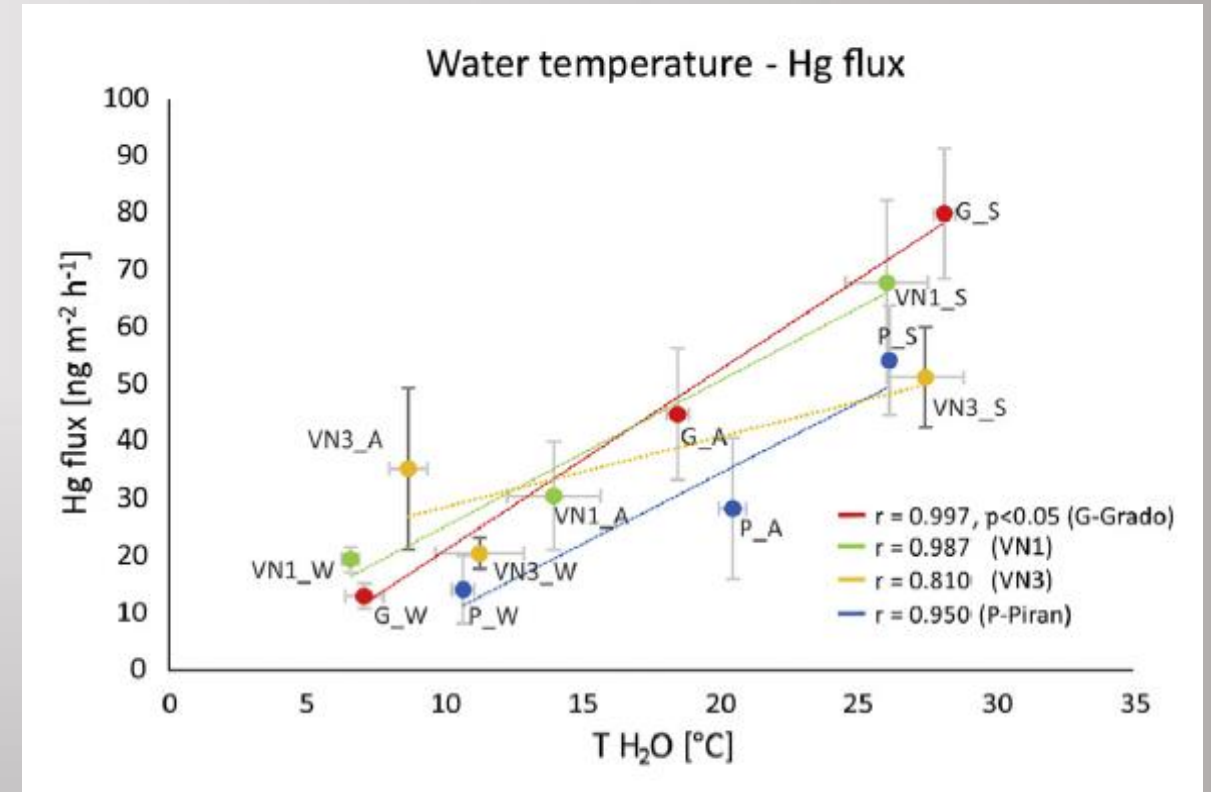
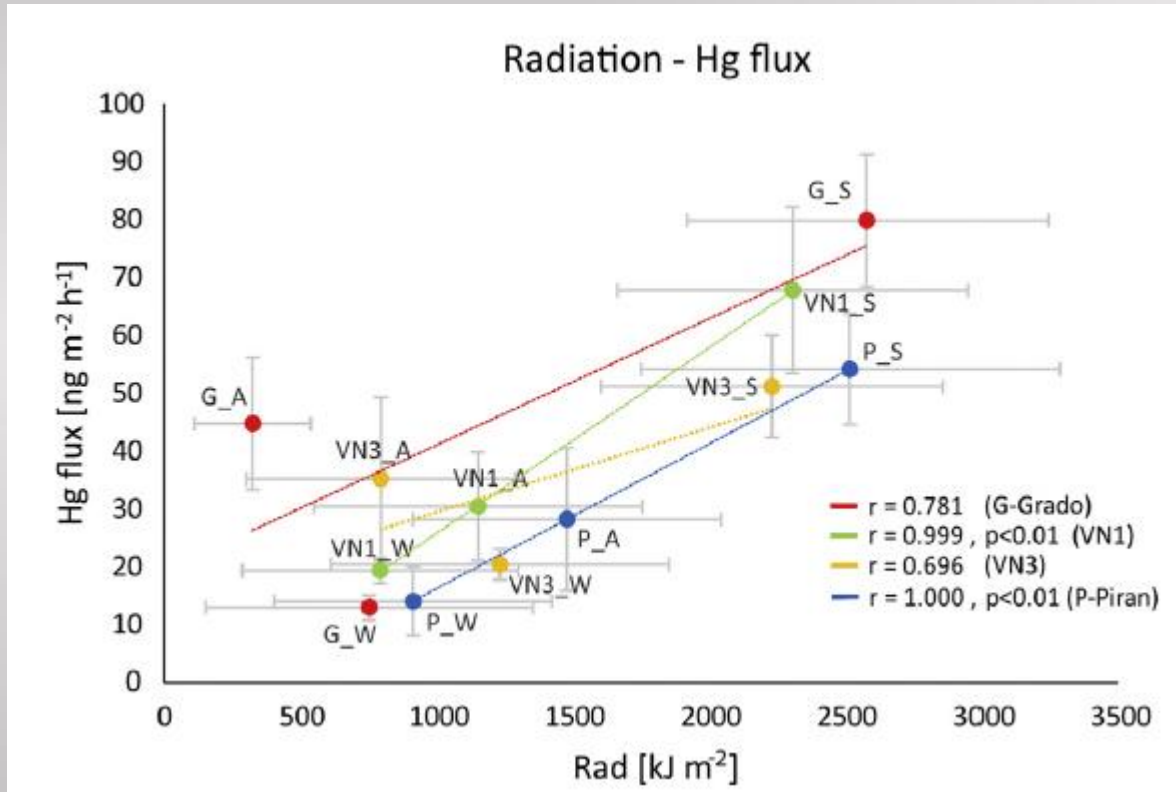


