

mercurilab mercury research interdisciplinary laboratory





SCAMBI GASSOSI DI Hg TRA ATMOSFERA E SUPERFICI NATURALI



Trieste, 13/12/2023

Ciclo biogeochimico del mercurio



Gonzalez-Raymat et al., 2017, Env.Poll.



Fonti di emissione naturali:

- **PRIMARIE**: mobilizzazione del Hg nelle riserve litosferiche;
- SECONDARIE: re-emissione del Hg precedentemente deposto (suoli, corpi idrici)

Fonti di emissione del Hg





Ariya et al., 2015

Il mercurio in atmosfera



Ariya et al., 2015; Chem. Rev.

- 3 diverse forme: Hg⁰ (GEM: Gaseous Elemental Mercury, ~95% del totale), Hg²⁺, Hg-p
- Background emisfero boreale = 1.5-1.7 ng m⁻³ (Sprovieri et al., 2010)

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

 Tra zone marine, rurali e urbane si osservano concentrazioni e pattern temporali (sia giornalieri che stagionali) diversi in funzione di numerosi fattori (es. radiazione solare, venti e rimescolamento atmosferico, distanza dalle sorgenti antropiche, composizione chimica dell'atmosfera, ...)

Monitoraggio Hg atmosferico

- 1. Aspirazione attiva del campione d'aria
 - a) Postazioni fisse
 - b) Strumentazione portatile
- 2. Campionatori passivi
- 3. Biomonitoraggio



TEKRAN 2537X (CV-AFS)





Cabassi et al., 2022



Xanthoria parietina



McLagan et al., 2016

Ren et al., 2020

Ciclo biogeochimico del mercurio



Il mercurio in ambiente marino

- Hg²⁺ specie chiave nel ciclo biogeochimico del Hg in acqua:
 - Complessazione e sedimentazione
 - Metilazione
 - Riduzione a Hg⁰
- Sedimenti: sink e/o fonte secondaria
- Deposizioni atmosferiche (umide e secche) principale fonte di Hg in ambiente oceanico
- Apporti legati al trasporto fluviale, scarichi diretti o erosione importanti solo in aree costiere



Fitzgerald et al., 2007

Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria

- Oceani responsabili di circa 1/3 emissioni GEM globali
- Potenziale via di detossificazione per l'ambiente acquatico (riduzione Hg²⁺ disponibile per la metilazione)
- Emissione in forma di Hg⁰ volatile (in acqua indicato come DGM, *Dissolved Gaseous Mercury*) formato per via:
 - Fotochimica (irraggiamento UV, abbondanza e struttura materia organica disciolta)
 - Biotica (detossificazione, dark reduction, rilascio essudati riducenti)



Flussi effusivi all'interfaccia acqua-aria

 Flussi innescati quando le acque superficiali risultano soprasature in DGM rispetto all'atmosfera secondo l'equilibrio previsto dalla legge di Henry

 $SR = [DGM]_{aq} \frac{H}{[GEM]_{air}}$ SR > 1 = EMISSIONE SR < 1 = DEPOSIZIONE

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)

- Svariati fattori influenti:
 - Concentrazioni di Hg in acqua e aria
 - Radiazione incidente, temperatura, salinità
 - Presenza di particellato e materia organica
 - Turbolenza (vento, correnti, onde, maree)



Kotnik et al., 2017

Stima attraverso metodi diretti (camere di flusso) o indiretti (modelli micrometeorologici, eddy covariance, ...)

Camere di flusso

- Flussi stimati in base alla variazione delle concentrazioni di GEM all'interno di uno spazio confinato
- Parete trasparente (plexiglas, teflon, quarzo, ...)
- Accoppiate ad analizzatori in continuo di Hg gassoso
- Assenza di un protocollo standard → diverse forme e dimensioni in letteratura





Sizmur et al., 2017



Rinklebe et al., 2009







Sizmur et al., 2017

Canario et al., 2017



Bagnato et al., 2014





Cizdziel et al., 2019

Graydon et al., 2006

Camere di flusso



Livingston and Hutchinson, 1995



Camere di flusso

<u>Vantaggi</u>

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

<u>Svantaggi</u>

- Mancanza di un protocollo standard di misura
- Alterazione delle condizioni micrometeorologiche interne (es. temperatura, vento)
- Ridotta impronta a terra
- Possibili bias nella stima dei flussi dati da:
 - Parametri della camera (turnover time, forma, dimensione)
 - Instaurarsi di flussi turbolenti all'interno

