

# Interazione degli elementi in traccia con la biosfera (biogeochimica)

Il ciclo biogeochimico del Mercurio: da una scala globale ad una regionale



# SORGENTI DI MERCURIO NELL' AMBIENTE

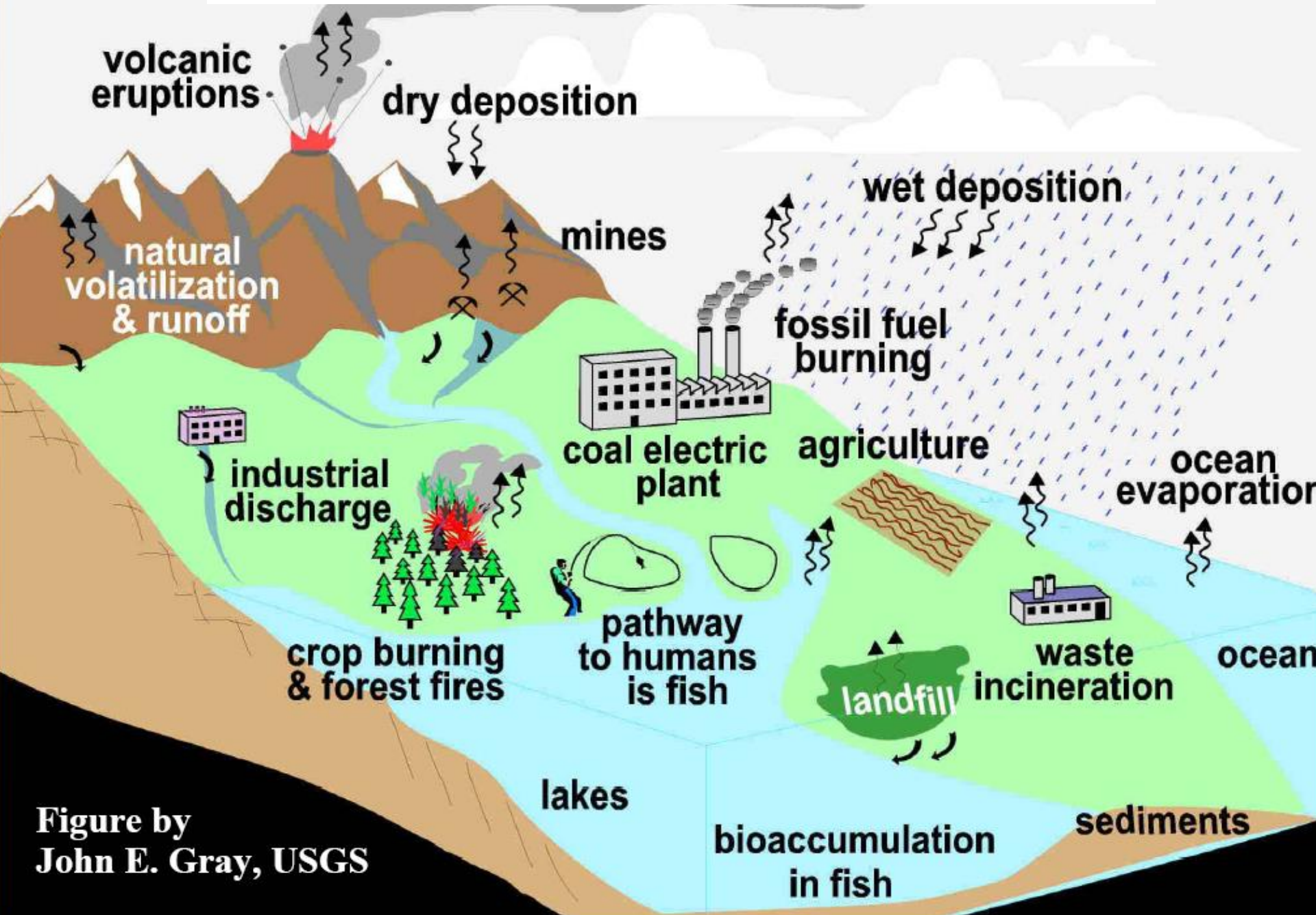


Figure by  
John E. Gray, USGS

**Nord Adriatico: duplice fonte di contaminazione da Hg**

1) storica:

Miniera di Idria  
(cinabro)



F. Isonzo  
(500 anni)

2) recente:

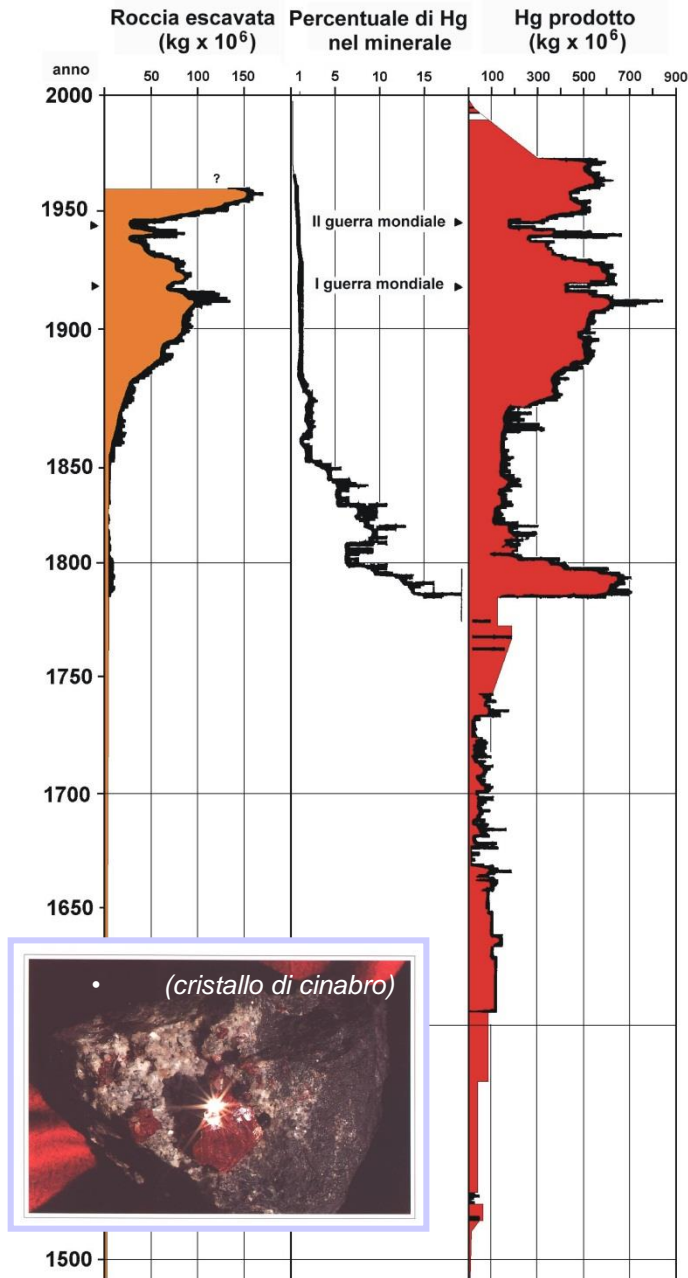
Torviscosa  
impianto di  
soda-cloro (CAP)



F. Ausa  
(anni '30-'80)



# L'attività mineraria a Idria

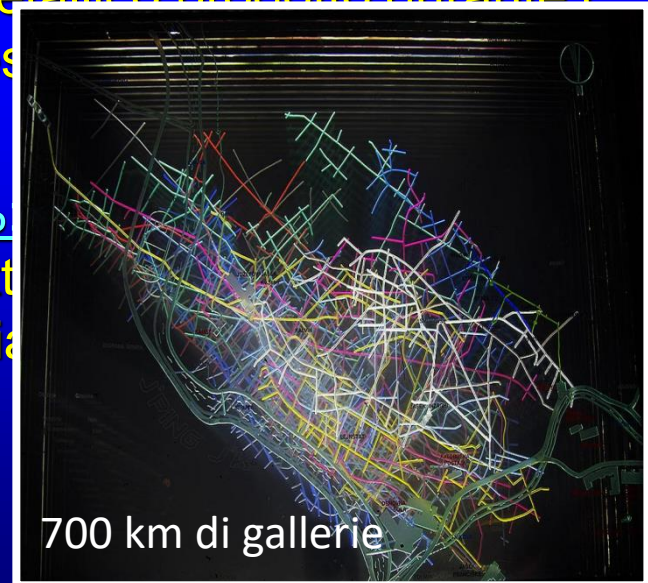


• (da Mlakar, 1974)

- Oltre 5 milioni di tonnellate: è il quantitativo di roccia mineralizzata estratta, principalmente sotto forma di cinabro, in 500 anni di attività nel distretto minerario di Idria (Slovenia).

- 105.000 tonnellate: è la quantità di Hg metallico prodotto durante i processi di raffinazione.

- 73% di Hg estratto è rilasciato nell'ambiente.



20 kg Hg/giorno  
(Kosta et al., 1974)



Fiume Idrijca



Silos e fornace

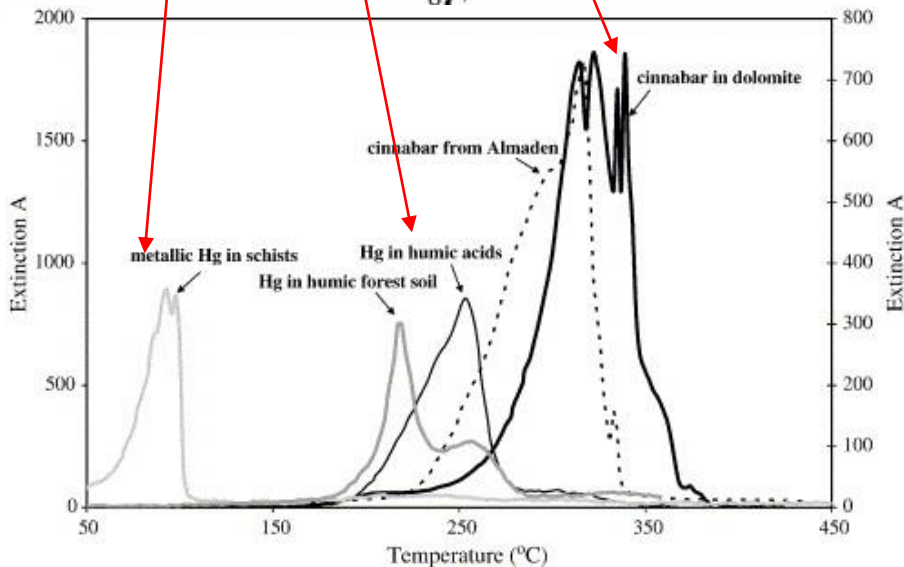
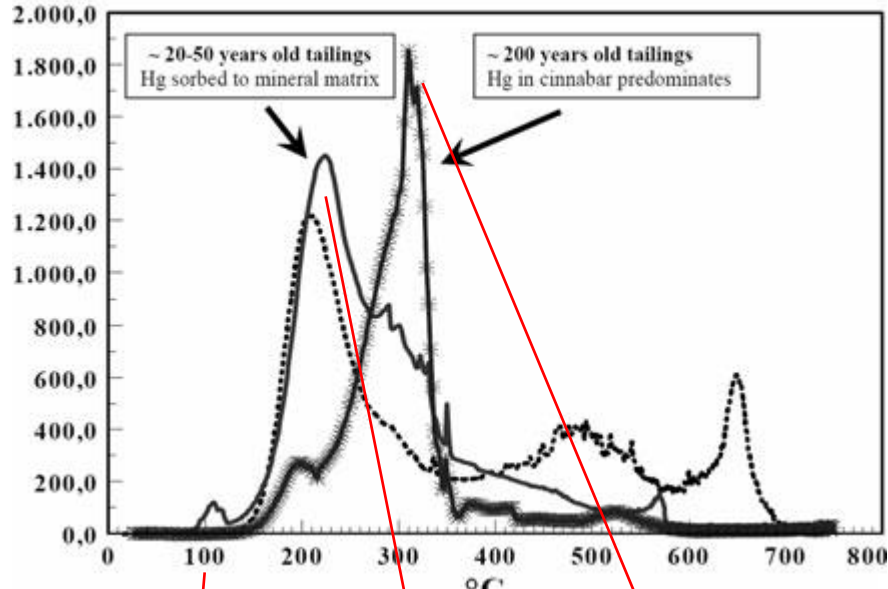




Nuove discariche di residui di minerale arrostito sono state create sulla riva destra del fiume Idrijca in diverse località (Čar 1998).

# Mercurio nei residui minerali

## Extinction A



## Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine

Harald Biester<sup>a,\*</sup>, Mateja Gosar<sup>b</sup>, German Müller<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany

<sup>b</sup> Institute of Geology, Geotechnics and Geophysics, Dimicva 14, 1109 Ljubljana, Slovenia

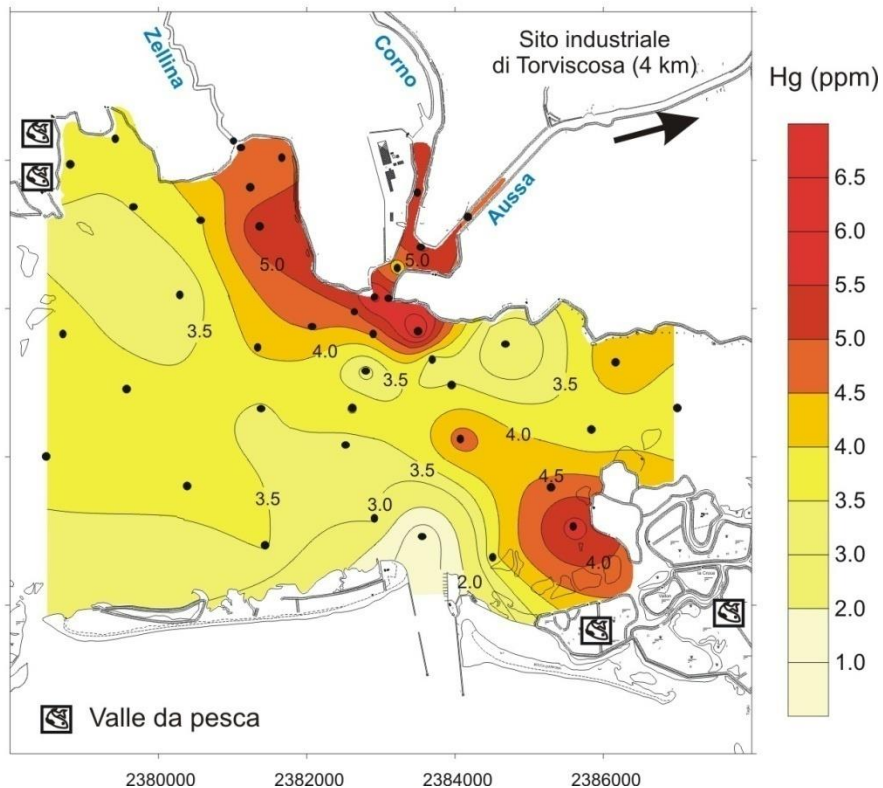
Nei residui minerali più vecchi, la specie predominante è il cinabro (HgS)

Nei residui più recenti, la quantità di HgS è minore per una miglior efficienza dei processi ed un maggior uso di roccia con mercurio nativo (Hg<sup>0</sup>).

