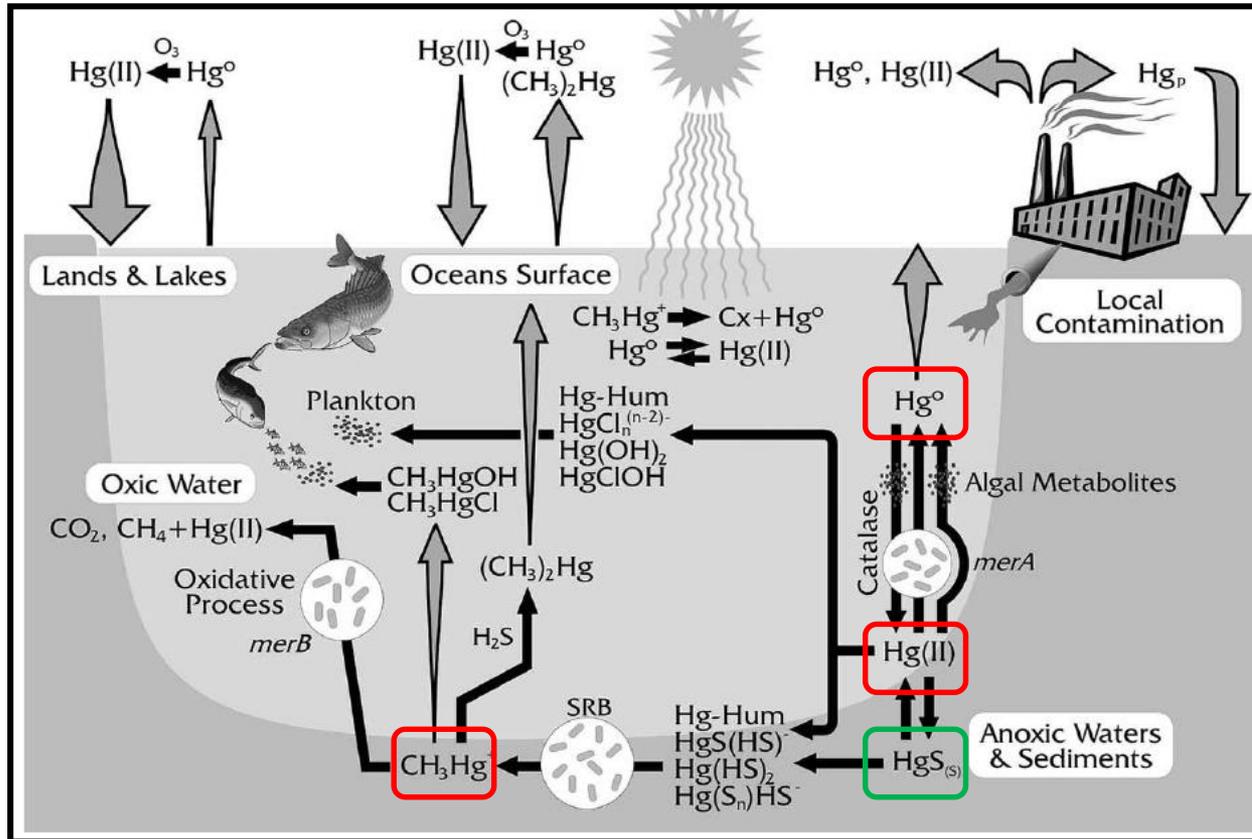


# CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO



Barkay et al. (2003)

- Le principali forme di Hg presenti in ambiente acquatico sono  $\text{Hg}(0)$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  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' $\text{HgS}$  è presente in due forme solide: il cinabro (rosso) e il metacinabro (nero). Entrambi risultano scarsamente solubili.

# Aspetti tossicologici del mercurio (Hg)

- Hg<sup>0</sup>**
- **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
- Hg<sup>2+</sup>**
- **Mercurio ionico (sali disinfettanti, antibatterici, antiparassitari)**
  - Fase liquida, solubile
  - **Reattivo**, biodisponibile
  - Nuoce alla pelle e alla mucosa (reni e fegato), neuropatia
- CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>**
- **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