- Evidente variazione stagionale:
  - Effetti della radiazione
  - Solubilità del DGM
  - Attività microbica
- 13,0 – 79,9 ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>
- Valori elevati:
  - Ambiente costiero
  - Contaminazione

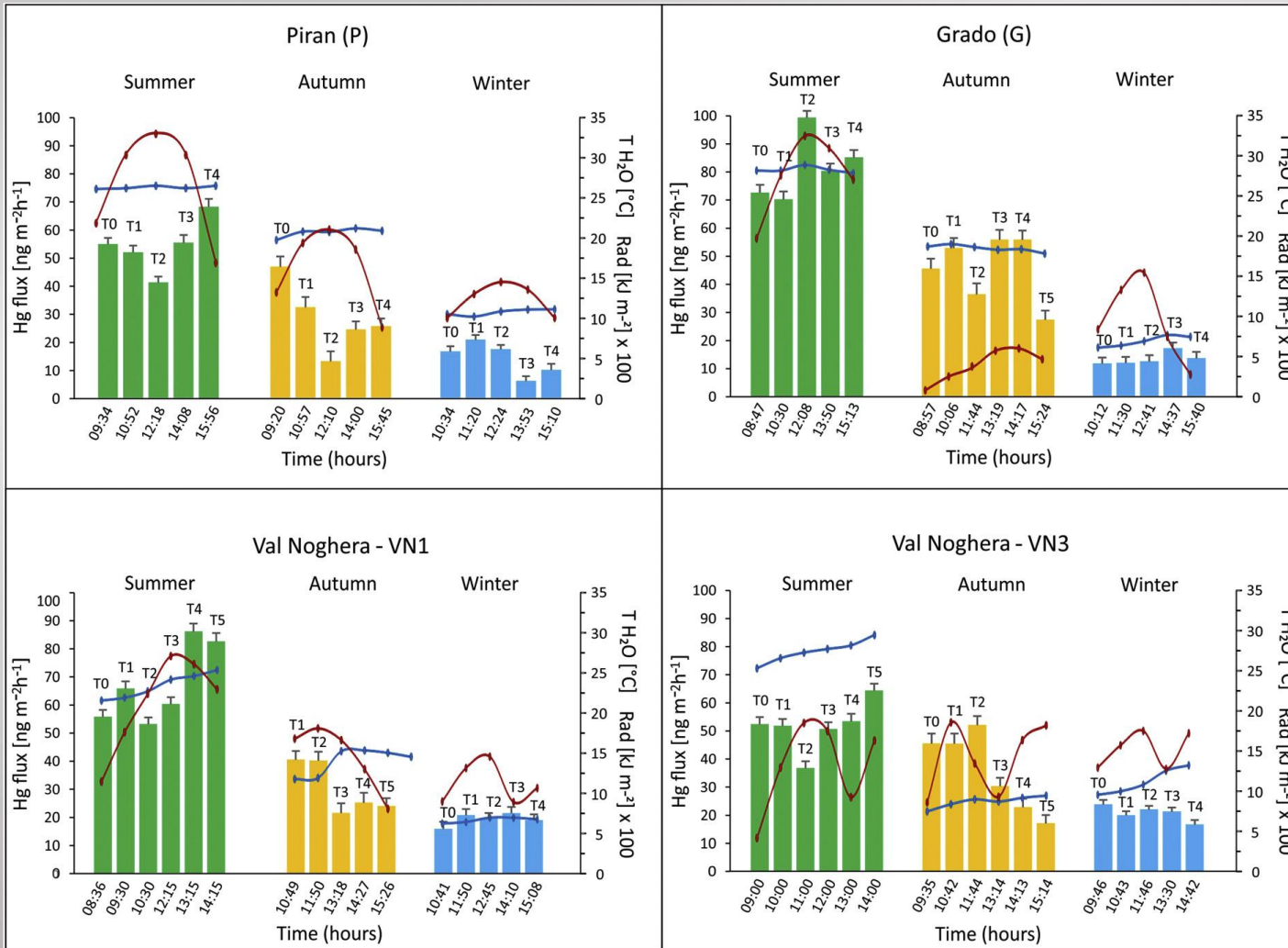




## 5.1 Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria (stagioni)

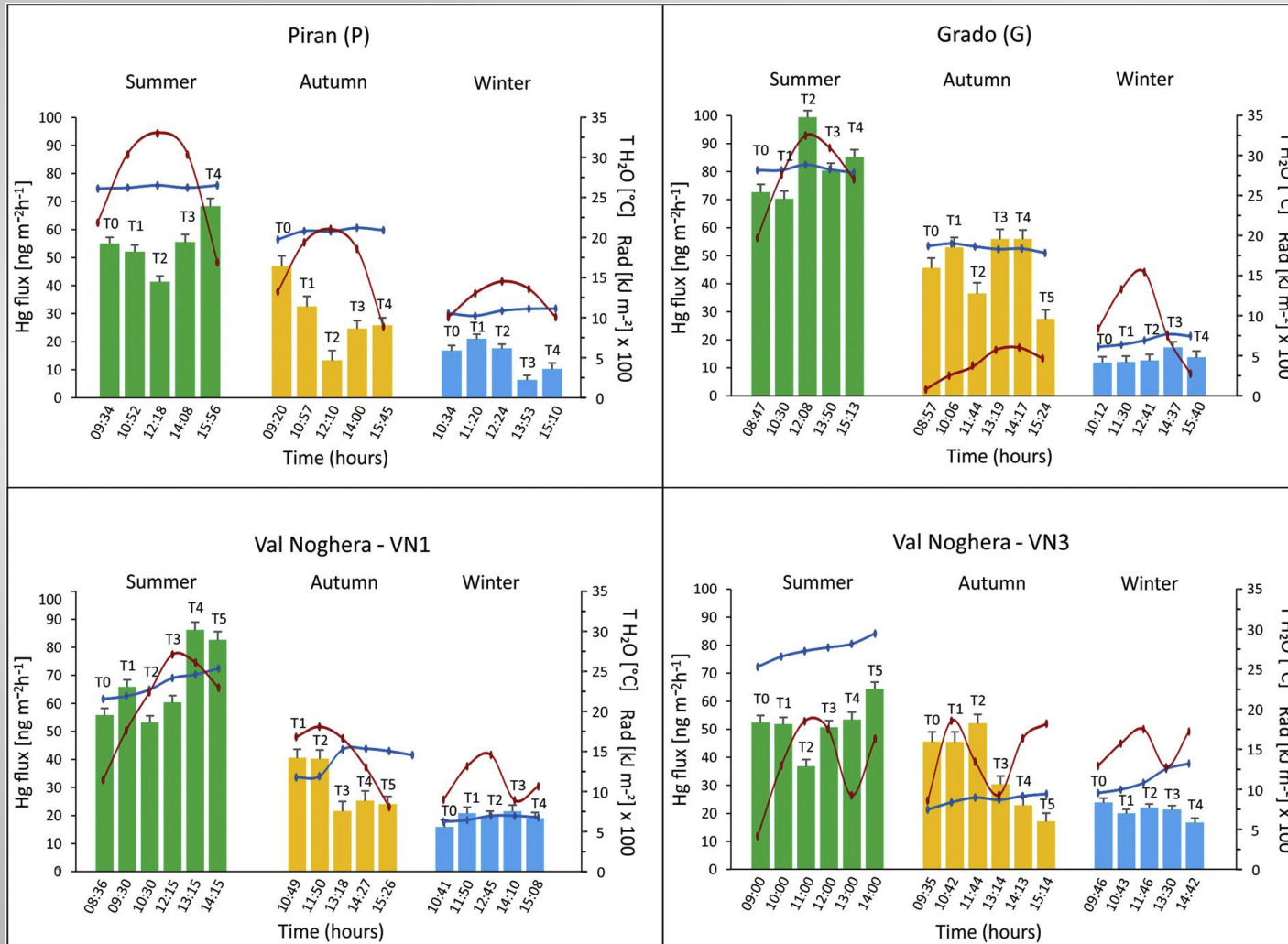


## 5.2 Flussi effusivi istantanei all'interfaccia acqua-aria



- Assenza di un trend diurno comune
- Assenza *tracking* di radiazione incidente e temperatura dell'acqua
- Non correlati con concentrazione di Hg totale disciolto
- Elevata sito-specificità del fenomeno