Il mercurio rimasto nei residui più recenti è per la maggior parte Hg metallico adsorbito dalla matrice o complessato organicamente dagli acidi umici che percolano nei residui dai suoli sovrastanti.

Test di lisciviazione nei residui più recenti hanno dimostrato più elevate % di Hg solubile in forma reattiva, più mobile (max 2.14 %, con Hg 42.6 mg/kg)

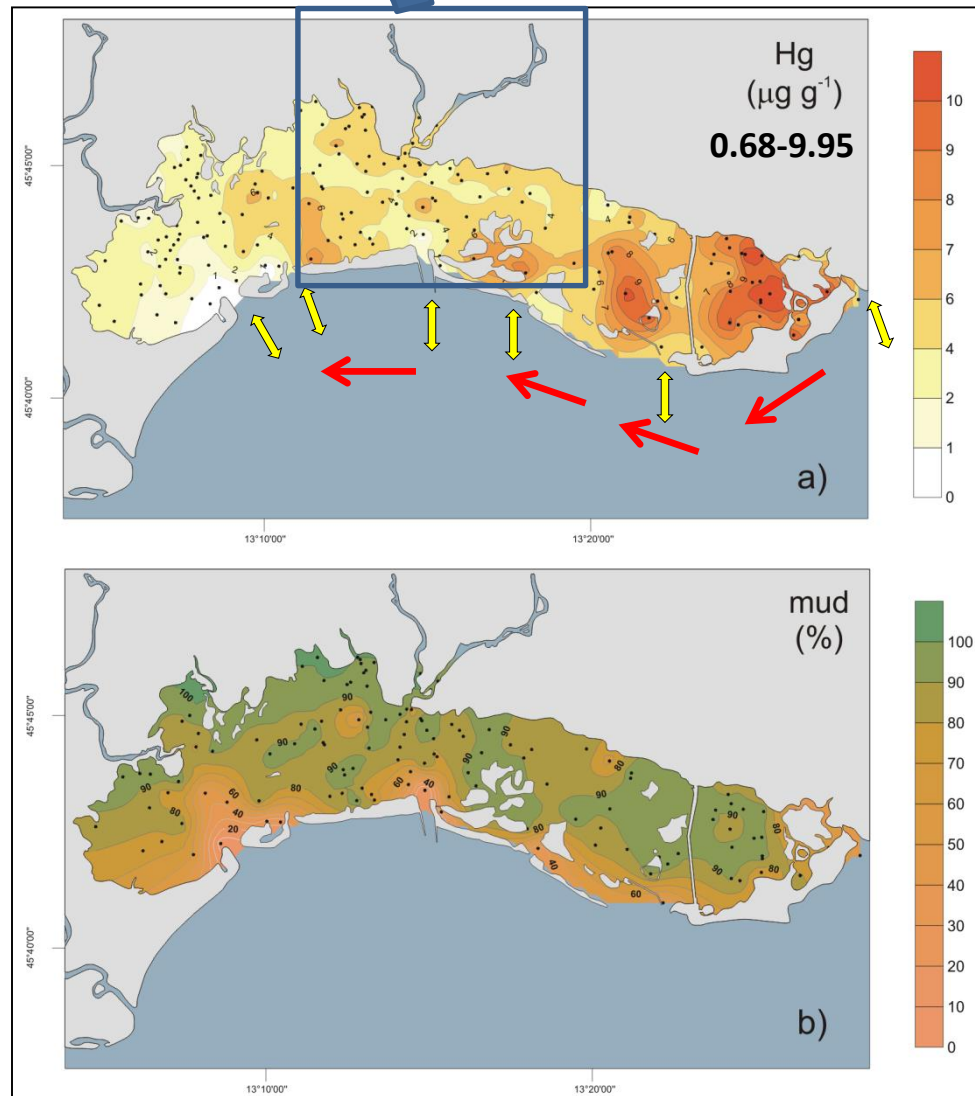
# Hg totale nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano & Grado



## Hg nei sedimenti del Bacino di Buso

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

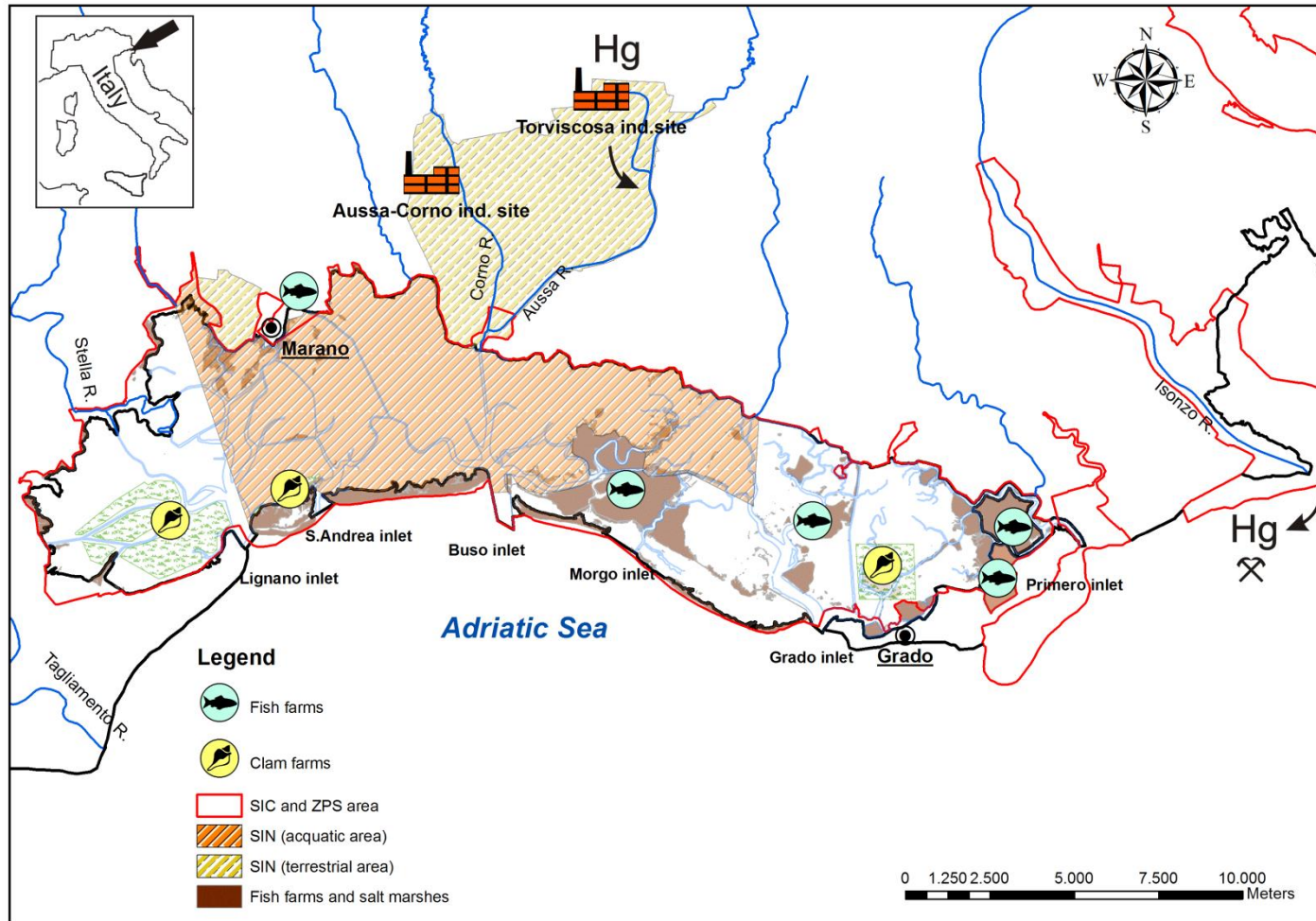
(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



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



**Nel 2002, una parte della Laguna è inclusa nel SIN, Sito contaminato di Interesse Nazionale, poiché ha subito una significativa contaminazione da metalli pesanti e contaminanti organici da fonti industriali.**



**Pesca, raccolta dei molluschi ed allevamento di pesci e vongole sono importanti risorse economiche locali.**

# La Ricerca finalizzata: Il Progetto MIRACLE

“Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment»”

Durata: 20 mesi (Aprile '08-Dicembre '09)

Contribuente alla ricerca: Commissario Delegato per la Laguna di Marano e Grado

Con la collaborazione delle Cooperative Pescatori S.Vito, ALMAR e Grado!



**DiGe**  
www.geoscienze.units.it



*Agenzia Regionale per la Protezione  
dell'Ambiente  
del Friuli Venezia Giulia*



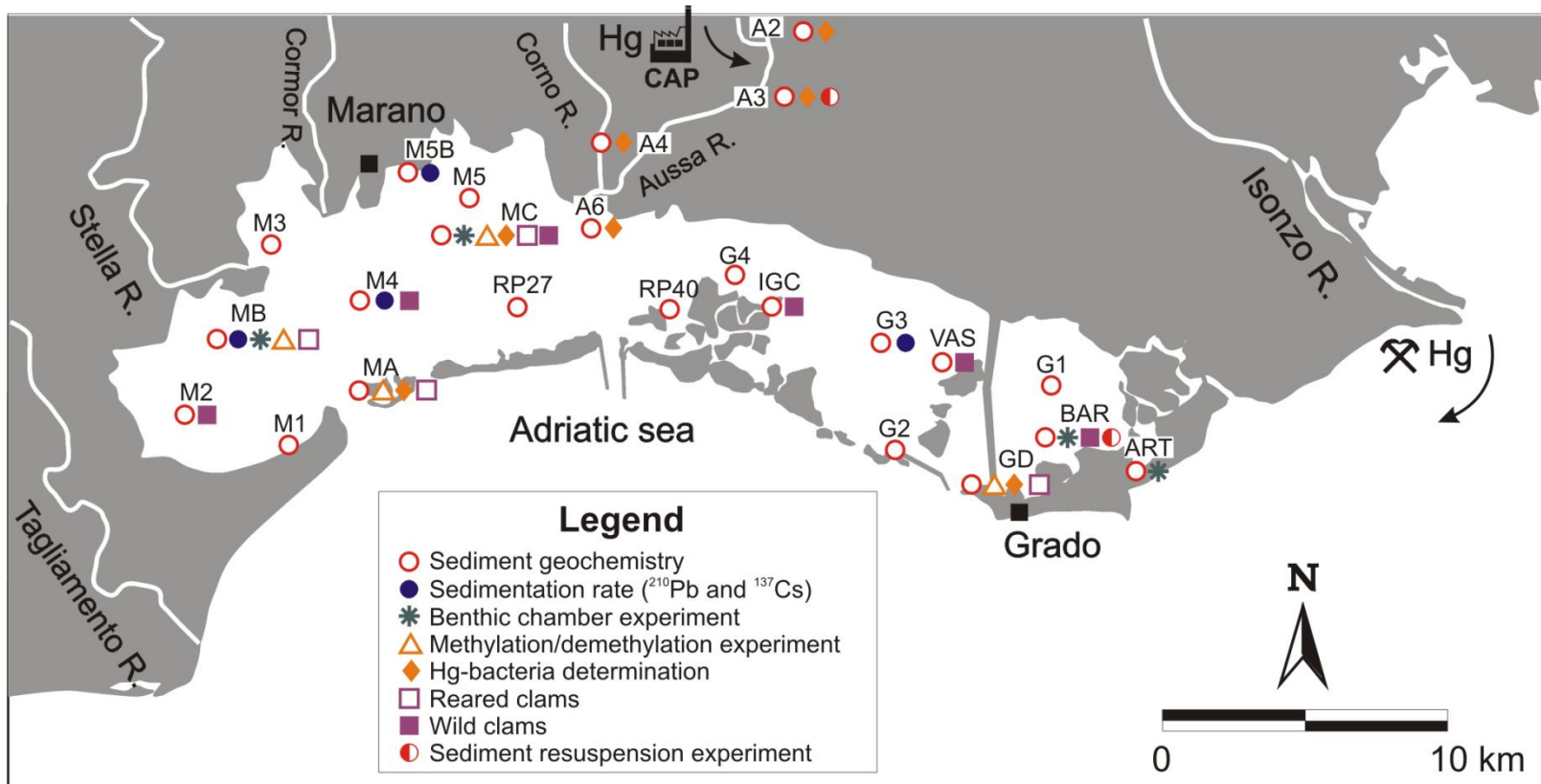
**ISPRA**  
Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale



# Project planning

1. Hg geochemistry of bottom sediments

2. Biogeochemical processes at water/sediment

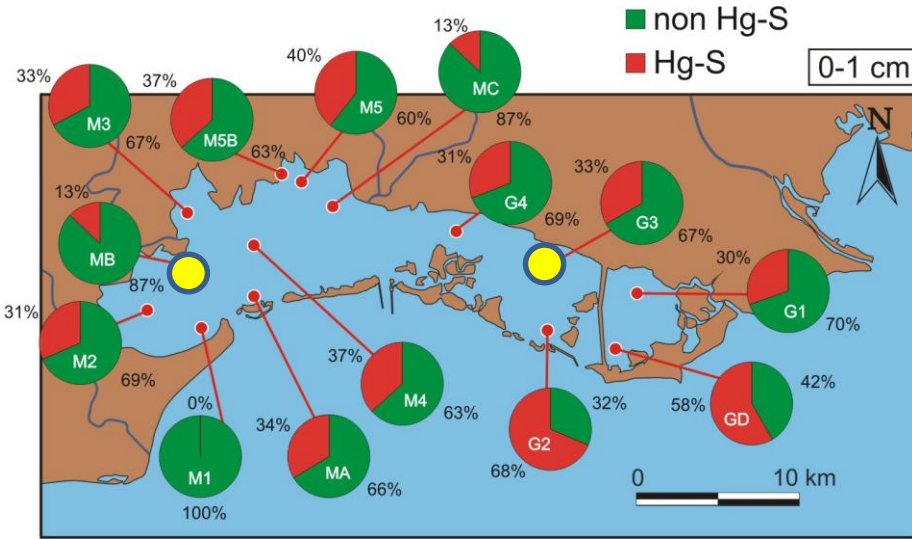


3. Remobilization of Hg from sediments

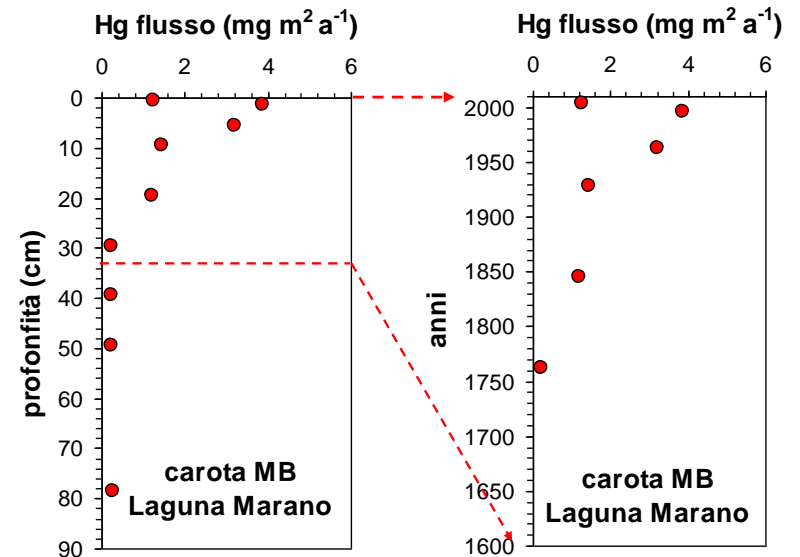
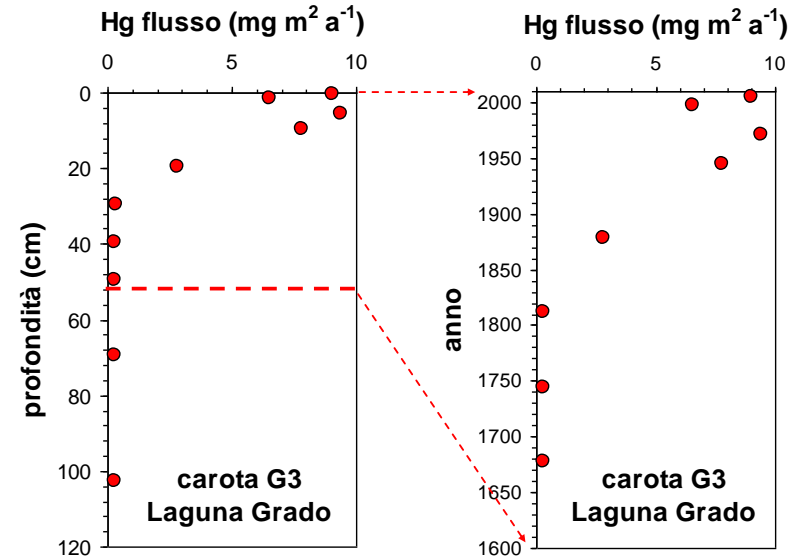
4. Bioaccumulation of Hg in bivalves

# Risultati: i sedimenti

- Il Hg è prevalentemente associato alle particelle più fini (silt/argilla) che ne rappresentano il principale veicolo di trasporto in sospensione.



- HgS (cinabro microcristallino) è presente in associazione alle particelle più grossolane (silt/sabbia).
- 30-40 cm lo spessore medio di sedimento contaminato da Hg

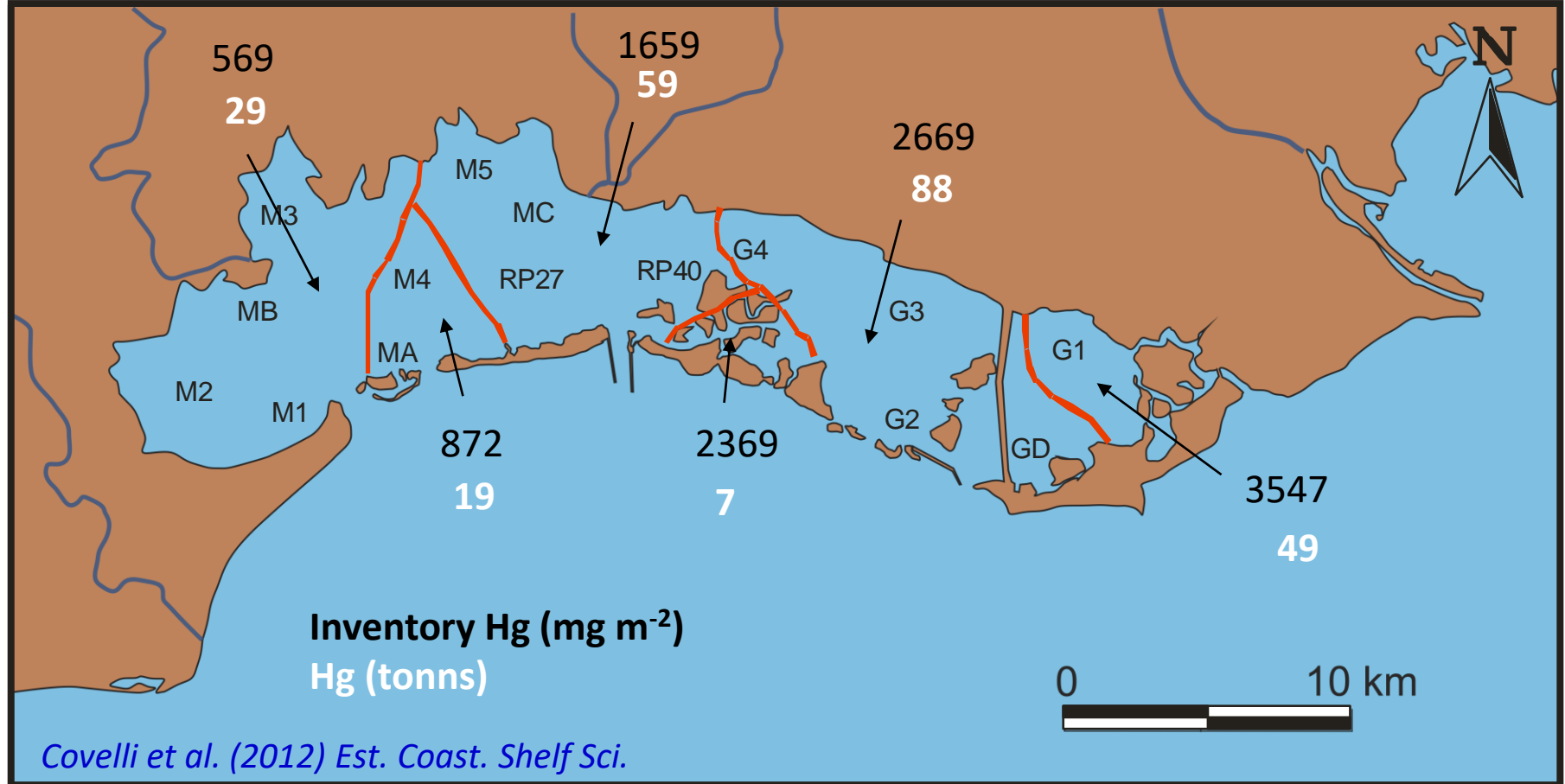


# Inventario cumulato e quantità di Hg nei sedimenti della Laguna

Stima preliminare per difetto: 250 tonnellate!

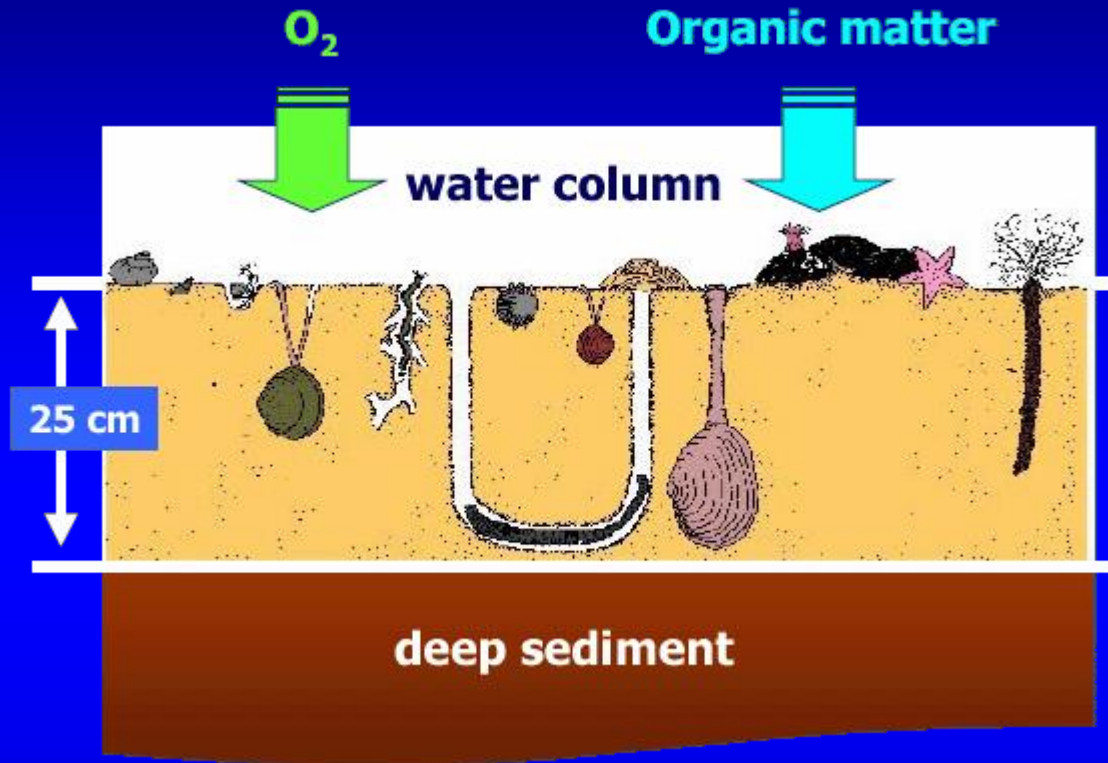
F. Idrijca (affluente del F. Isonzo): 2029 t  
Žibret & Gosar (2006) STOTEN

F. Isonzo: 10.000 t  
Žagar et al. (2006) STOTEN



Golfo di Trieste: 900 t  
*Covelli et al. (2006) Mar. Geol.*

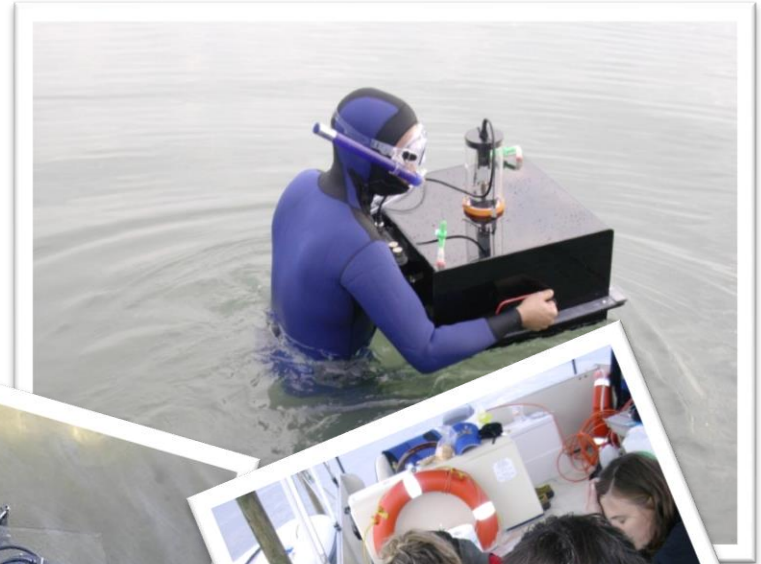
# Rimineralizzazione della materia organica all'interfaccia acqua-sedimento



- ✓ La degradazione della sostanza organica avviene attraverso reazioni di ossidazione, mediate dalla comunità batterica, che utilizzano gli agenti ossidanti disponibili ( $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $SO_4$ ).
- ✓ Le reazioni di ossido-riduzione procedono sequenzialmente in relazione all'energia libera di ogni singola reazione redox.

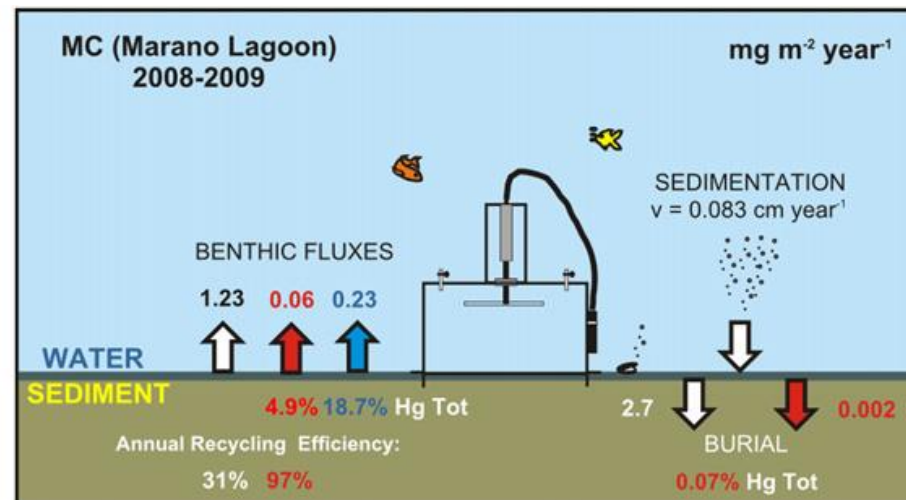
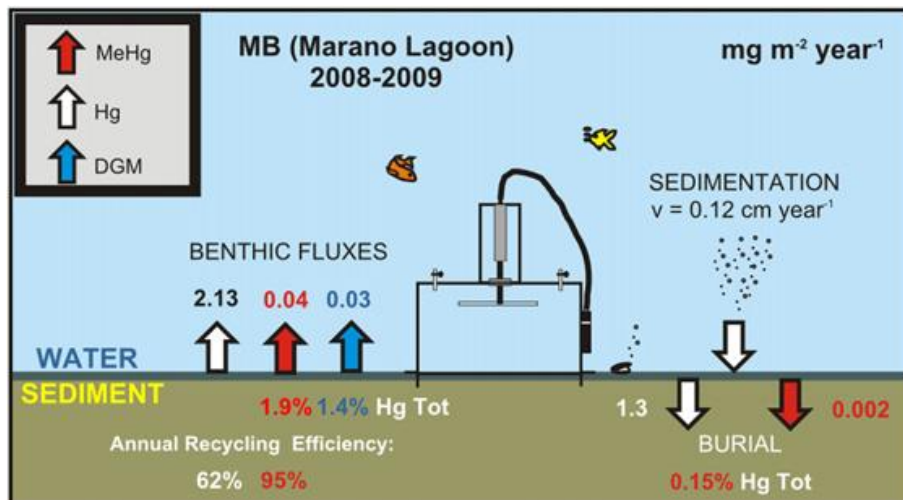
# Risultati: flussi bentici

Stima dei flussi giornalieri delle specie mercurifere all'interfaccia acqua-sedimento utilizzando 2 camere bentiche nei siti sperimentali (MB e MC).