Caso studio: Flussi di Hg gassoso all'interfaccia acqua-aria in ambienti costieri contaminati

Science of the Total Environment 668 (2019) 925-935



OBIETTIVI DELLO STUDIO

Determinazione dei flussi effusivi di GEM all'interfaccia acqua-aria in diversi siti di un'area costiera altamente contaminata (laguna di Grado):

- · Individuazione dei principali fattori influenti
- Valutazione di un'eventuale variabilità stagionale
- Valutazione del possibile legame tra flussi e contaminazione di sedimenti e colonna d'acqua

1. Aree di studio

- VN1 e VN3: valle da pesca (Val Noghera)
- **G**: ambiente lagunare aperto
- P: zona meno contaminata del Golfo di Trieste



- Val Noghera già caratterizzata:
 - Contaminazione da Hg del sedimento e mobilità verso colonna d'acqua (Petranich et al., 2018a)
 - Stato trofico (Petranich et al. 2018b)

 3 campagne stagionali (estateautunno-inverno)

Floreani et al., 2019

 5/6 misurazioni lungo il periodo diurno



2. Materiali e metodi *Flussi effusivi Hg*

- Camera di flusso flottante trasparente in Plexiglas[®] (Bagnato et al., 2013)
- Misura in continuo GEM all'interno della camera (AAS: Lumex RA915-M)
- Tempo di misura: 10-15 min



F=flusso Hg [ng m⁻² h⁻¹] Q=flusso di aspirazione dello strumento [m³ s⁻¹] A=area di base della camera [m²] C_{f} =concentrazione GEM alla fine dell'esperimento (outlet) C_{i} =concentrazione GEM all'inzio dell'esperimento (inlet)





Concentrazioni di GEM all'interno della camera



3. Risultati 3.1 Flussi effusivi medi di GEM



Sito	Range min-max DHg (ng L ⁻¹)	Range min-max flussi (ng m ⁻² h ⁻¹)
Pirano (P)	< 0.63 - 5.47	6.03 - 68.0
Grado (G)	1.06 – 26.5	11.4 – 97.4
VN1	3.45 – 71.5	15.9 – 86.8
VN3	0.85 – 44.5	16.4 - 64.0

- Evidente variabilità stagionale:
 - Effetti della radiazione
 - Solubilità del DGM
 - Attività microbica
- Flussi paragonabili tra i vari siti nonostante le diverse concentrazioni di Hg totale disciolto
- Valori relativamente elevati
 - Ambiente costiero
 - Contaminazione

3. Risultati *3.1 Flussi effusivi medi di GEM*



Floreani et al., 2019

3. Risultati 3.2 Correlazione flussi GEM – radiazione e temperatura



3. Risultati 3.3 Variazione giornaliera flussi GEM



- Assenza di un trend diurno comune
- Scarsa corrispondenza con gli andamenti di radiazione e temperatura dell'acqua
- Elevata sito-specificità:
 - Esaurimento pool DGM disponibile ad evasione (P, VN1, VN3)
 - Possibile influenza condizioni idrodinamiche colonna d'acqua (P: vento; G: flusso tidale)
 - Evasione limitata da torbidità (VN1 e <u>VN3</u>)

Estensione: Flussi di Hg gassoso durante le 24 ore



OBIETTIVI DELLO STUDIO

- Indagare le dinamiche alla base dei flussi di GEM all'interfaccia acqua-aria durante l'intero arco delle 24h in due ambienti (VN3 e P) caratterizzati da condizioni estremamente diverse in termini di:
 - Grado di contaminazione
 - Idrodinamicità
- Valutare l'eventuale contributo complessivo dell'evasione di GEM nel ridurre la disponibilità di Hg in colonna d'acqua

Aree di studio



 Monitoraggio nelle stagioni più favorevoli per il rilascio di GEM (estate, autunno e primavera)

Materiali e metodi Determinazione del DGM

- Campione d'acqua sottoposto a *bubbling* con un flusso costante di gas in un sistema chiuso
- GEM «estratto» convogliato all'analizzatore Lumex

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

[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





O'Driscoll et al., 2019

Principali risultati DGM e flussi

- Flussi paragonabili nonostante il diverso livello di contaminazione
- In valle da pesca:
 - Rilevante produzione di DGM (anche di notte, biotica?) ma esigua percentuale totale disciolto (< 5%)
 - Hg perso per volatilizzazione è un'esigua percentuale del totale presente in acqua