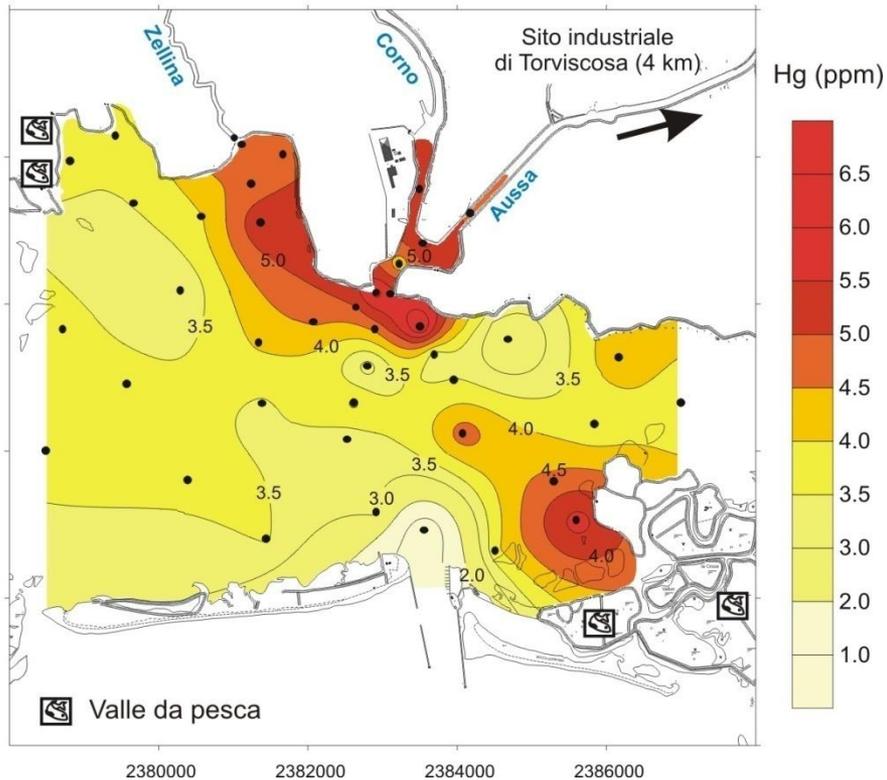
Trieste

Laguna di Marano e Grado

F. Tagliamento

Mar Adriatico

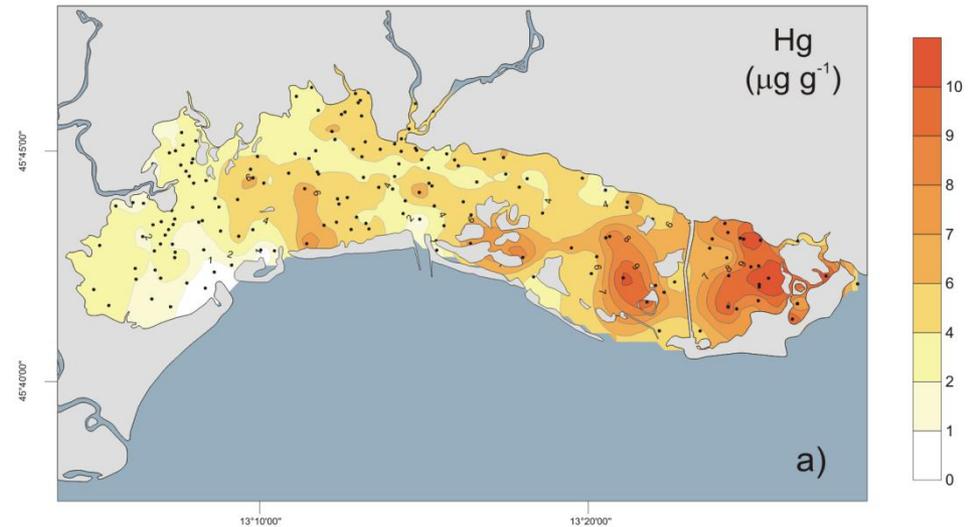
# Hg totale nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano & Grado



## Hg nei sedimenti del Bacino di Buso

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

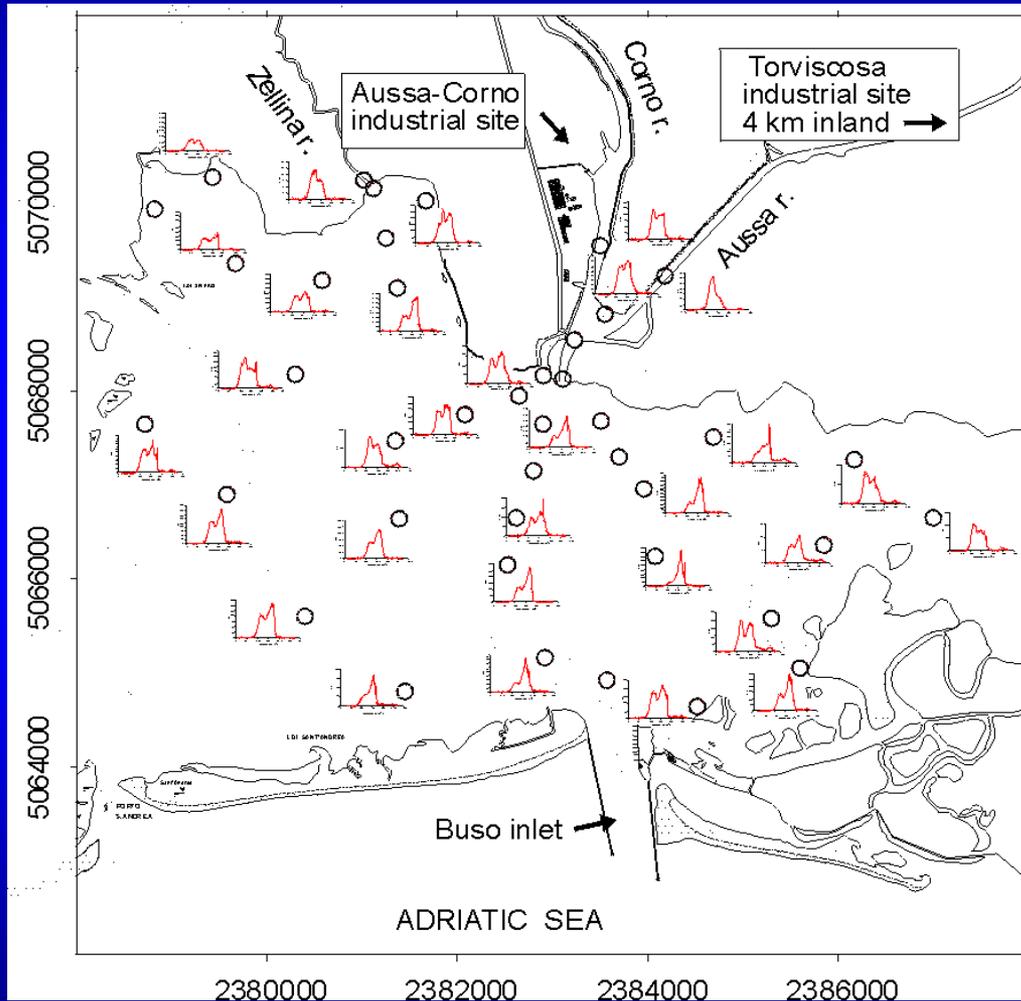
(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



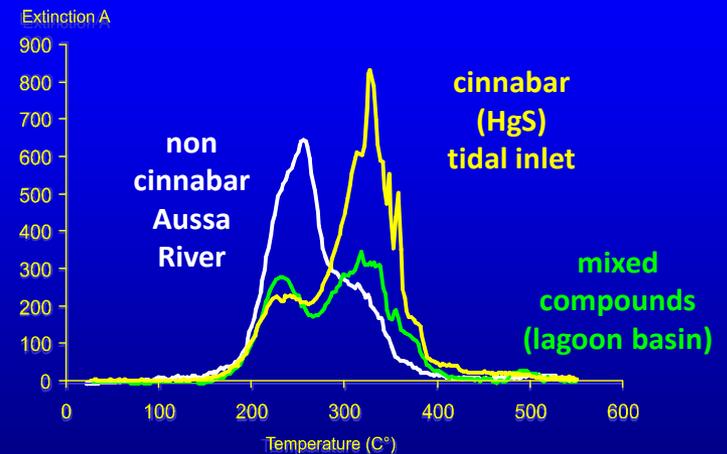
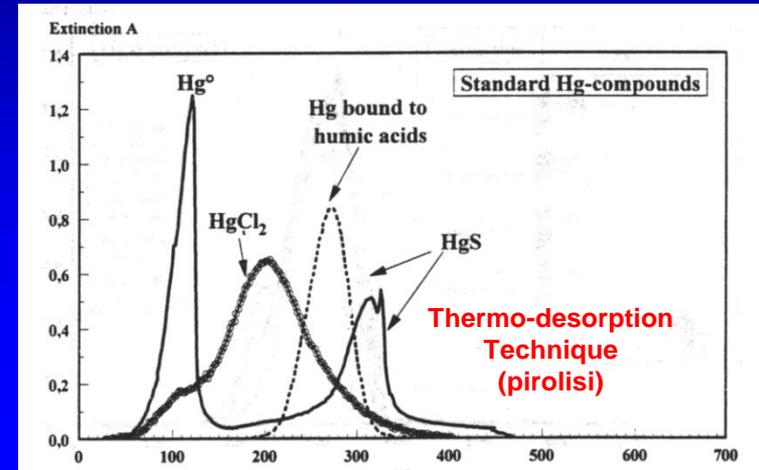
(Acquavita et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)