Autunno (Ottobre 2008)  
Inverno (Marzo 2009)  
Estate (Luglio 2009).

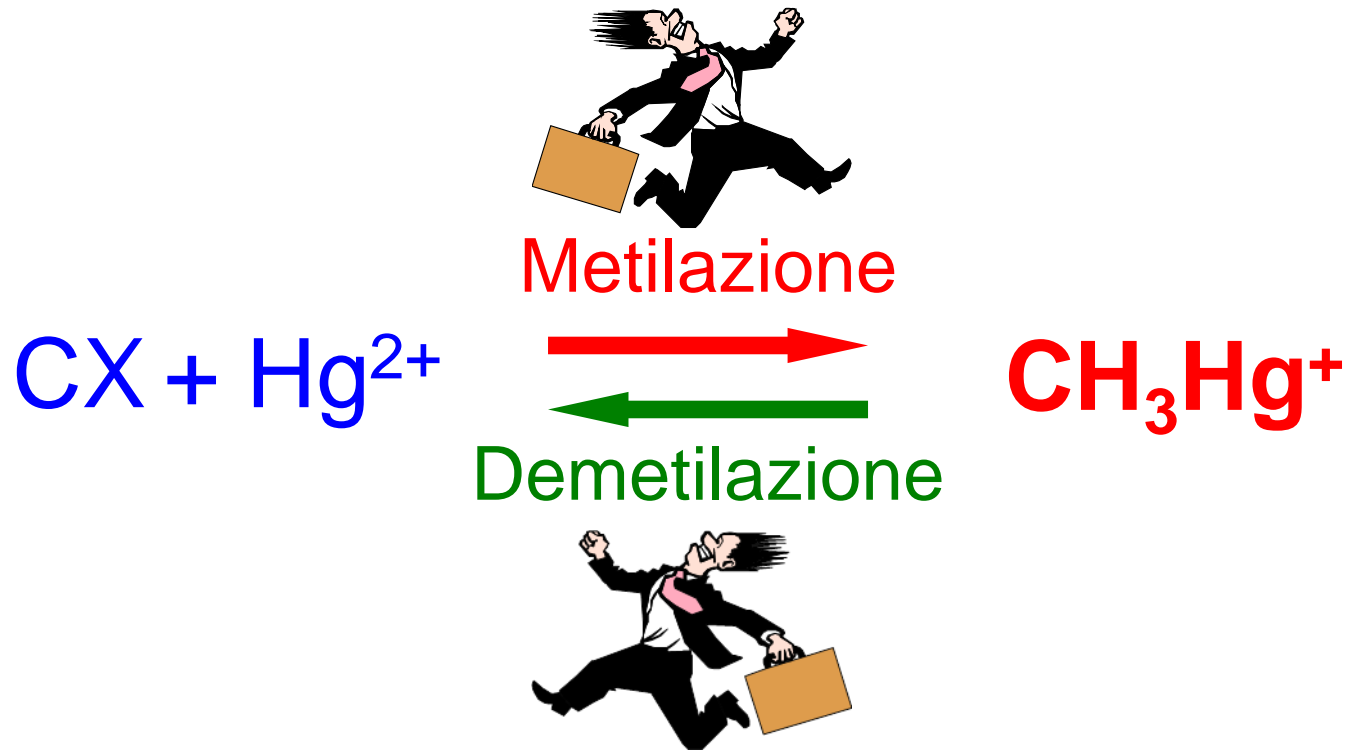
## Tentative annual budget for THg, MeHg and DGM (Hg<sup>0</sup>)



1. Entrambi i siti in Laguna di Marano sono molto “sensibili” nel riciclo del Hg all’interfaccia acqua-sedimento.
2. La riduzione del Hg appare importante nell’ambiente lagunare: i flussi di Hg elementare (DGM) sono simili o anche più elevati dei flussi di MeHg.
3. Il rilascio di MeHg, che rappresenta il pericolo maggiore per la catena trofica, è maggiormente presente nel sito MC (più vicino alla sorgente industriale).



# Metilazione e Demetilazione sono in competizione



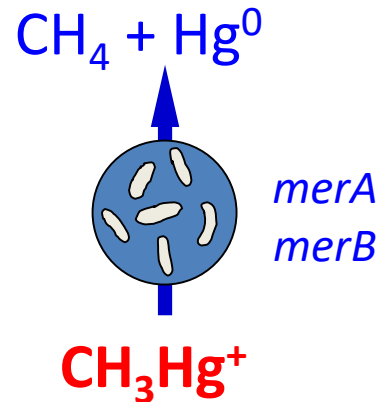
L'accumulo di MeHg si verifica quando la metilazione è maggiore della demetilazione.

Le condizioni biogeochimiche stagionali controllano il rapporto tra metilazione e demetilazione e, quindi, l'accumulo netto.

# Demetilazione

1. Demetilazione riduttiva: è catalizzata dall'attività genica codificante degli enzimi intracellulari, un sistema di detossificazione dell'elemento presente nei batteri Hg-resistenti.

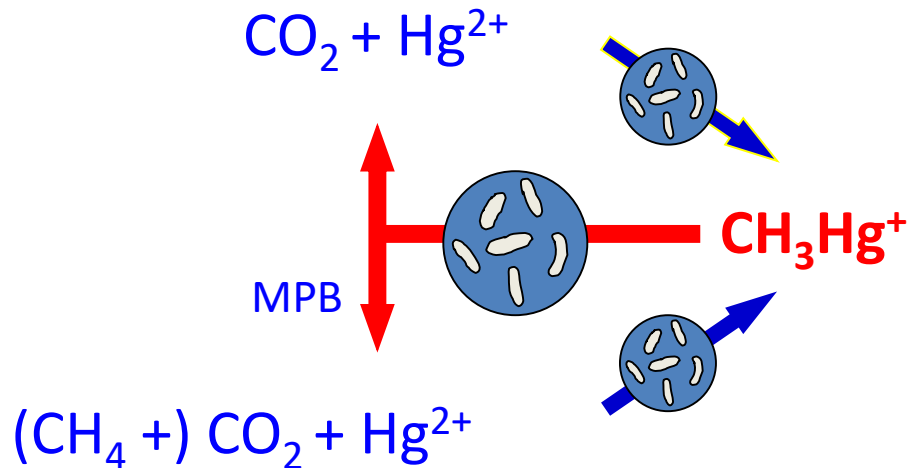
Il Carbonio del MeHg è rilasciato in forma di CH<sub>4</sub>.



Il Hg inorganico viene ridotto a Hg<sup>0</sup>, volatile, che può essere rilasciato dai sedimenti, e non è più disponibile per un'ulteriore metilazione ed accumulo.

# Demetilazione

2. Demetilazione ossidativa: il gruppo metile ( $\text{CH}_3$ ) viene ossidato ad anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e il Hg è presumibilmente rilasciato come Hg(II)



Questa reazione potenzialmente produce Hg inorganico che può venire nuovamente metilato contribuendo così ad un ulteriore accumulo del composto organico.

La demetilazione ossidativa e la metilazione dominano in condizioni anaerobiche.

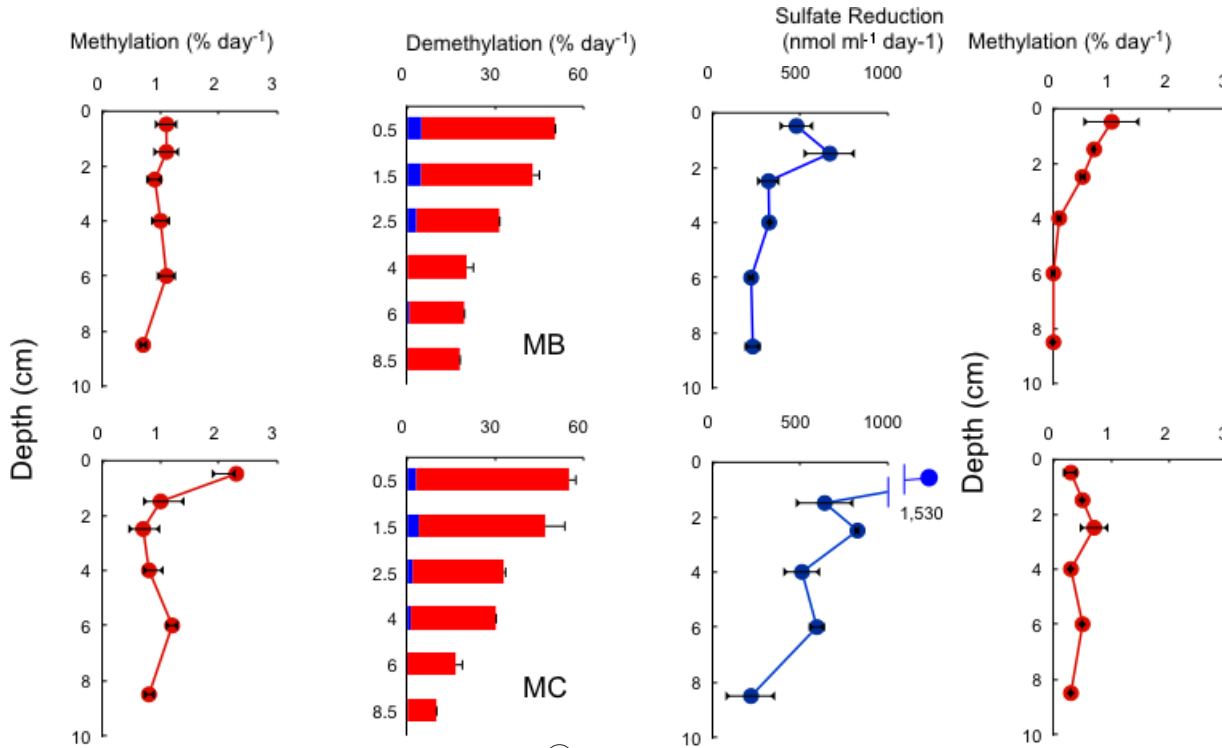
# Potenziale di metilazione e demetilazione: l'approccio sperimentale

*(Hines et al., 2006 Appl. Geochem.)*

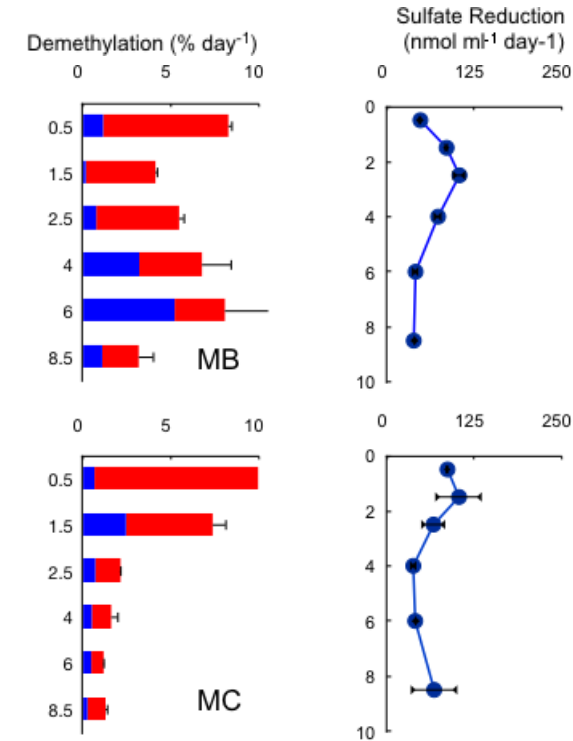
- **Methylation potential –  $K_{\text{meth}}$  (% day<sup>-1</sup>)**  
<sup>203</sup>HgCl<sub>2</sub> - toluene extraction and scintillation counting
- **Demethylation potential –  $K_{\text{deg}}$  (% day<sup>-1</sup>)**  
<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>HgCl – separation of gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) via GC followed by gas proportional counting (stripping)
  - Reductive demethylation → <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>
  - Oxidative demethylation → <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>
- **Sulfate reduction** <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Cr-reduction assay
- Le K rappresentano solo la cinetica dei processi!
- I tassi reali di metilazione/demetilazione sono calcolati tenendo conto delle concentrazioni di Hg e MeHg disciolto nelle acque interstiziali

# Tassi di metilazione, demetilazione e solfato-riduzione in Laguna

## ESTATE



## INVERNO



**MIRA LE**  
Research Project  
2008/09

■ CO<sub>2</sub>  
■ CH<sub>4</sub>

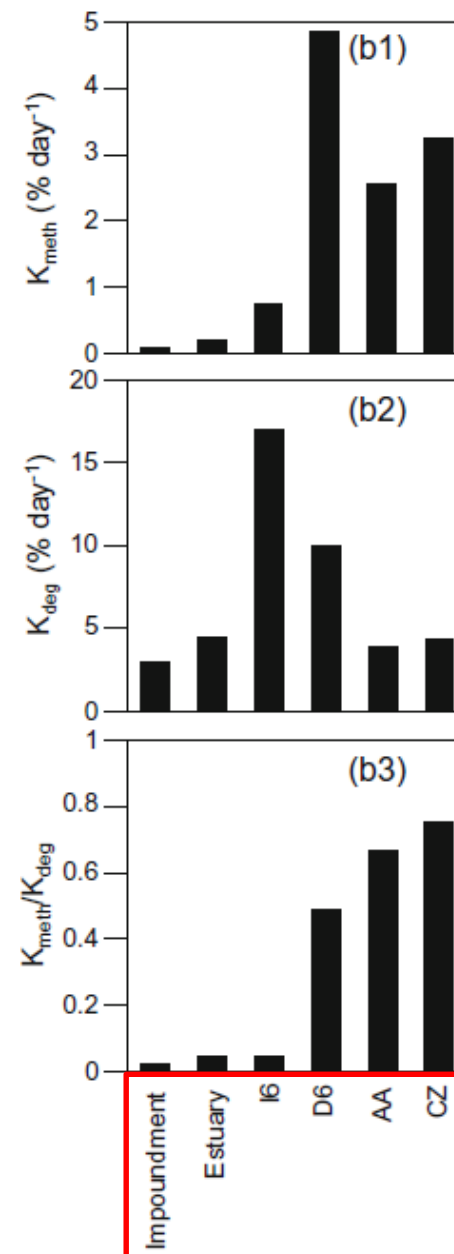
(Hines et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)

- $K_{\text{meth}}$  e  $K_{\text{deg}}$  aumentano con la temperatura e decrescono con la profondità;
- La demetilazione per via ossidativa, con la produzione di Hg<sup>2+</sup> and CO<sub>2</sub>, è quella preponderante in Laguna, particolarmente in estate e nel settore ovest (Marano).
- I tassi di demetilazione sono tra i più elevati tra quelli riscontrati nell'area (Golfo di Trieste, fiume Isonzo).