## 5.2 Flussi effusivi istantanei all'interfaccia acqua-aria



### • Osservazioni:

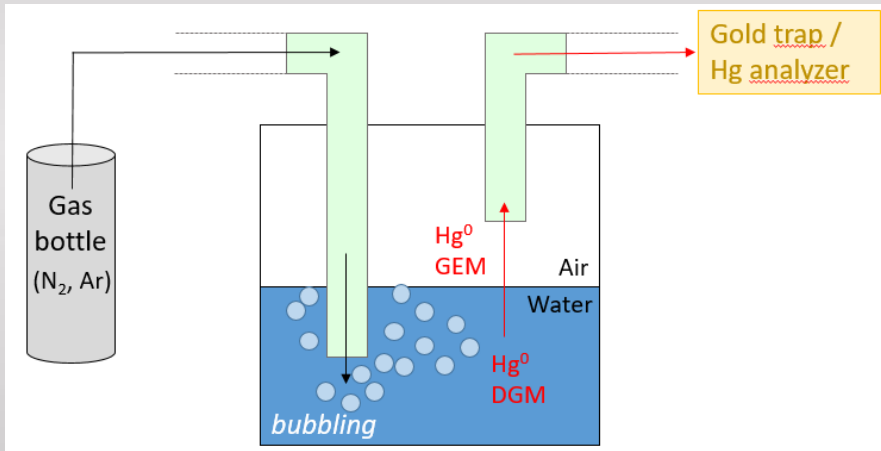
1. Rapido esaurimento estivo pool DGM (P, VN1, VN3)
2. Effetto rimescolamento dato da turbolenza atmosferica (P)
3. Effetto flusso tidale (G)
4. Effetto torbidità dell'acqua (VN1 e VN3 estivo e autunnale)
5. Apporti Hg da rilascio sedimenti (VN1, VN3)