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

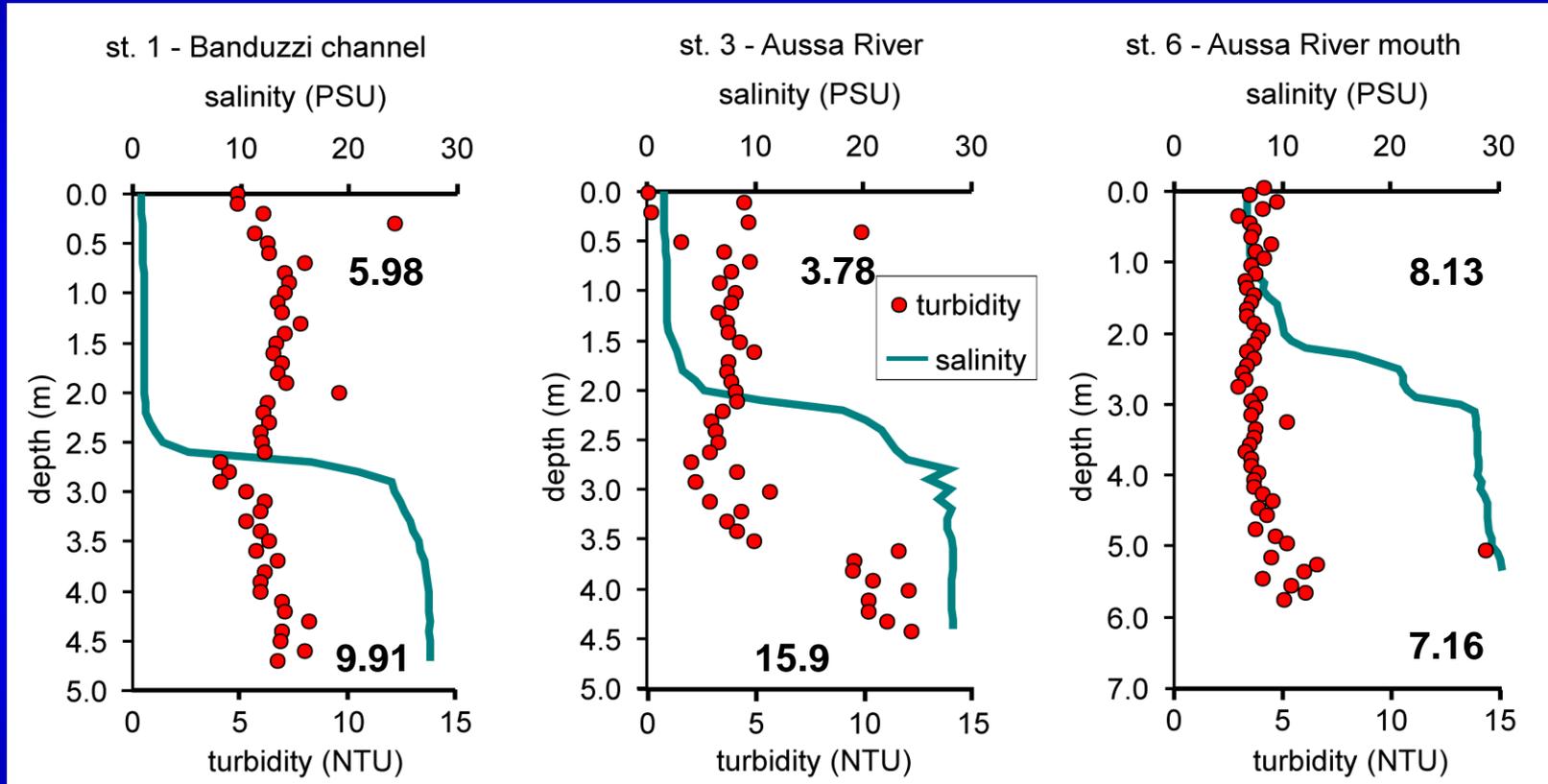


(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



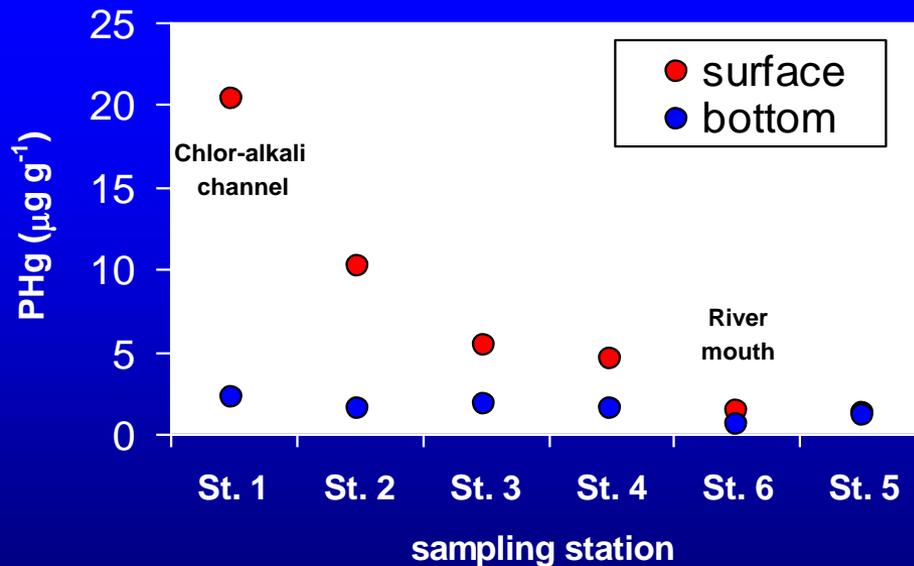
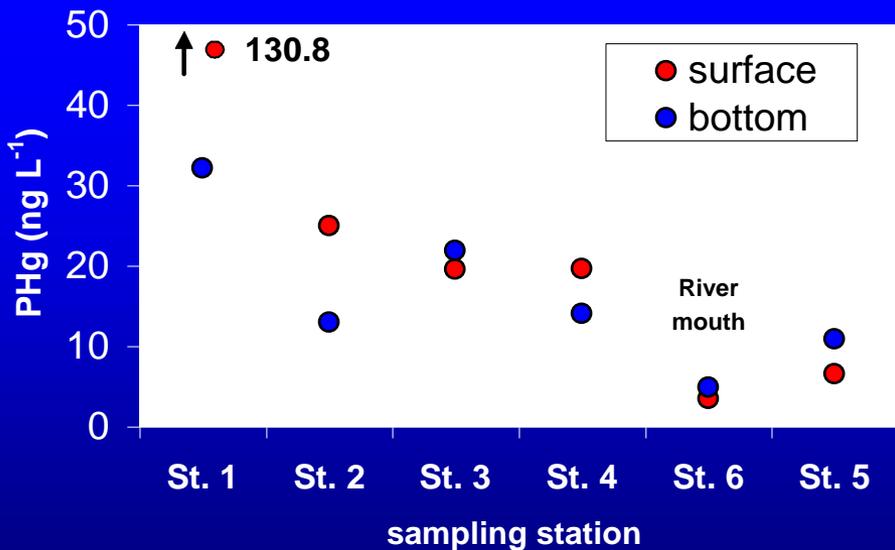
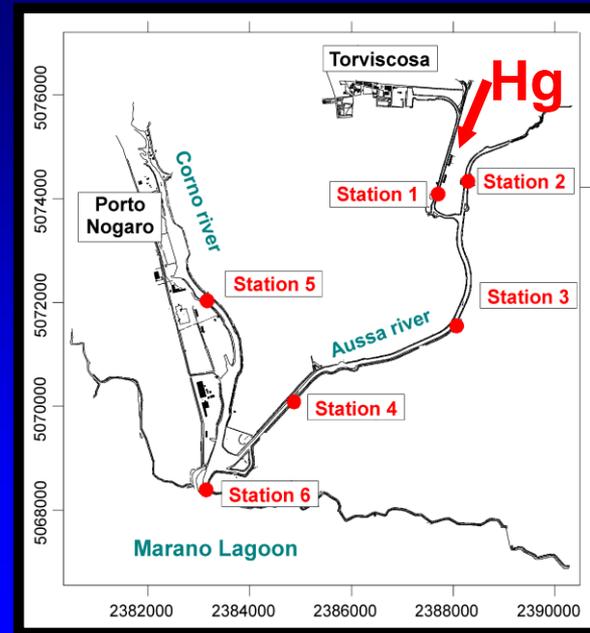
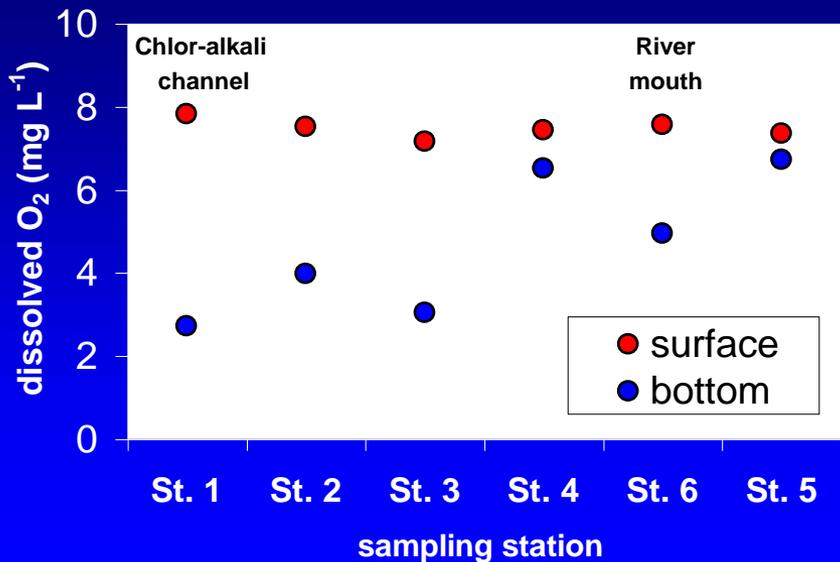