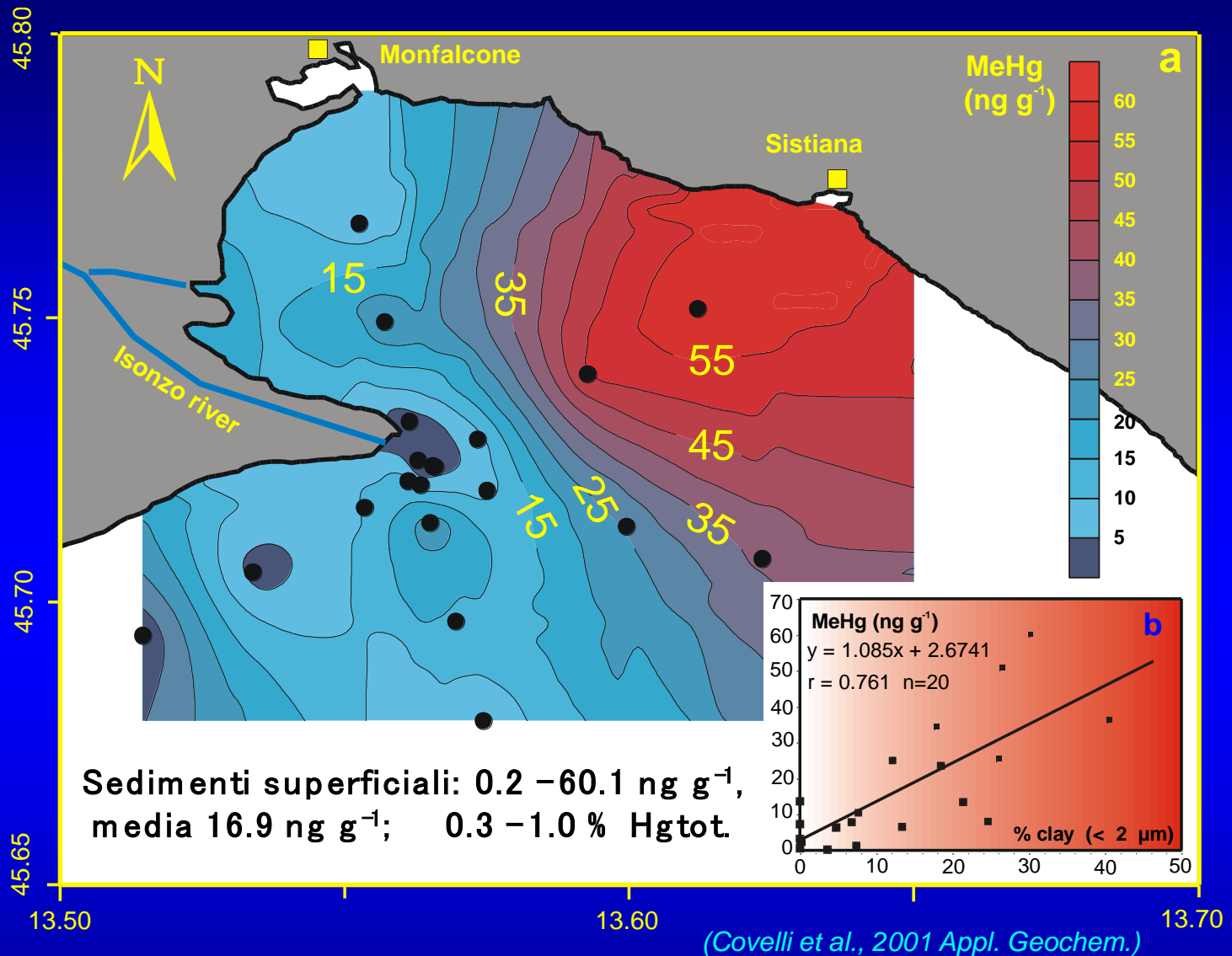
**Fig. 1** Map of study sites in the Soča River (Impoundment), upper estuarine region (Estuary), Isonzo River mouth (I6), the Gulf of Trieste (D6, AA, CZ), and in the Marano and Grado Lagoons (MB, MA, MC, GD)

(Hines et al., 2018 J. Soils Sed.)



Dati medi su 10 cm di sedimento

# Metil-Hg



- Concentrazioni più elevate di Metil-Hg nei fondali più distanti dalla foce fluviale isontina, caratterizzati da sedimento fine e maggior contenuto di sostanza organica.

Dragaggi



Raccolta dei molluschi



**RISOSPENSIONE  
DEL  
SEDIMENTO**

Piene fluviali



Eventi estremi





Il trasferimento del materiale ai lati dei canali navigabili principali non è più permesso dalla normativa.

**pseudo-barena**  
(sedimento dragato)



*Santuario di Barbana*



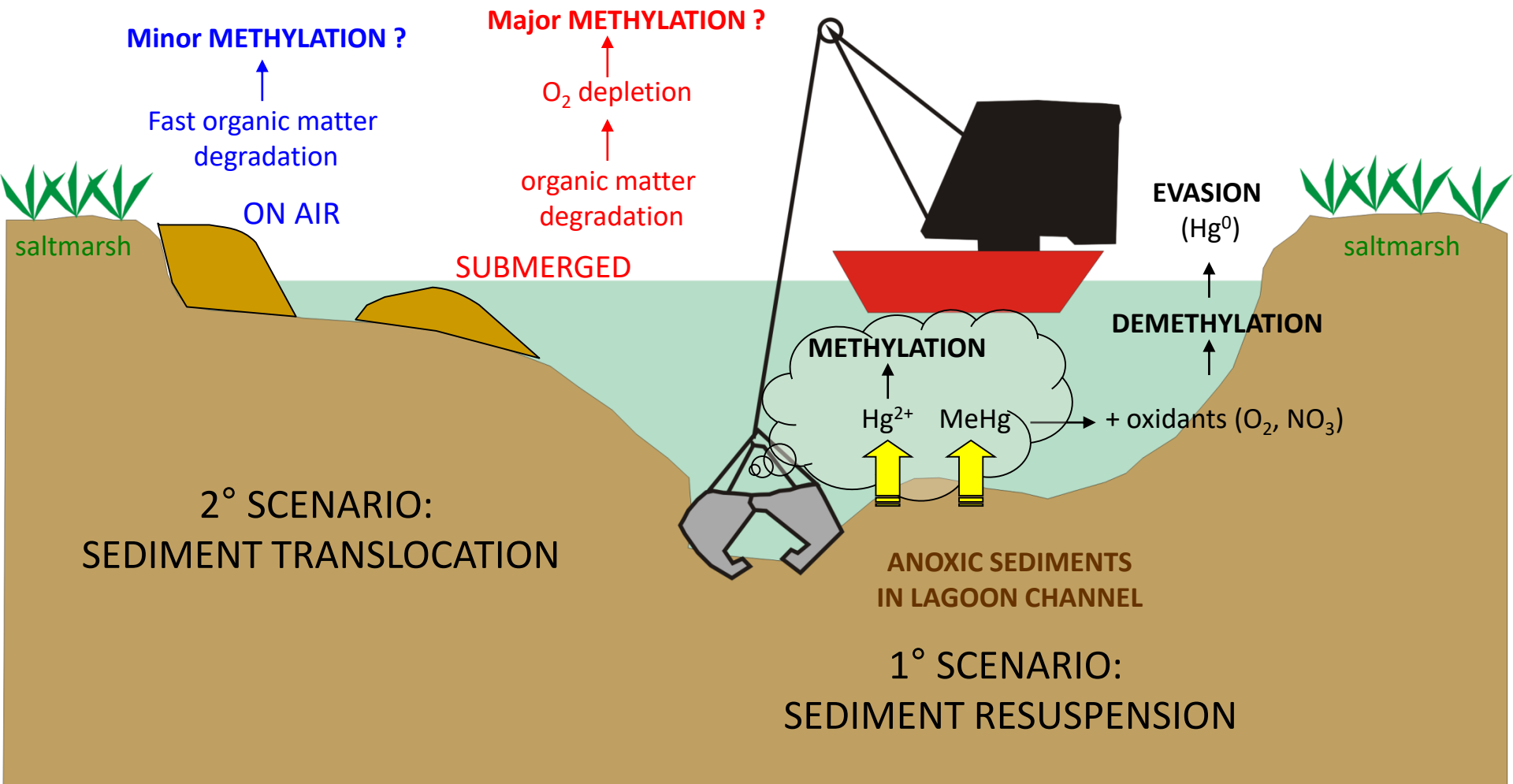
velma

canale di lagunare

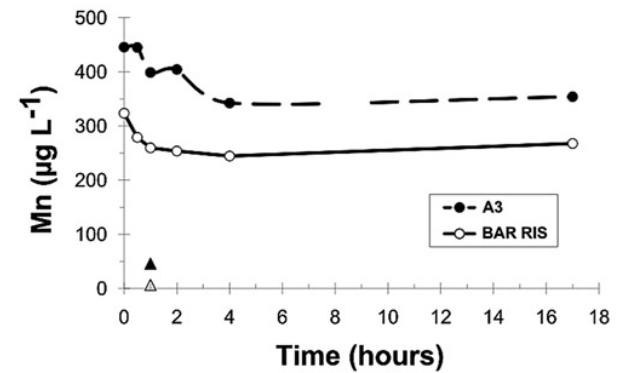
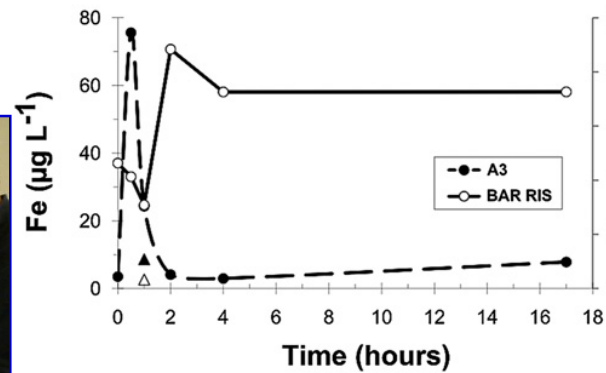
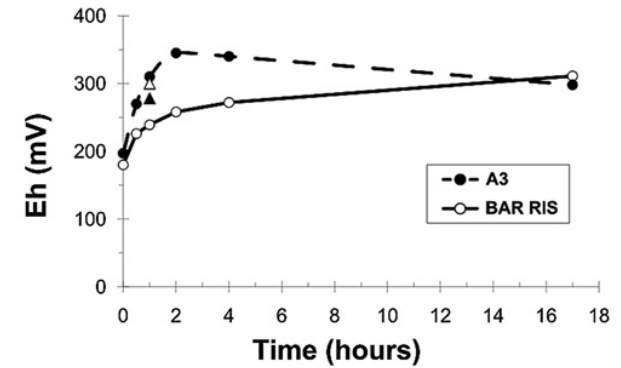
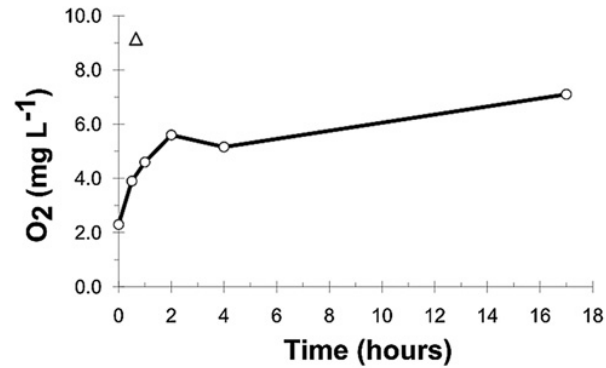
Laguna di Grado



Il DRAGAGGIO determina significativi cambiamenti nelle condizioni redox:  
l'attività batterica potrebbe influenzare la rimobilizzazione del Hg e viceversa!

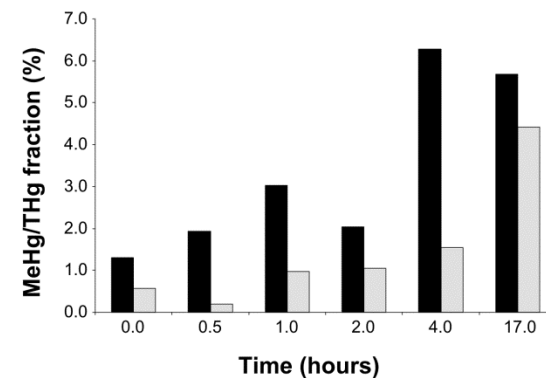
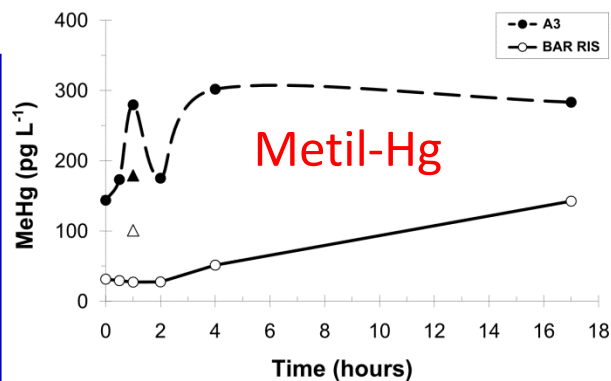
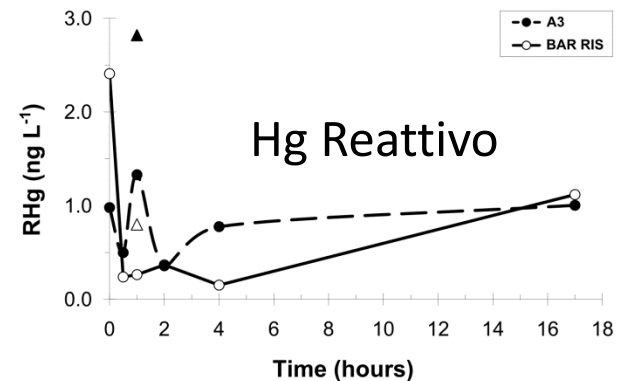
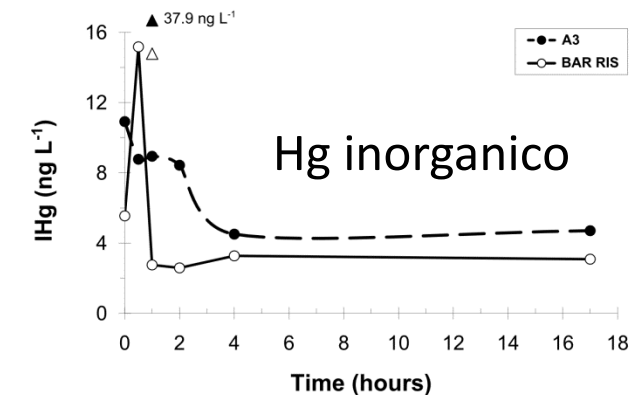
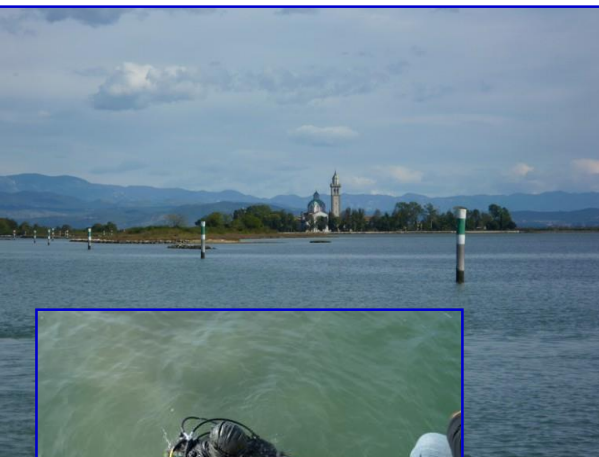