## 6. *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 legata a fattori sito-specifici

# Determinazione DGM

- Campione d'acqua sottoposto a *bubbling* con flusso costante di gas inerte (es. N<sub>2</sub>, Ar) in un sistema chiuso
- GEM «estratto» convogliato ad una trappola in oro o ad un analizzatore di Hg



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

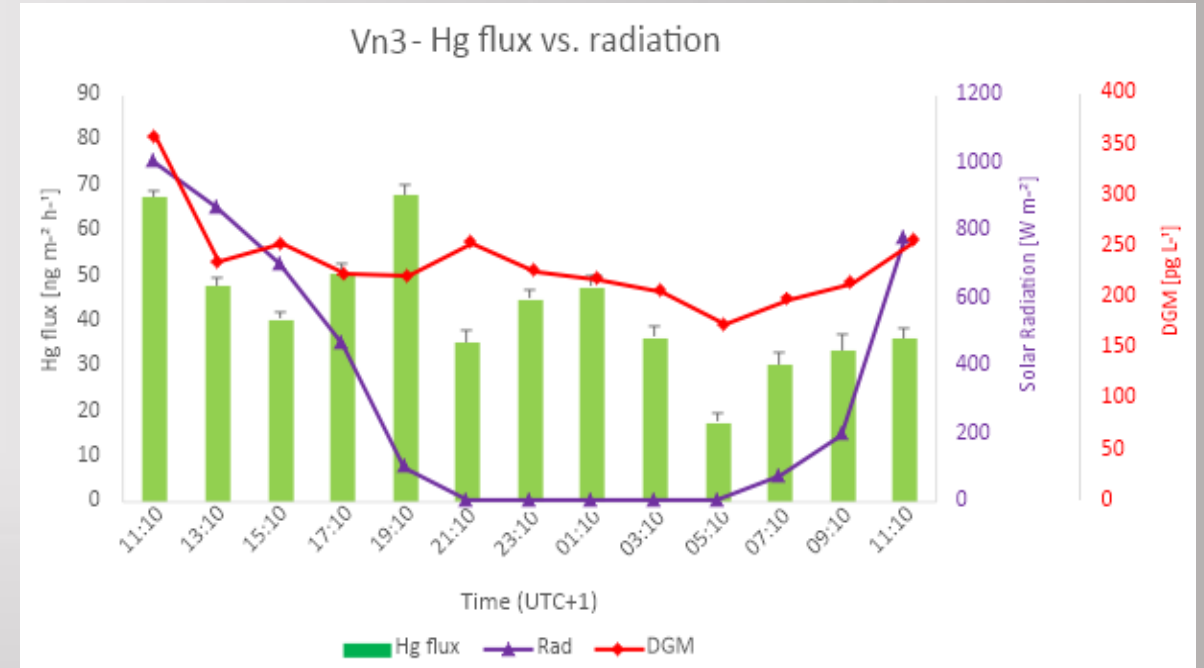
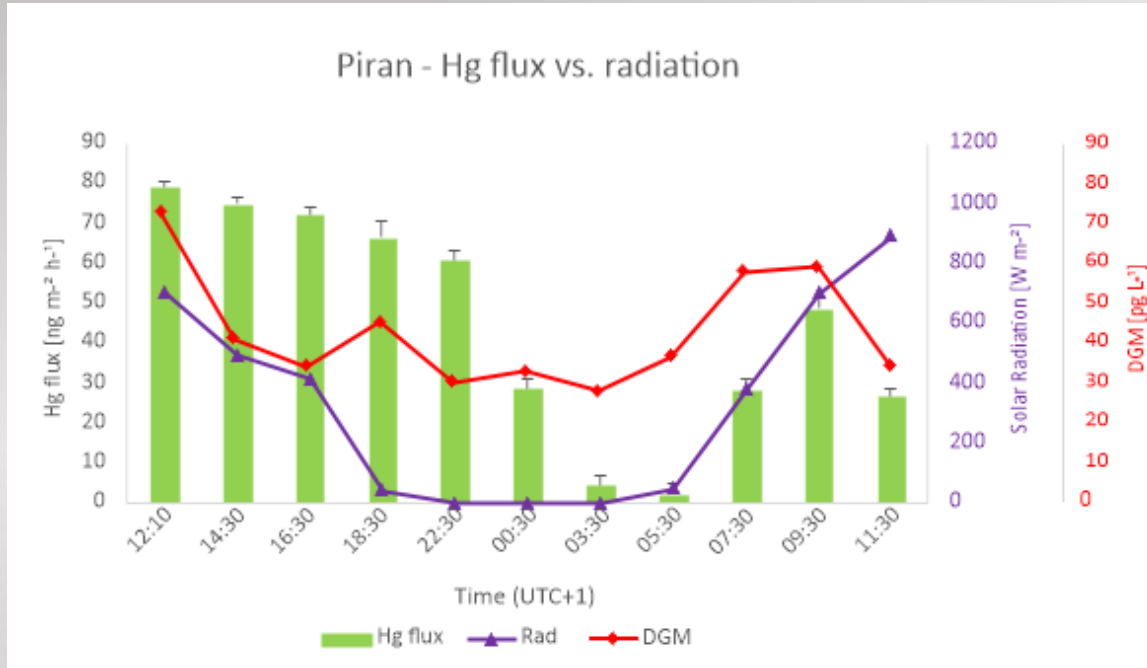
[DGM]=conc. Hg gassoso in acqua