# Results

## The interaction between fluvial and lagoon waters

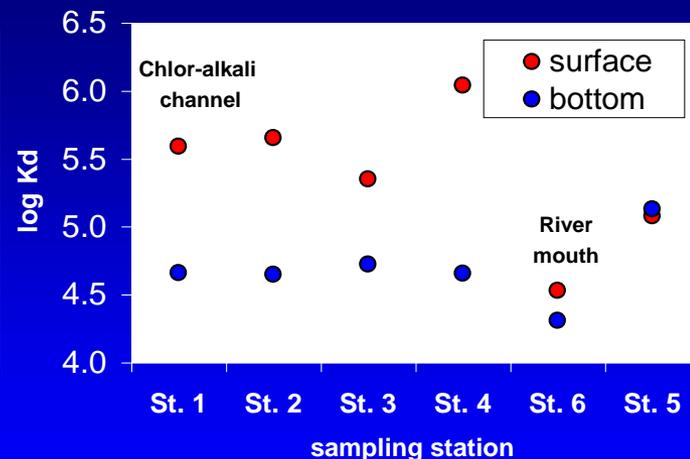
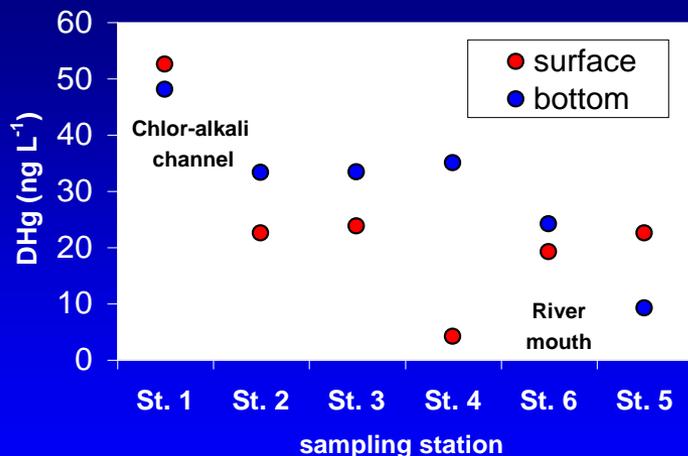
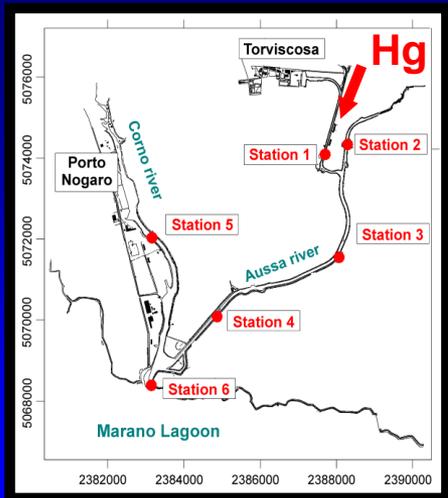


TSM values (surface and bottom waters) expressed in  $\text{mg L}^{-1}$  are also reported in the salinity-turbidity profiles.