# Effetti delle operazioni di dragaggio sulla rimobilizzazione del Hg: simulazioni in laboratorio



Acquavita et al. (2012) ECSS

# Effetti delle operazioni di dragaggio sulla rimobilizzazione del Hg: simulazioni in laboratorio

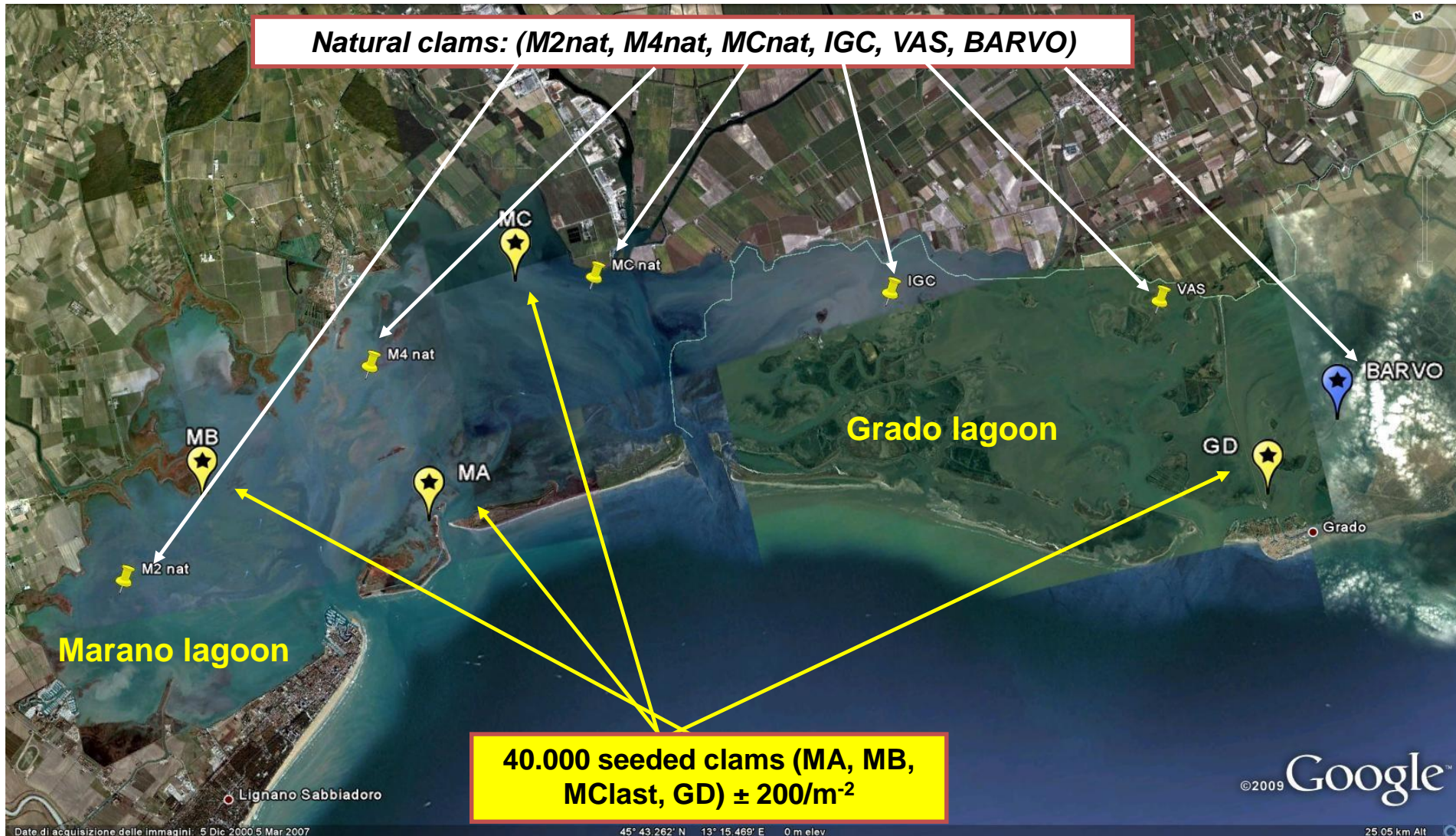


Acquavita et al. (2012) ECSS

La rimobilizzazione delle specie di Hg dalla fase solida a quella disciolta è risultata trascurabile subito dopo la risospensione.

# I risultati: bioaccumulo nelle vongole

Il bioaccumulo del Hg è stato verificato su individui naturali e «seminate» di *Tapes philippinarum* fino a superare la dimensione limite (28 mm) per la commercializzazione.



# Semina di *Tapes philippinarum* ( $18.0 \pm 1.6$ mm) provenienti dall'impianto di allevamento di Marano Lagunare in 4 siti prescelti ( $40.000$ individui, $200/m^2$ ) e misura del bioaccumulo di Hg e MeHg



Foce F. Aussa-Corno – sito MC

Foce F. Stella – sito MB

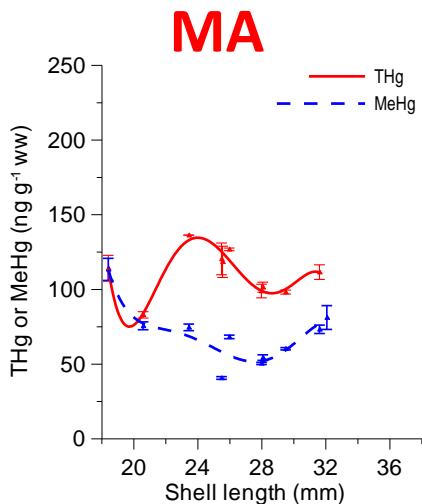
**16 mesi di campionamento**

**Analisi (ogni 45 gg)**

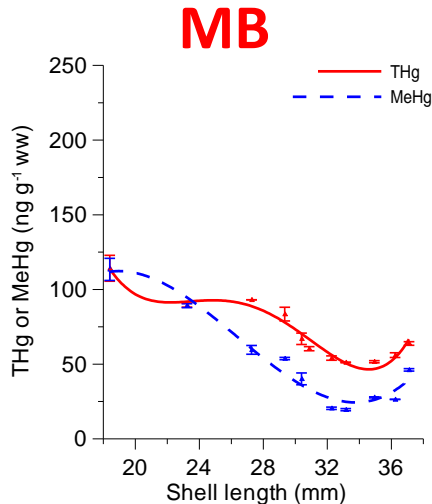
- biometria (n=30)
- Hg
- Metil-Hg



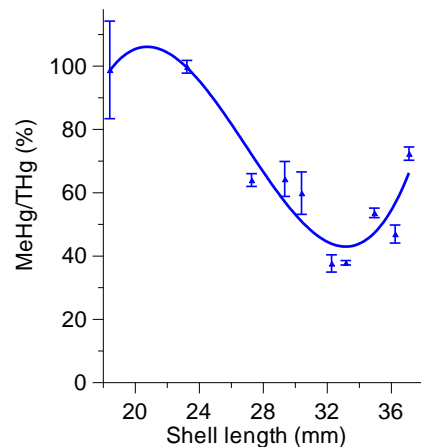
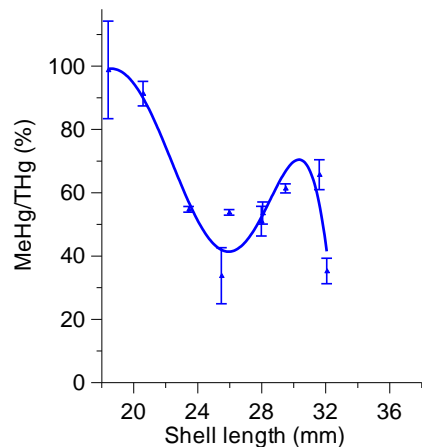
# I risultati: semina di *Tapes philippinarum* e verifica del bioaccumulo di Hg in Laguna di Marano



c) MA



d) MB

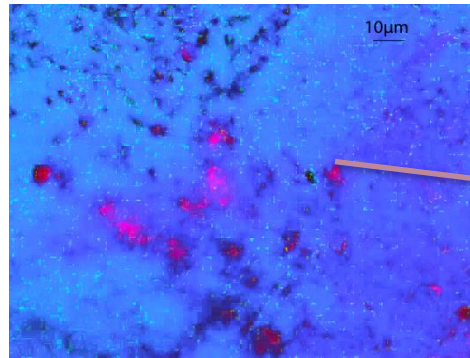


- Contenuto di Hg nelle *Tapes* sempre inferiore a  $500 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$ , limite per la commercializzazione.
- Con la crescita delle *Tapes*, le concentrazioni di Hg e Metil-Hg diminuiscono fino a raggiungere valori inferiori al seme di partenza!

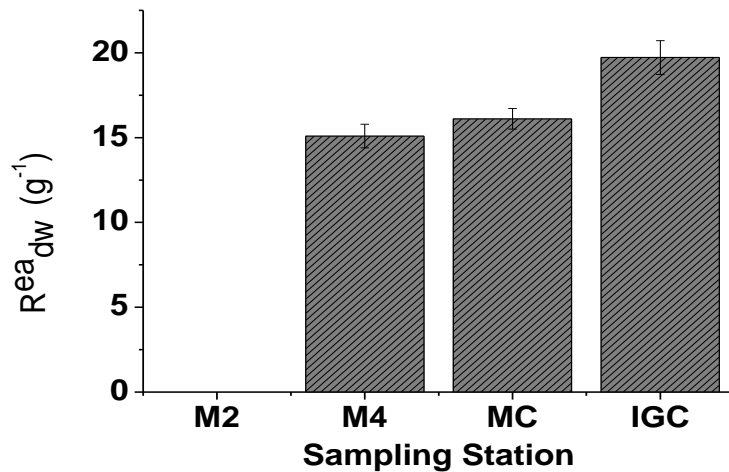
Diluizione del Hg nelle *Tapes*?  
Oppure....

## Risultati: microbiologia

Several bacterial strains were capable of reducing  $\text{Hg}^{2+}$  and volatilizing  $\text{Hg}(0)$ , thus contributing to Hg detoxification by removing Hg from sediments

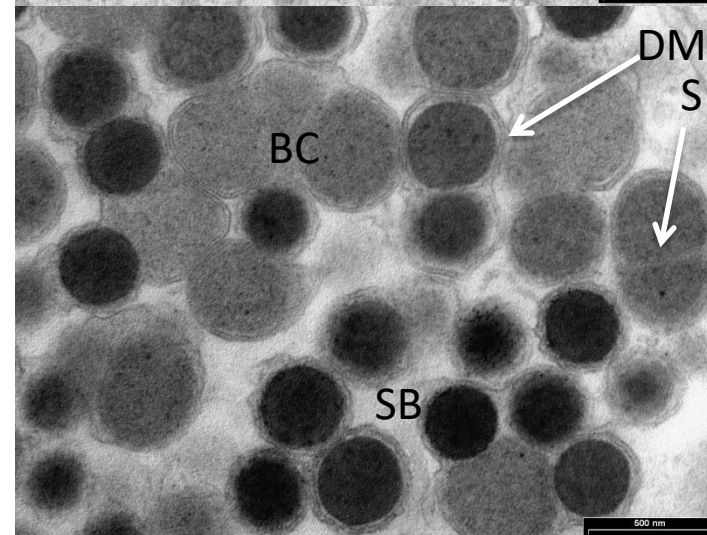
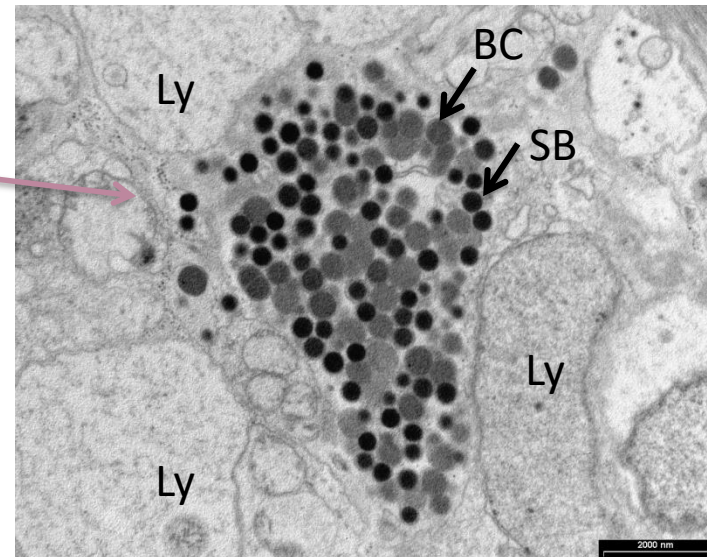


*Bacteria clumps in syphons (pinks pots) by FISH molecular probes EUB- 338 (I, II, and III)*



*Hg(0) volatilization reported as relative enzymatic activity per g syphon tissue*