[GEM]<sub>eq</sub>=conc. Hg gassoso nello spazio di testa all'equilibrio

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



# DGM in alcune aree studio

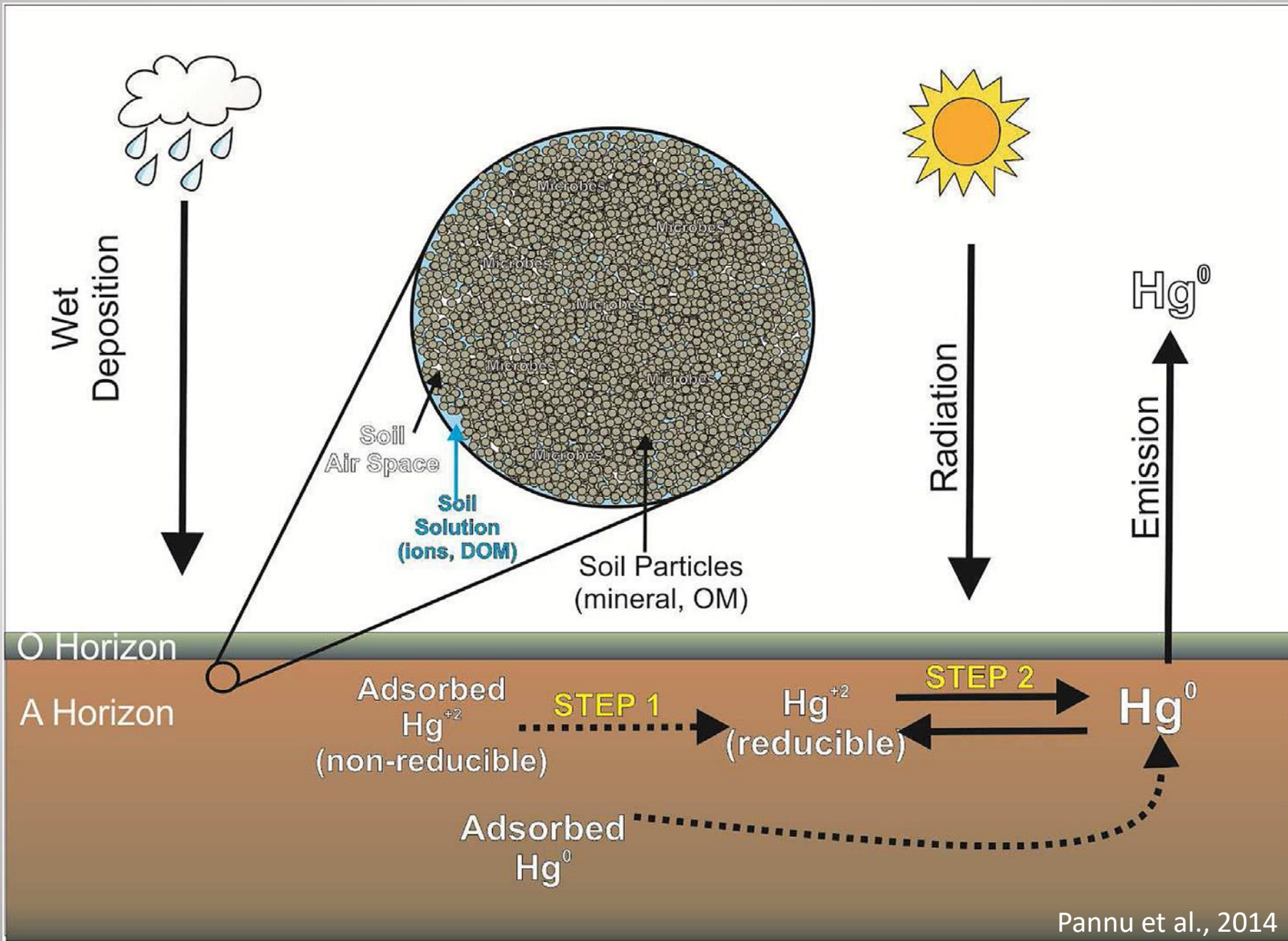


- Buon tracking della radiazione incidente
- Presenza di un *lag-time* tra radiazione e [DGM]
- Conferma DGM esigua percentuale THg disciolto (<5%)
- VN3: DGM elevato anche di notte (riduzione biotica?)

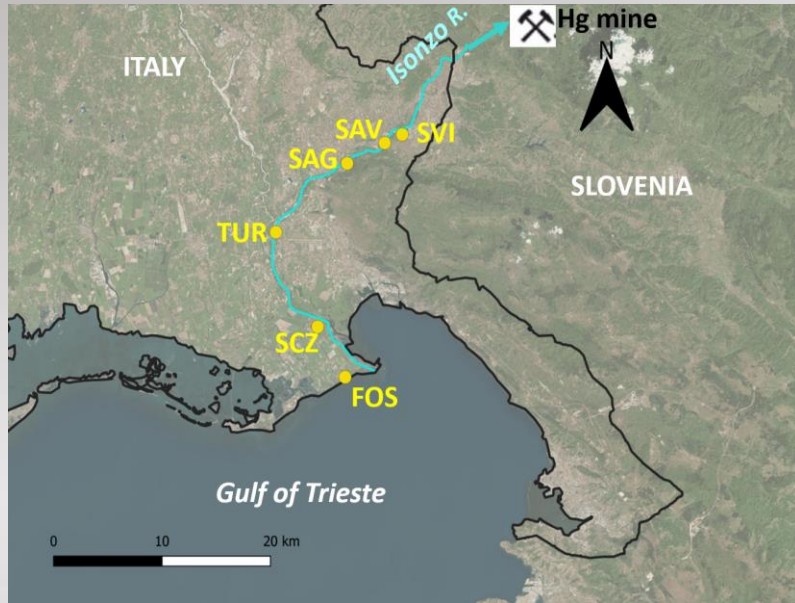
# *Flussi effusivi Hg interfaccia suolo-aria*

- Presente in diverse forme ( $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg-OM}$ , ...) che influenzano la mobilità
- In zone incontaminate, Hg nel suolo deriva dalle deposizioni atmosferiche
- Possibile immobilizzazione nel suolo (complessazione, adsorbimento sulle superfici)
- Fonte secondaria di Hg per l'atmosfera (come  $\text{Hg}^0$ ), in funzione di diversi fattori:
  - Temperatura suolo e aria, radiazione, umidità, Hg atmosferico, materia organica, copertura vegetale, disturbo del suolo, ...