# Colonna d'acqua



# Colonna d'acqua



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

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

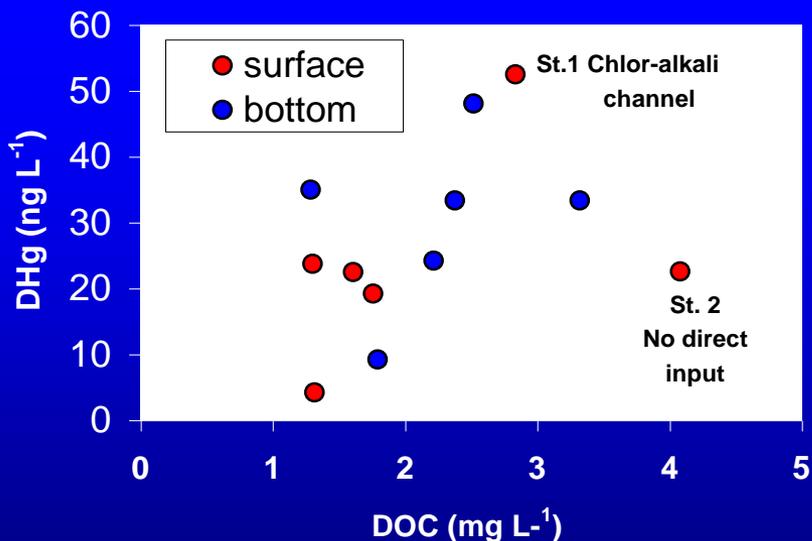
$$= \text{L kg}^{-1}$$

Coefficiente di partizionamento

Il Hg in forma disciolta com'è presente?

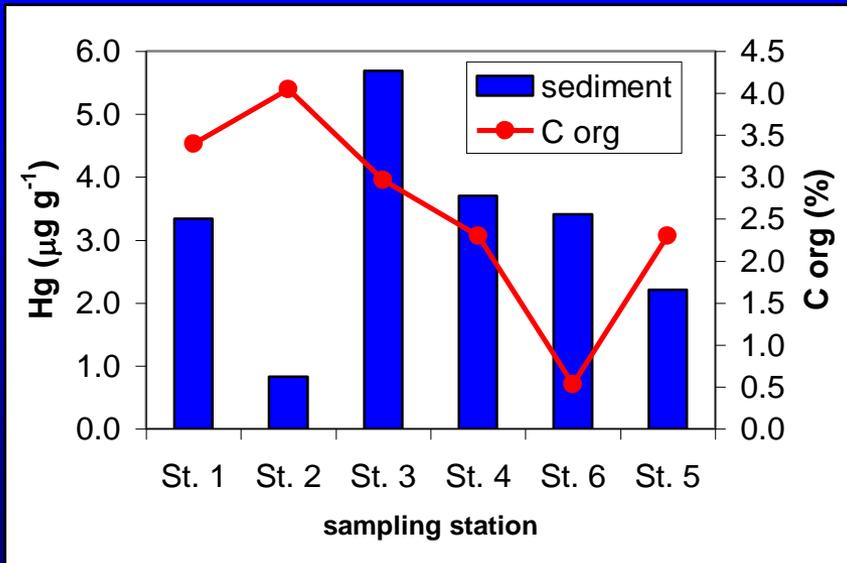
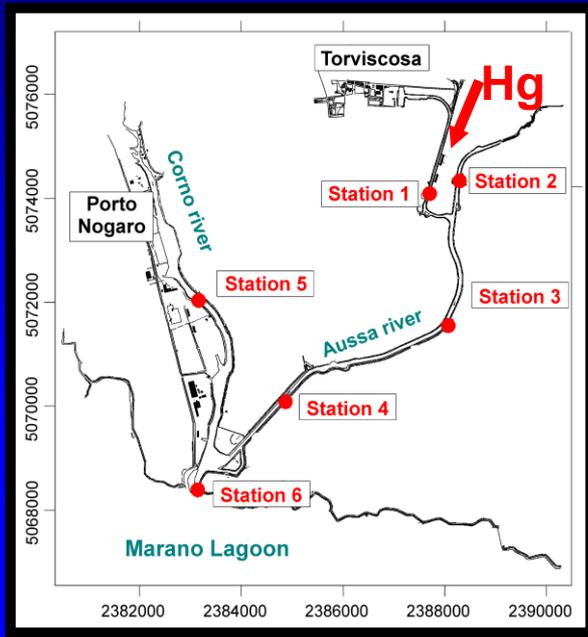


Ligandi organici prevalenti se  $\text{DOC} > 10 \text{ mg L}^{-1}$



# 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)

↓ *CH<sub>3</sub>COOH*

F3 – organo-chelated (Hg-o)

↓ *KOH*

F4 – elemental Hg (Hg-e)

↓ *HNO<sub>3</sub>*

F5 – Hg sulphide (Hg-s)