*(Baldi et al., 2013 Env. Res.)*



*TEM micrographs of bacteria inside syphon clams at different magnifications*



## Raccolta delle vongole (popolazioni naturali) in 6 siti prescelti durante 2 campagne (invernale ed estiva).

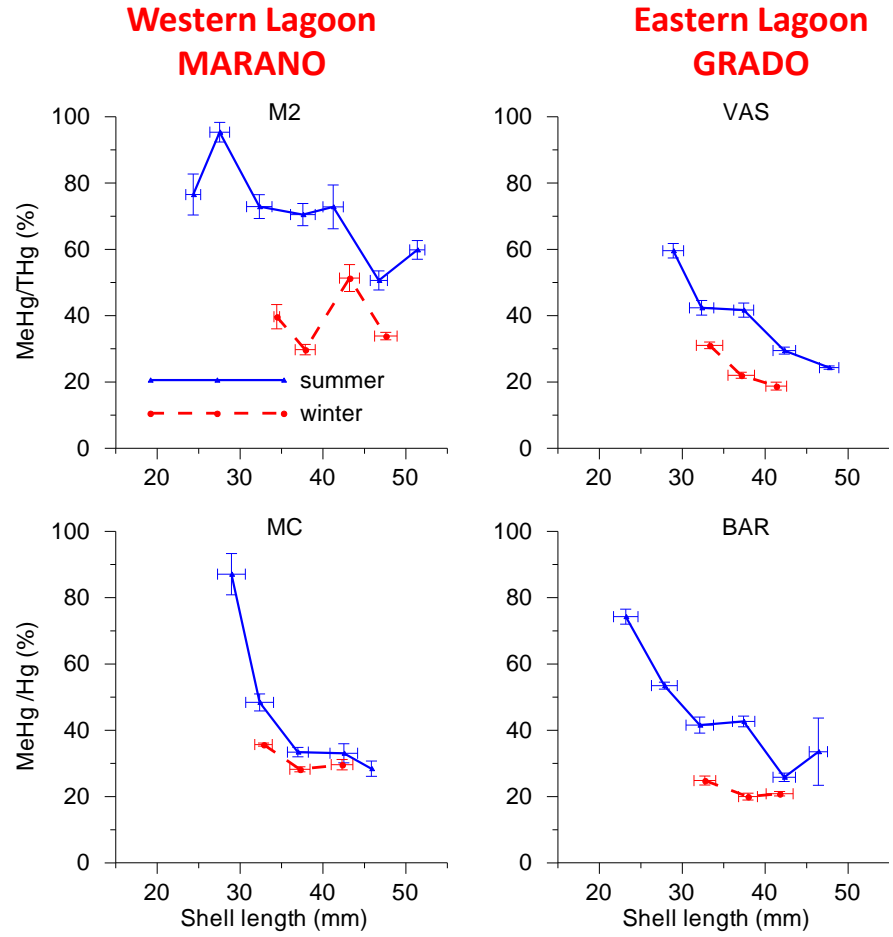
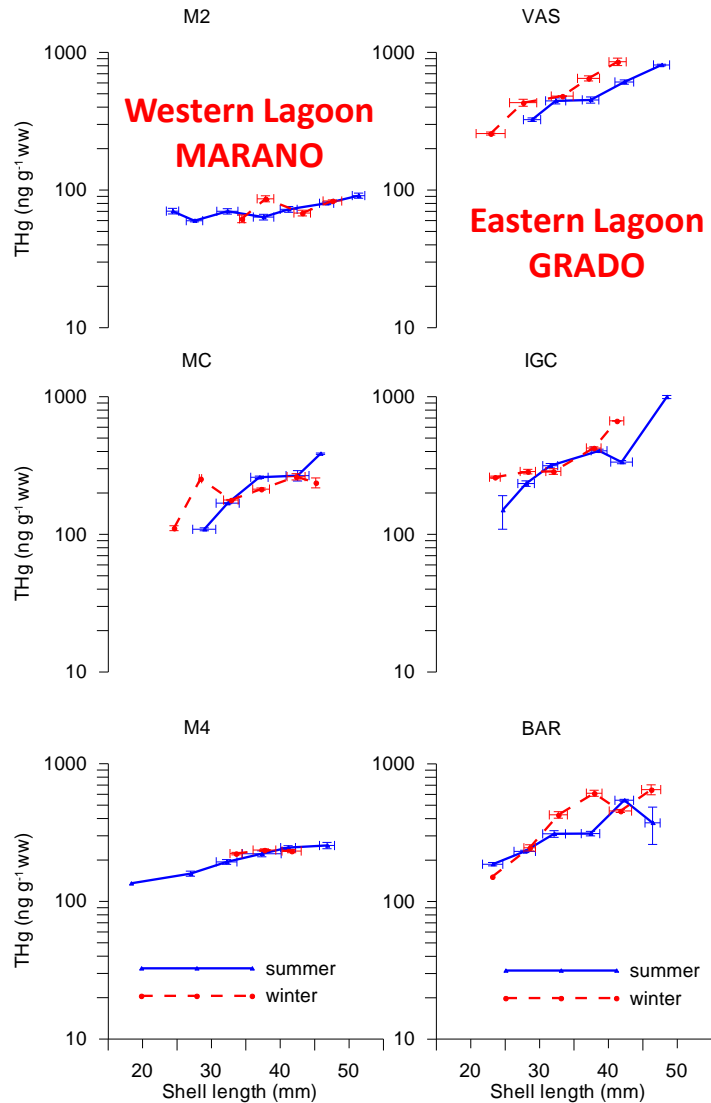
### Campionamenti

Luglio '08

Marzo '09



Il contenuto di Hg incrementa con la taglia del bivalve, superando i  $500 \text{ ng g}^{-1}$  (p.f.) per classi di taglia  $> 35 \text{ mm}$  nel settore orientale della Laguna.



MeHg in clams  
mean  $28-187 \text{ ng g}^{-1}$   
max  $35-194 \text{ ng g}^{-1}$

## Any «risk» if clams are consumed? Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI)

Hg: 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  body weight/week

MeHg: 1.6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  body weight/week

Per superare il PTWI, un adulto di 70 kg deve consumare giornalmente 51 grammi di peso di vongole naturali nella classe 45-50 mm o 60 grammi della dimensione 40-45 mm.

Tale consumo di vongole si tradurrebbe in un'ingestione settimanale di circa 400 g di vongole corrispondenti a circa 1.2-1.4 kg di prodotto fresco (la parte commestibile è il 30% del peso totale).

Considerando che 0.25 kg di vongole sono normalmente usati per preparare un pasto, per superare il PTWI, dovrebbero essere consumati 5-6 pasti in una settimana il che è altamente improbabile anche tra i pescatori.

$$RQ = \frac{EDI}{TDI}$$

where: EDI is THg (or MeHg) concentration x daily consumption  
TDI is estimated by the PTWI for a 70 kg adult.

**Table 3**  
Estimated daily intake (DI) of mercury and risk quotients (RQ) for the different size classes of Manila clams.

Site	Type	THg <sub>clams</sub> (ng g <sup>-1</sup> ww)	MeHg <sub>clams</sub> (ng g <sup>-1</sup> ww)	THg DI (µg day <sup>-1</sup> )	MeHg DI (µg day <sup>-1</sup> )	RQ <sub>THg</sub>	RQ <sub>MeHg</sub>
Class size	30–35 mm						
M2	Wild	65	37	2.4	1	0.05	0.09
M4	Wild	213	–	7.9	–	0.16	–
MC	Wild	217	74	8.0	3	0.16	0.17
IGC	Wild	298	–	11.0	–	0.22	–
VAS	Wild	462	166	17.1	6	0.34	0.38
BAR	Wild	275	127	10.2	5	0.20	0.29
MA	Reared	105	67	3.9	2	0.08	0.15
MB	Reared	57	26	2.1	1	0.04	0.06
Class size	35–40 mm						
M2	Wild	74	35	2.7	1	0.05	0.08
M4	Wild	225	–	8.3	–	0.17	–
MC	Wild	238	73	8.8	3	0.18	0.17
IGC	Wild	411	–	15.2	–	0.30	–
VAS	Wild	623	158	23.0	6	0.46	0.37
BAR	Wild	365	118	13.5	4	0.27	0.27
MB	Reared	54	27	2.0	1	0.04	0.06
Class size	40–45 mm						
M2	Wild	70	43	2.6	2	0.05	0.10
M4	Wild	283	–	10.5	–	0.21	–
MC	Wild	321	92	11.9	3	0.24	0.21
IGC	Wild	497	–	18.4	–	0.37	–
VAS	Wild	825	175	30.5	6	0.61	0.41
BAR	Wild	572	129	21.2	5	0.42	0.30
Class size	45–50 mm						
M2	Wild	81	34	3.0	1	0.06	0.08
M4	Wild	252	–	9.3	–	0.19	–
MC	Wild	235	–	8.7	–	0.17	–
IGC	Wild	985	–	36.5	–	0.73	–
VAS	Wild	–	–	–	–	–	–
BAR	Wild	410	108	15.2	4	0.30	0.25
Class size	50–55 mm						
M2	Wild	90	54	3.3	2	0.07	0.12

The intake is expressed as the amount of THg or MeHg in µg per person per day assuming a clam consumption of 37.0 g ww person<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>. The mean total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) content in clams are reported in the first two columns.

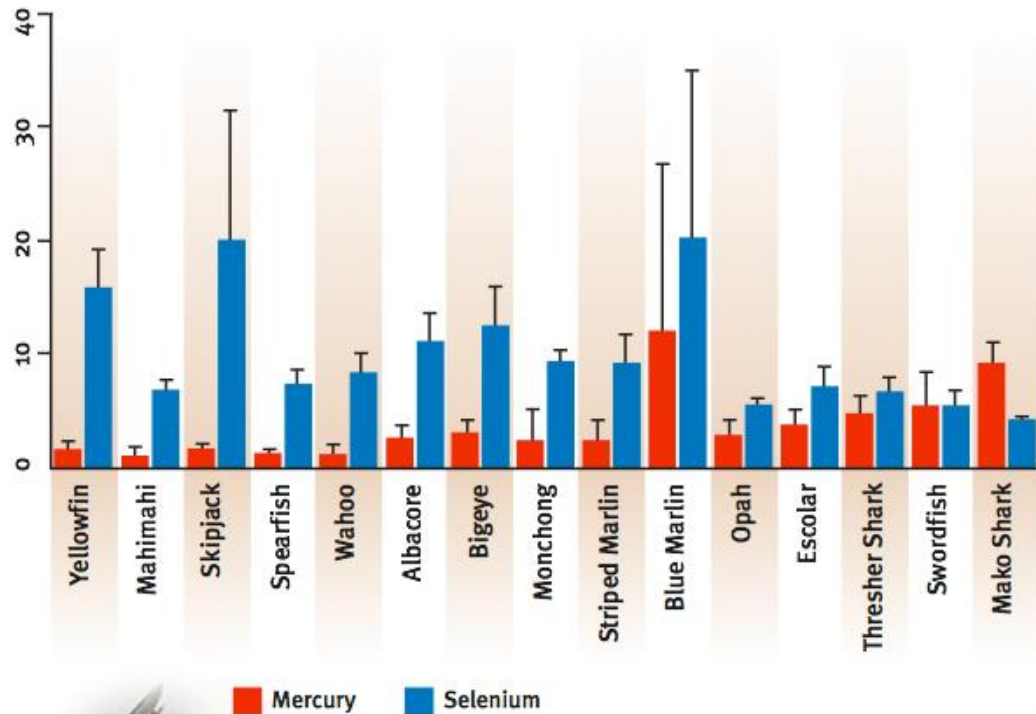
(Giani et al., 2012 Est. Coastal. Shelf Sci.)

# Selenium in Ocean Fish Protects Against Mercury

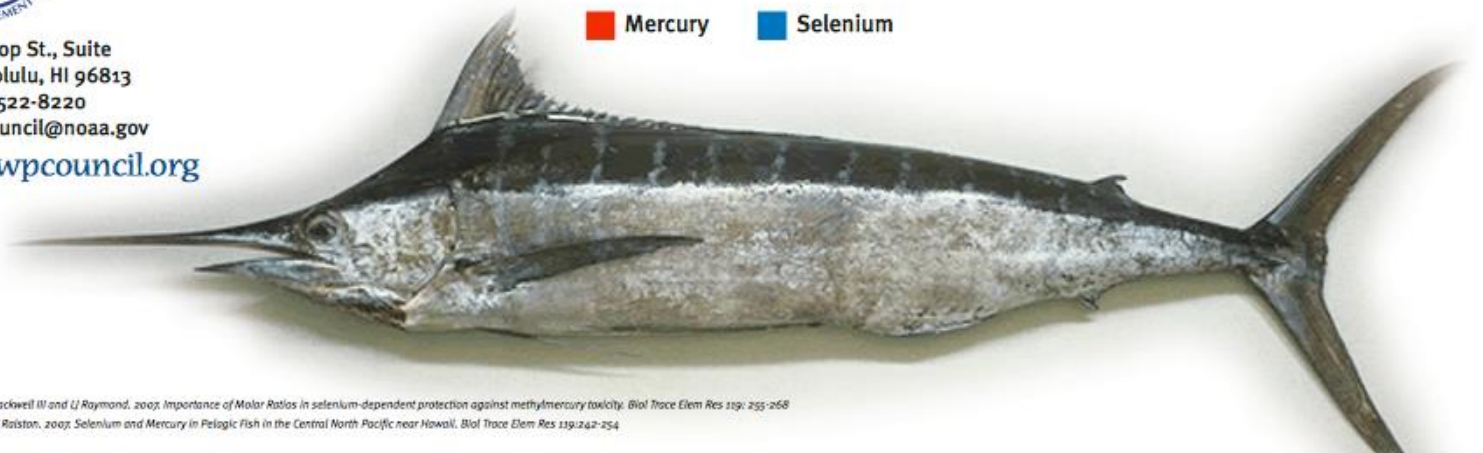
Selenium, an essential element in our diet, is vital to the body's antioxidant system and proper immune system function. It has anti-cancer effects and is known to detoxify metals including mercury.<sup>1</sup>

Regardless of the amount of mercury in fish, if the selenium level is higher, the fish is safe to eat. On the graph, molar concentrations of mercury and selenium in 15 Hawaii fish species are expressed as means  $\pm$  standard deviations. The graph lists the species from lowest to highest mercury-to-selenium ratios.<sup>2</sup>

All of our popular ocean fish are an excellent source of health promoting selenium as well as high quality protein and omega-3 fatty acids. (Mako shark is not popular or commonly eaten in Hawaii.) Our favorite fish are more likely to protect against mercury toxicity, than cause it.