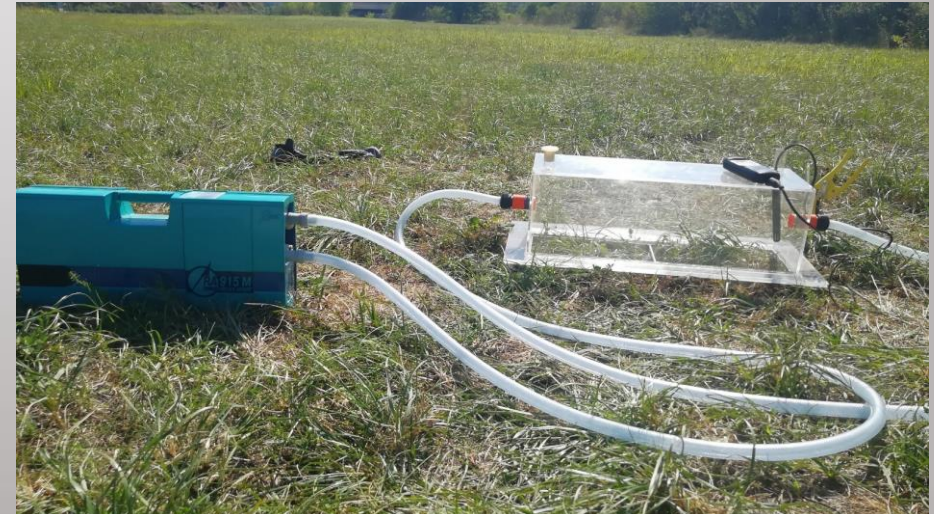


# Flussi Hg suolo-aria pianura isontina

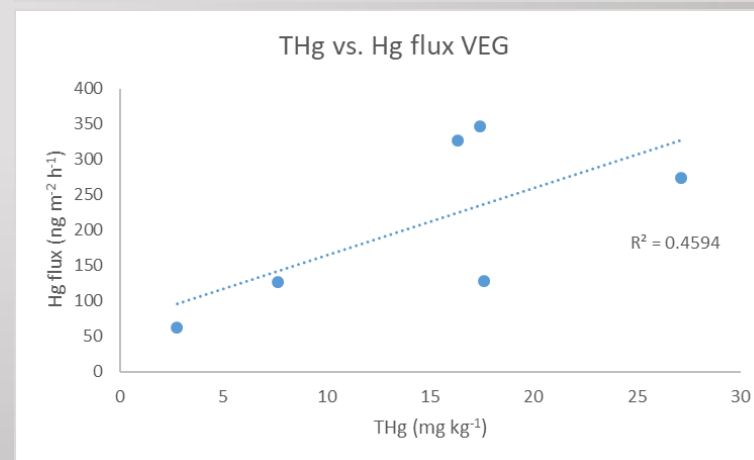
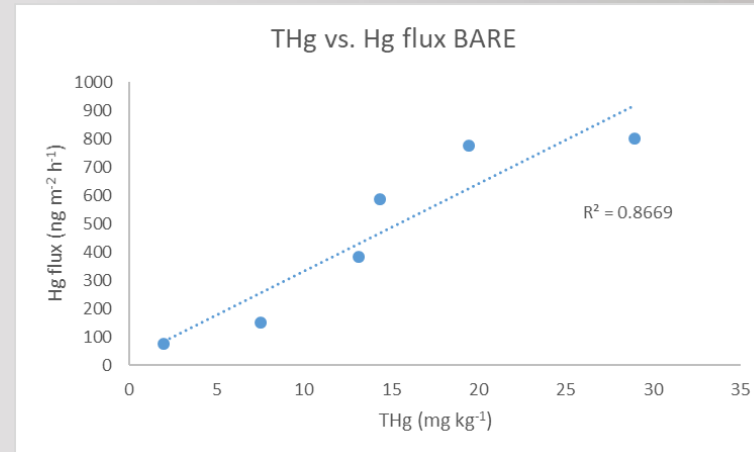
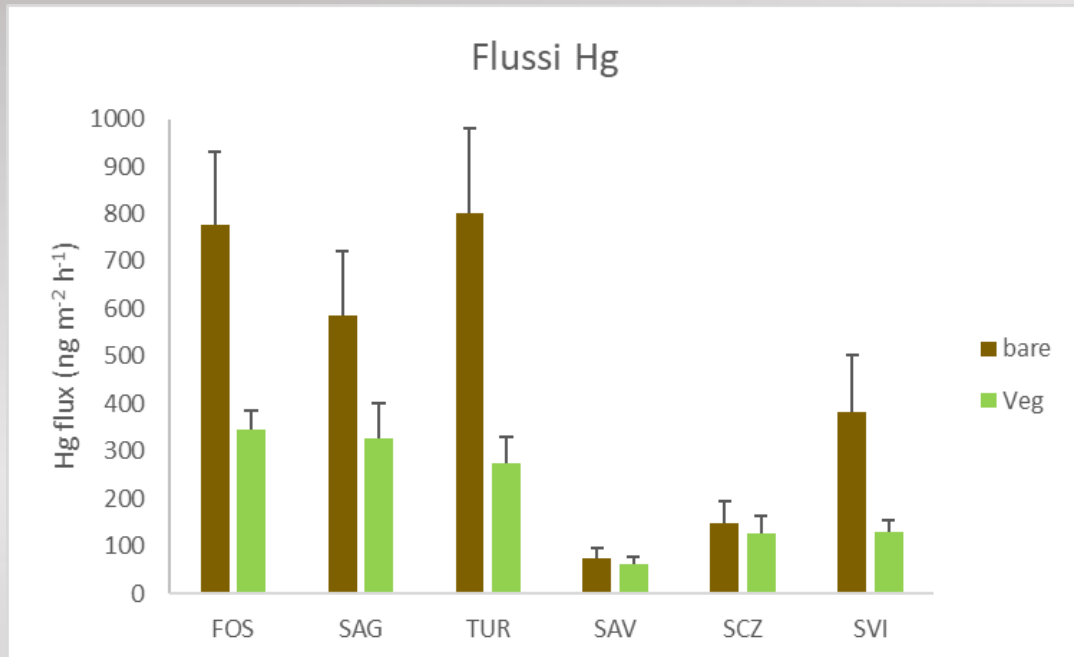