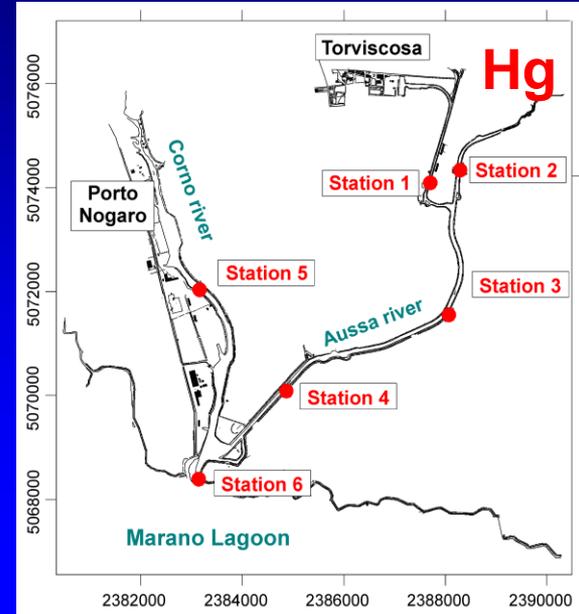
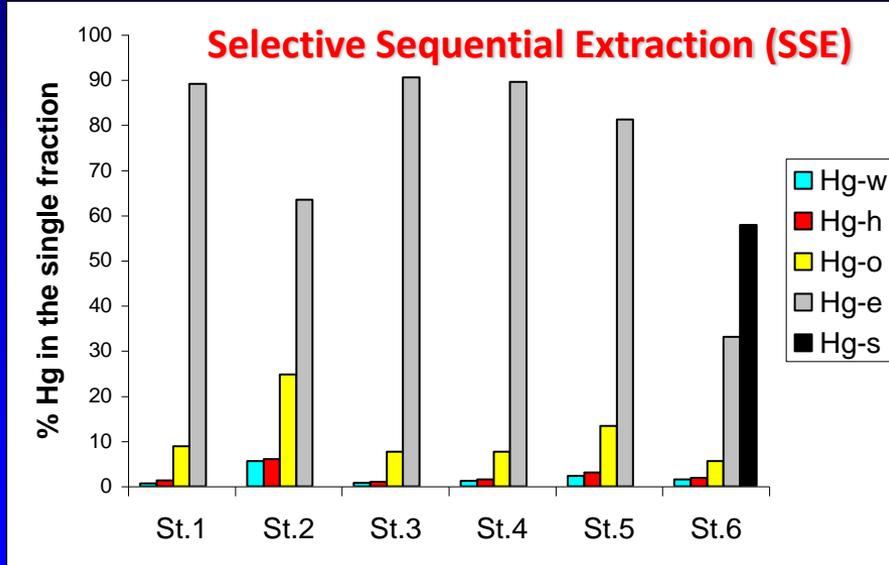
*aqua regia*

Total Hg was determined using SnCl<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> , HgSO <sub>4</sub>	acqua deionizzata
F2	Solubile in "acidi gastrici umani"	HgO	CH <sub>3</sub> COOH+HCl
F3	Complessi organici	Hg legato ad acidi umici, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KOH
F4	Complessi forti	Hg <sup>2+</sup> , Hg <sup>0</sup>	HNO <sub>3</sub>
F5	Cinabro	α-HgS, β-HgS, HgSe, HgAu	aqua regia
F6	Residui	Hg residuale	HNO <sub>3</sub> +HCl+HF

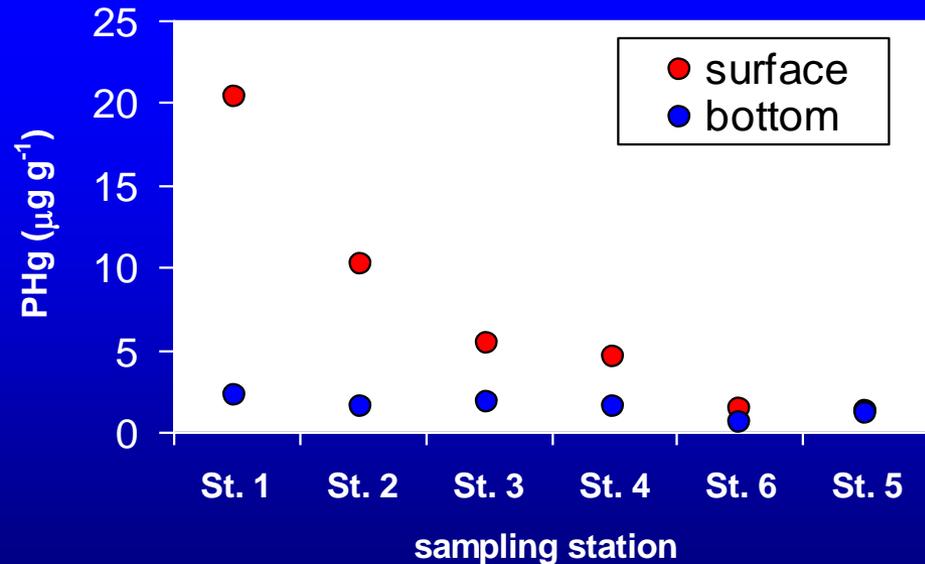
# La speciazione: i risultati

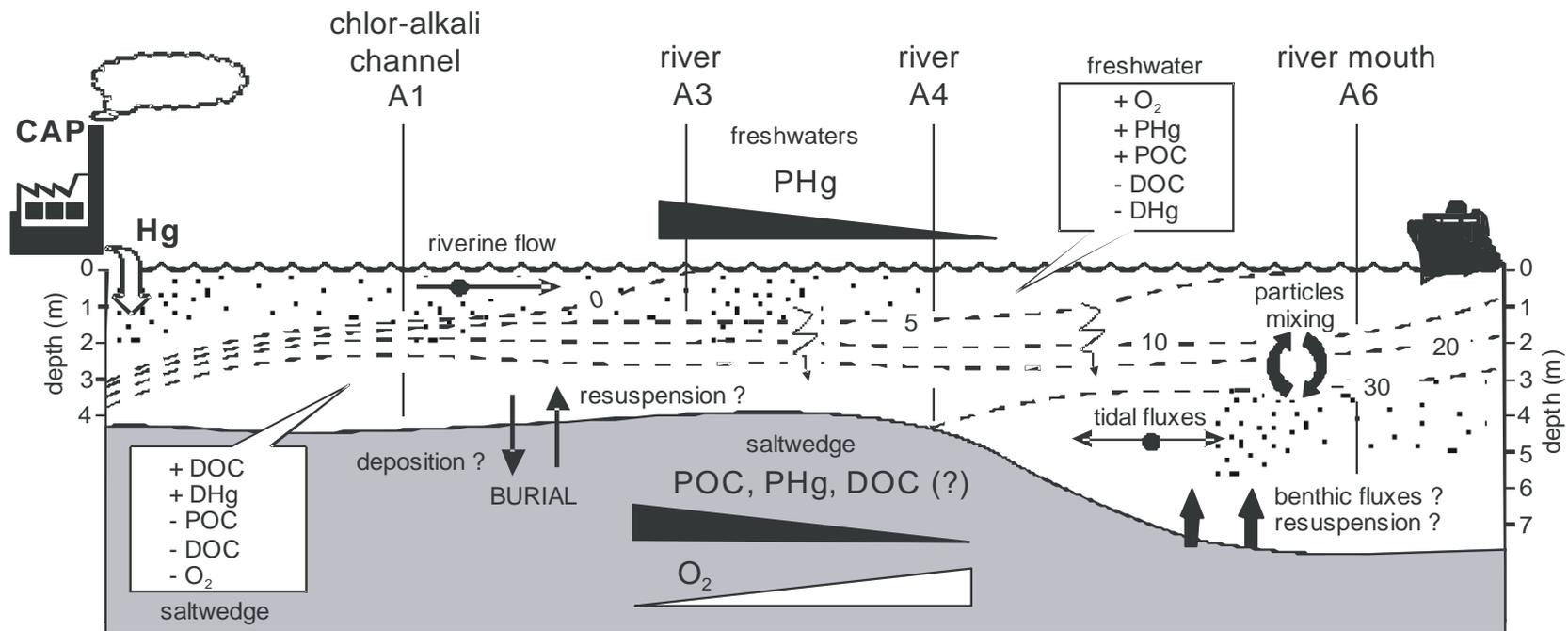


Nei sedimenti fluviali interessati dai reflui dell'impianto soda-cloro, la forma elementare del Hg (Hg-e) è quella più abbondante, eccetto alla foce (Stazione 6).