1164 Bishop St., Suite  
 1400 Honolulu, HI 96813  
 Tel (808) 522-8220  
 info.wpcouncil@noaa.gov  
[www.wpcouncil.org](http://www.wpcouncil.org)




<sup>1</sup> Rolston NWC, JL Blackwell III and LJ Raymond, 2003. Importance of Molar Ratios in selenium-dependent protection against methylmercury toxicity. *Biol Trace Elem Res* 119: 255-268

<sup>2</sup> Kaneko J and NWC Rolston, 2007. Selenium and Mercury in Pelagic fish in the Central North Pacific near Hawaii. *Biol Trace Elem Res* 119:242-254

# Selenium Content of Common Foods

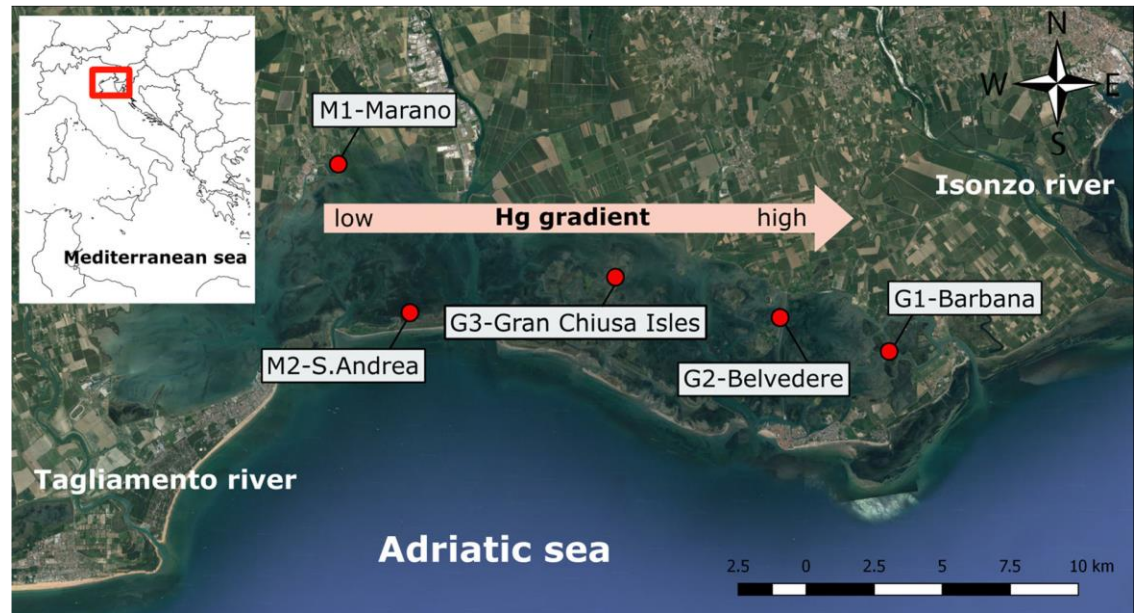
Micrograms per 100 grams food, uncooked

	Food	Selenium
	Brazil Nuts	1918.9
	Chicken liver	54.6
	Mackerel	44.1
	Shrimp	38.0
	Tuna, Yellowfin	26.5
	Halibut	36.5
	Eggs	31.7
	Mushrooms, brown	26.0
	Clams	24.3
	Turkey breast	22.4
	Chicken breast	17.8
	Ground beef	14.2
	Mushrooms, white	9.3
	Asparagus	2.3

Based on data retrieved from [Nutritiondata.com](http://Nutritiondata.com)

# MERCURIO NELLE ALOFITE DELLE BARENE DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO

*Pellegrini et al. (2017)*  
*Environ Geochem Health*



*Limonium narbonense* Mill.



*Sarcocornia fruticosa* (L.) J.A. Scott    *Atriplex portulacoides* L.



# L' "asparago di mare" (*Salicornia* o *Sarcocornia*)

Proprietà:

Pochissime calorie  
Vitamine A, B, C, D  
Ricca di I e Br  
Proprietà depurative

Consumo:

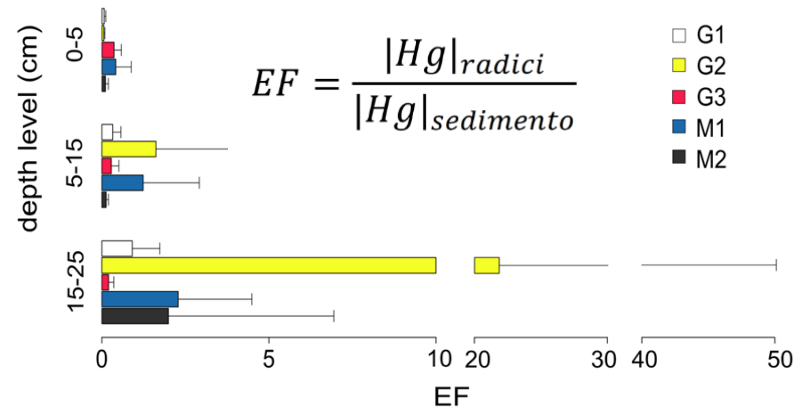
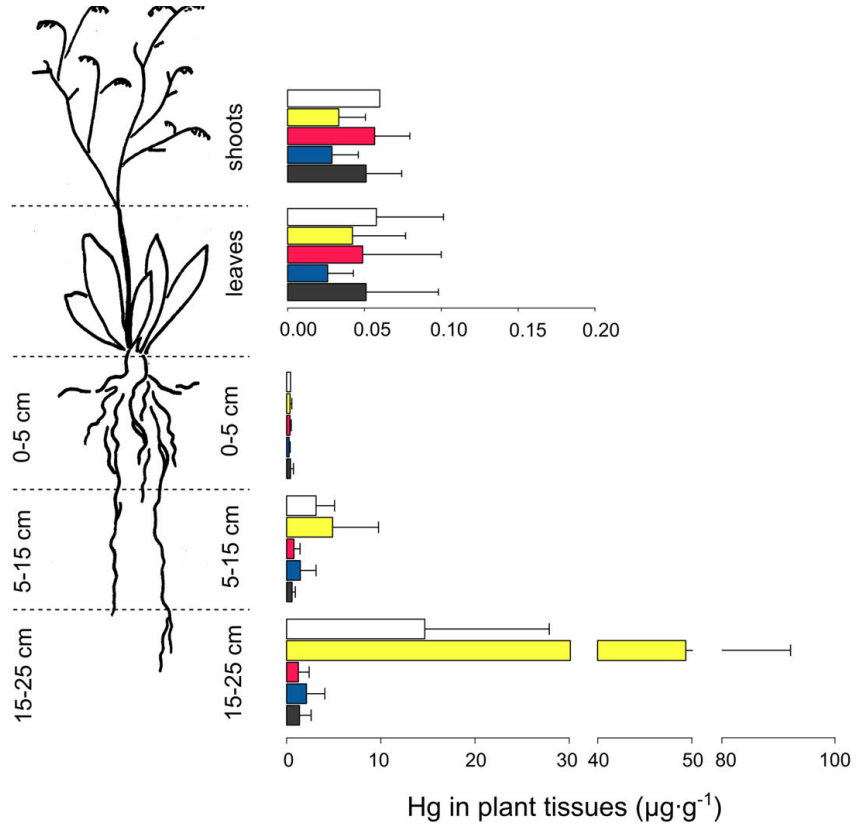
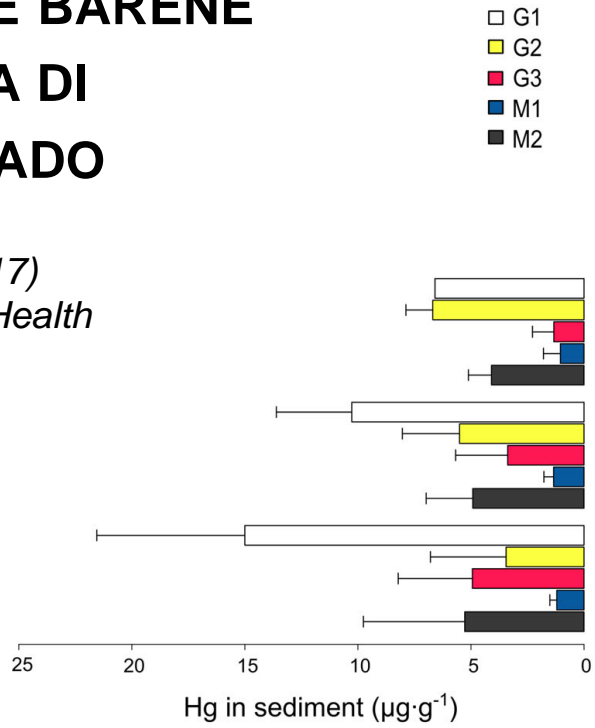
Insalata  
Conserva (olio o aceto)  
Frittate  
Zuppe  
Risotti



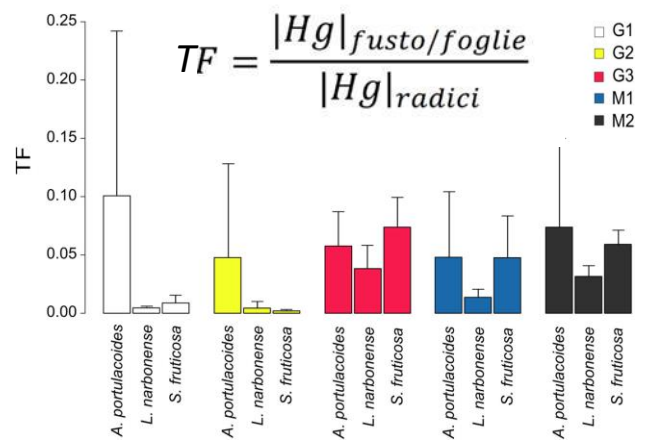


# MERCURIO NELLE ALOFITE DELLE BARENE DELLA LAGUNA DI MARANO E GRADO

Pellegrini et al. (2017)  
*Environ Geochem Health*



$$EF = \frac{|Hg|_{radici}}{|Hg|_{sedimento}}$$

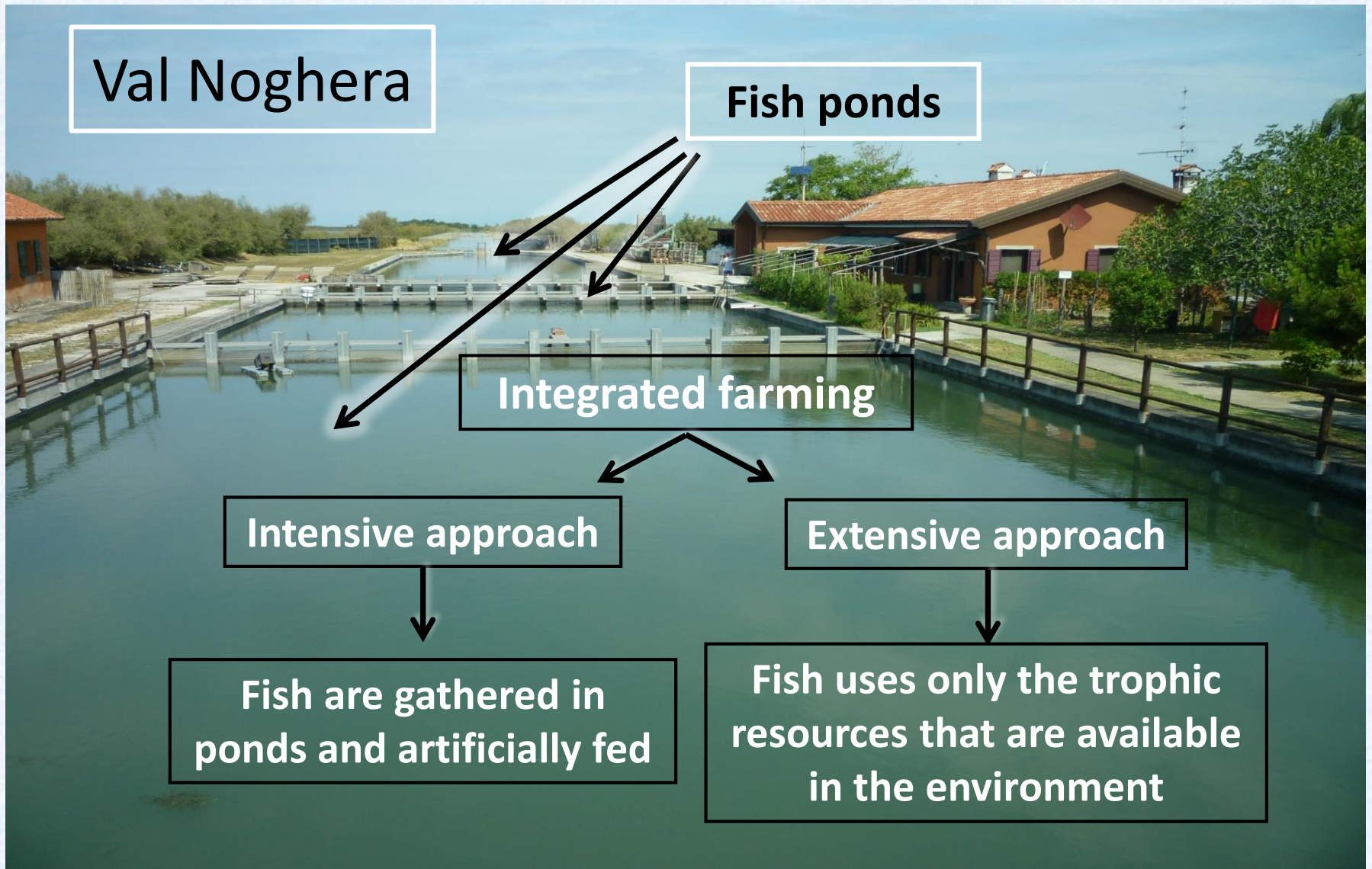


$$TF = \frac{|Hg|_{fusto/foglie}}{|Hg|_{radici}}$$

## Considerazioni finali

- La distribuzione areale e la quantità di Hg nei sedimenti sono tali che non è pensabile percorrere una strategia di bonifica classica su ampia scala ma piuttosto è da considerare un orientamento verso una gestione mirata alla mitigazione di potenziali rischi.
- Eventuale decorticamento dei fondali è possibile ma in aree limitate; rimangono i problemi legati alla gestione del materiale (casse di colmata, impianto trattamento fanghi sono soluzioni costose!).
- In generale, andrebbe verificata la mobilità del Hg dal sedimento per un eventuale “recupero” dei materiali in ambito lagunare (ne beneficerebbe anche il bilancio sedimentario della laguna!).
- Controllo dei flussi di marea entranti nelle Valli da pesca in condizioni di rilevante “torbidità” dell’acqua (es. piene fluviali, mareggiate).
- Evitare situazioni di ipossia/anossia anche per brevi periodi: la metilazione è particolarmente favorita in ambiente lagunare.
- Valutare l’importanza del Selenio nella dieta come mitigante del rischio di assunzione del Hg per il consumo di pesce.

# Da un approccio estensivo ad uno intensivo



# Mercury in some fish species

Preliminary data: extensive and integrated practices

Species	Age	Extensive practice (VN)	Integrated practice (VN)	Grado Lagoon	EC limit for market
	years	Hg (mg kg <sup>-1</sup> )			
<i>Dicentrarchus labrax</i>	2	3.31 - 5.53	0.071 - 0.127		0.5
<i>Sparus aurata</i>	2	1.74- 4.58	0.028 - 0.050		
<i>Sparus aurata</i>	1	1.52 - 4.07	not fed	*0.53 - 0.69	
<i>Chelon labrosus</i>	2	0.25 - 0.36			
<i>Liza saliens</i>	2	0.08 - 0.17			
<i>Liza aurata</i>	2	0.75 - 1.12		*0.21 - 0.32	
<i>Carcinus aestuarii</i>	n.d.	0.22 - 0.62		*0.18 - 0.41	

\* Data from ARPA FVG