- THg nei suoli  $\sim 2 - 25 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $> 70\%$  come HgS)
- Misure con camera di accumulo
  - su suolo nudo e coperto da vegetazione erbacea
  - lungo il periodo diurno

$$F = \frac{V}{A} * \frac{dC}{dt} * 3600$$

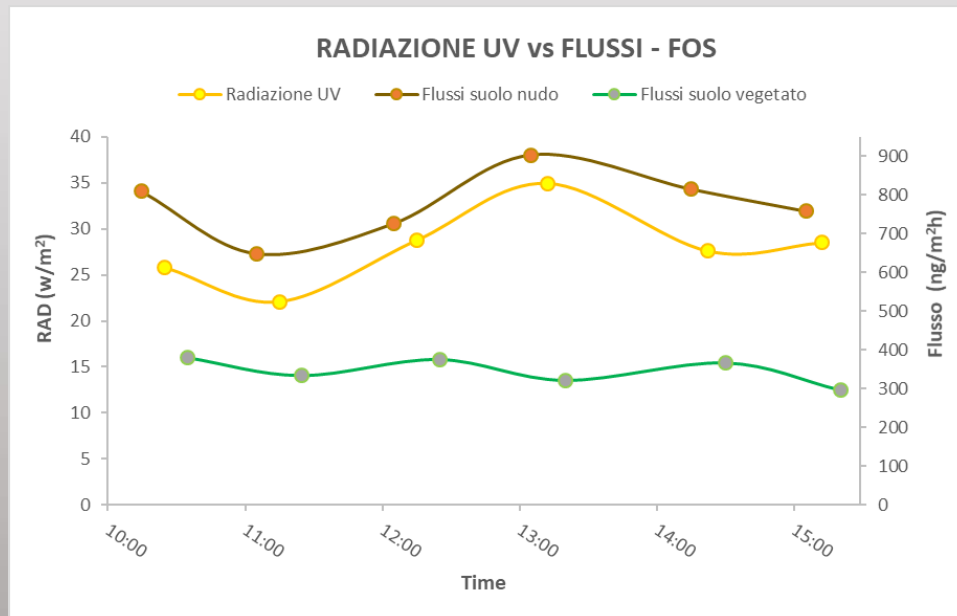
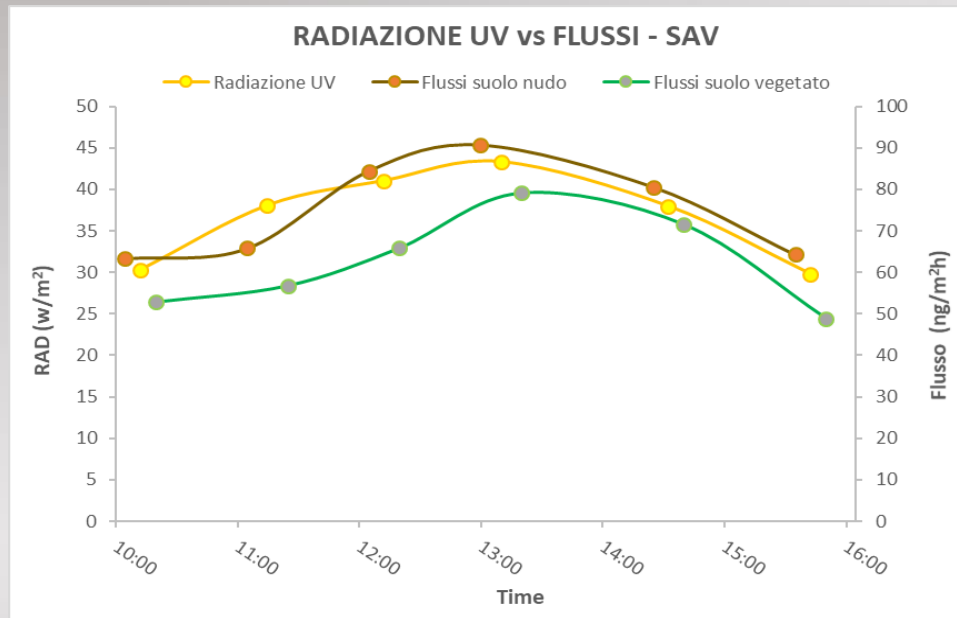


# Flussi Hg suolo-aria pianura isontina



- Stagione estiva: flussi da suolo nudo significativamente più elevati che da suolo vegetato
- Buona correlazione THg-flussi solo per suolo nudo (effetto vegetazione)

# Flussi Hg suolo-aria pianura isontina



- Flussi tracciano radiazione incidente, in particolare in assenza di copertura vegetale
- Effetto evidente anche in presenza di copertura nuvolosa (es. FOS)
- Presenza di vegetazione:
  - minor fotoriduzione in superficie
  - minor riscaldamento del suolo
  - minor evaporazione
  - possibile riassorbimento Hg gassoso emesso

*GRAZIE PER L'ATTENZIONE*