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!

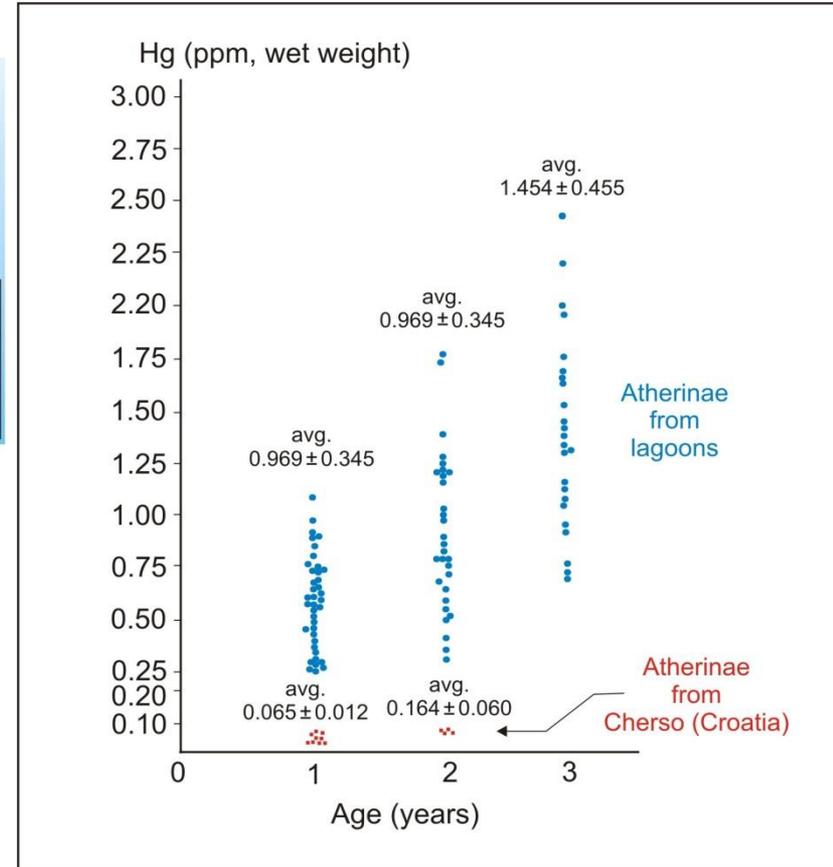
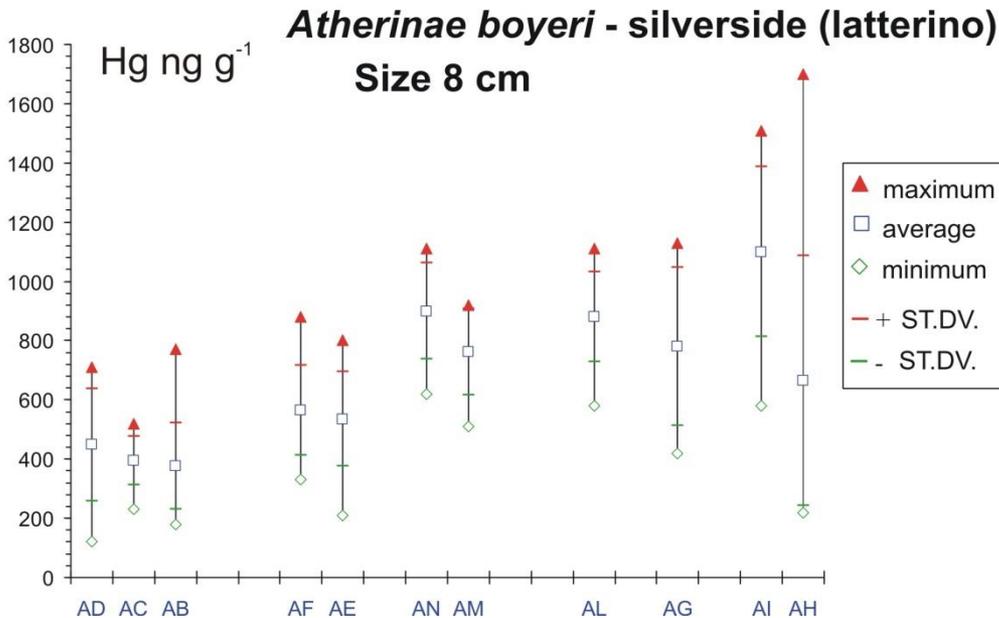




Conceptual representation of the geochemical processes controlling mercury behaviour and transport in the estuarine environment of the Aussa-Corno river mouth.

# Bioaccumulo nella Laguna di Marano e Grado

## Hg contents in edible fish



(Brambati, 2001 RMZ Geomat. & Environ.)

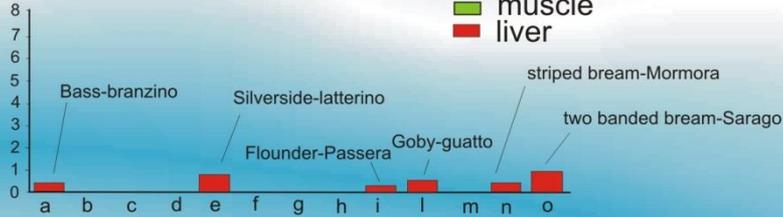


# Bioaccumulo nelle Valli da Pesca di Marano e Grado

Hg (ppm, wet weight)

Adriatic sea

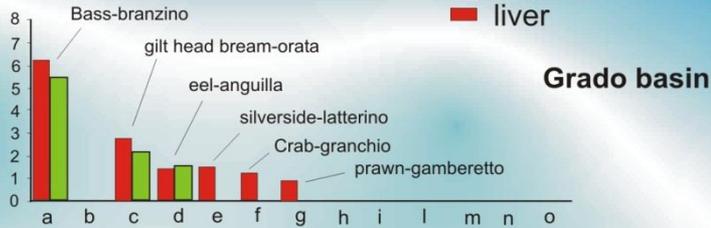
■ muscle  
■ liver



Hg (ppm, wet weight)

Francamela fish farm (MA12)

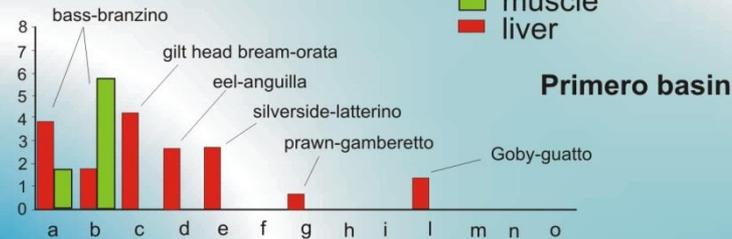
■ muscle  
■ liver



Hg (ppm, wet weight)

Artalina fish farm (VP1)

■ muscle  
■ liver

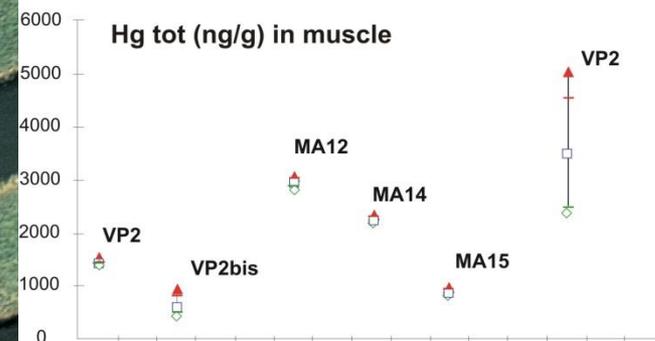
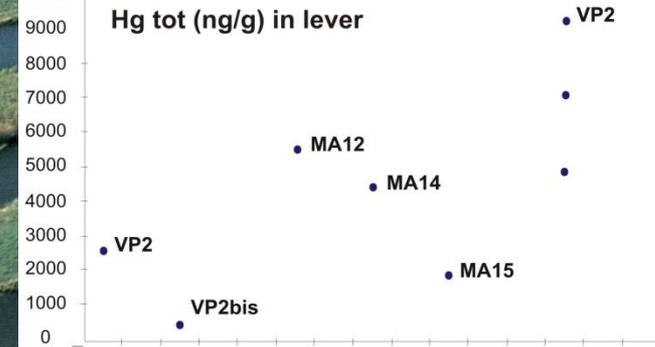


a, b=*Dicentrarchus l.*; c=*Sparus a.*; d=*Anguilla a.*; e=*Atherina b.*;  
f=*Carcinus m.*; g=*Palaemon*; h=*Mugil c.*; i=*Platichthys f.*;  
l=*Gobius*; m=*Solea v.*; n=*Lithognathus m.*; o=*Diplodus s.*

## Hg contents in edible fish

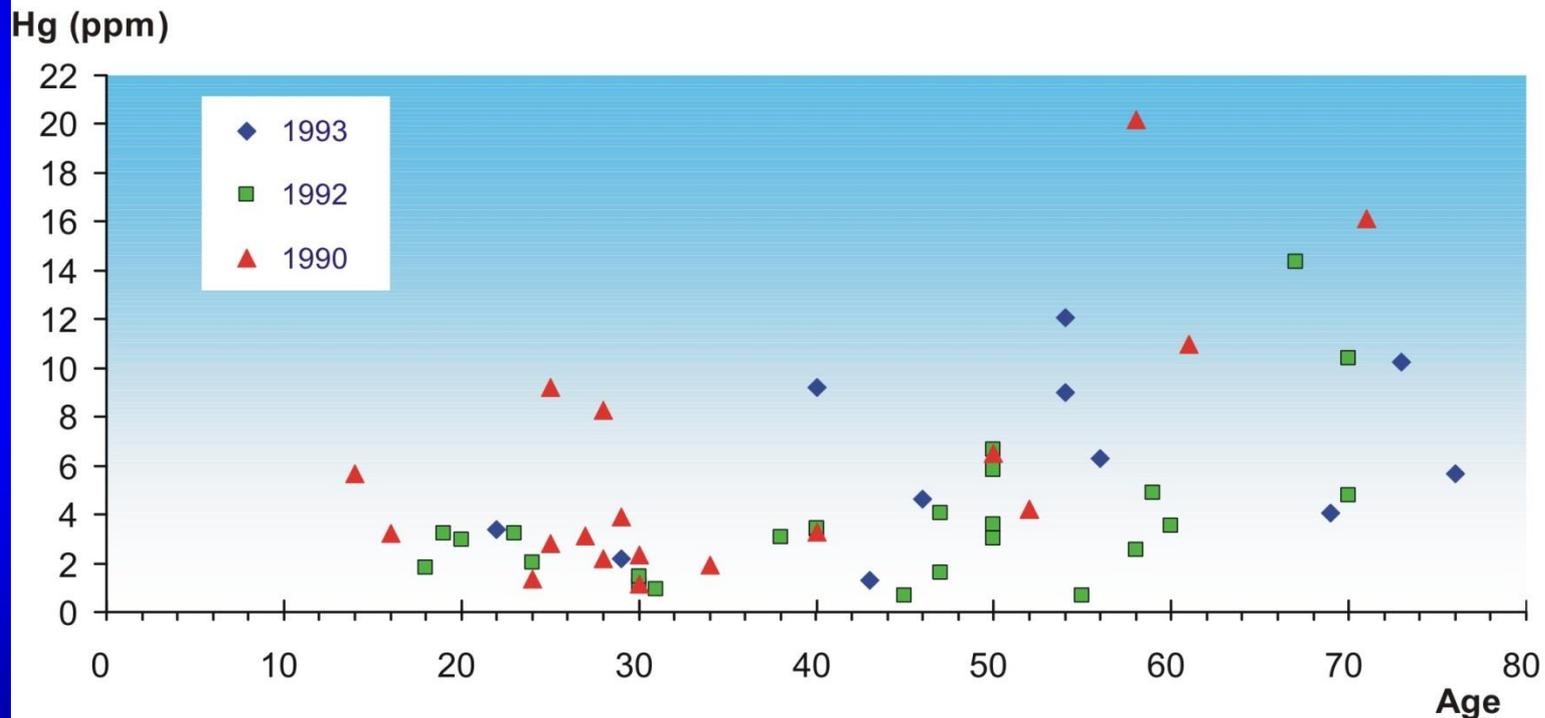


## Bass (*Dicentrarchus labrax*)



# 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...*