DGM concentrations

Principali risultati DGM e flussi

- Presenza di un *lag* tra radiazione e DGM
- DGM e flussi relativamente costanti di notte in Val Noghera
- Forte influenza condizioni idrodinamiche
 - VN: scarsa dinamicità limita scambi gassøsi
 - P: picchi di emissione corrispondenti a maggior turbolenza



Il mercurio in ambiente terrestre

- Presente in diverse forme (Hg-OM, HgS, Hg⁰, ...) che influenzano la mobilità
- In zone incontaminate il Hg deriva principalmente da deposizioni atmosferiche
- Rapida immobilizzazione (complessazione, adsorbimento sulle superfici)
- Emissione secondaria in forma gassosa (Hg⁰) dopo desorbimento in funzione di vari fattori
 - Radiazione incidente
 - Temperatura aria e suolo
 - Concentrazioni Hg atmosferico
 - Grado di copertura e disturbo del suolo
 - Abbondanza e struttura materia organica



Pannu et al., 2014

Caso studio: Flussi di Hg gassoso da suoli contaminati



OBIETTIVI DELLO STUDIO

- Indagare la possibile ri-emissione di Hg gassoso da suoli contaminati da Hg nella pianura isontina valutando:
 - Variabilità stagionale (estate, autunno, inverno)
 - · Variabilità diurna (in funzione soprattutto di radiazione incidente e temperatura)
 - · Influenza della presenza o assenza di copertura erbacea

Introduzione Flussi Hg suolo-aria pianura isontina



- Misure ad intervalli di tempo regolari lungo il periodo diurno (circa 1h) sia su suolo nudo che coperto da vegetazione erbacea
- THg nei suolo = 2-25 mg/kg (> 70% α-HgS: contaminazione di origine mineraria)



Metodi <u>Stima flussi di Hg gassoso interfaccia suolo-aria</u>



Risultati

Flussi medi Hg gassoso all'interfaccia suolo-aria



Media globale siti minerari¹
 Media globale siti naturalmente arricchiti¹

	Flux min (ng m ⁻² h ⁻¹)	Flux max (ng m ⁻² h ⁻¹)
Suoli nudi	32.8±10.1	800.2±178.8
Suoli vegetati	15.2±4.5	344.6±36.2

- Flussi da suolo nudo significativamente più elevati che da suolo vegetato
- Emissione massima in estate (irraggiamento, alte temperature)
- Buona correlazione Hg totale flussi in estate e autunno, soprattutto per i suoli privi di vegetazione



Floreani et al., 2023b; ¹Agnan et al., 2016

MERCURIO GASSOSO IN ATMOSFERA



- Soglia di attenzione per la salute umana = 1000 ng m⁻³ (WHO, 2000)
- Scarsa differenza tra i valori osservati nelle diverse stagioni
- Rapida diluizione in atmosfera



Risultati Variazione diurna flussi

- Buona corrispondenza tra l'andamento della radiazione UV ed i flussi di Hg gassoso
- Rapida risposta dei flussi all'ombreggiamento (es. nuvole, presenza di alberi, ...)
- Minor corrispondenza con l'andamento della temperatura del suolo, meno variabile



FLUSSI Hg GASSOSO: Pianura Isonzo vs. Idria

Lačna voda b

0 25 50 m



PS₂



Δ.

1

2

4

FLUSSI Hg GASSOSO: Pianura Isonzo vs. Idria





GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

Bibliografia (1)

- Agnan, Y., Le Dantec, T., Moore, C.W., Edwards, G.C., Obrist, D., 2016. New Constraints on Terrestrial Surface-Atmosphere Fluxes of Gas eous Elemental Mercury Using a Global Database. Environ. Sci. Technol. 50, 507–524. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04013
- Ariya, P.A., Amyot, M., Dastoor, A., Deeds, D., Feinberg, A., Kos, G., Poulain, A., Ryjkov, A., Semeniuk, K., Subir, M., Toyota, K., 2015. Mer cury Physicochemical and Biogeochemical Transformation in the Atmosphere and at Atmospheric Interfaces: A Review and Future Direction s. Chem. Rev. 115, 3760–3802. https://doi.org/10.1021/cr500667e
- Bagnato, E., Barra, M., Cardellini, C., Chiodini, G., Parello, F., Sprovieri, M., 2014. First combined flux chamber survey of mercury and CO2 emissions from soil diffuse degassing at Solfatara of Pozzuoli crater, Campi Flegrei (Italy): Mapping and quantification of gas release. J. Vol canol. Geotherm. Res. 289, 26–40. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.10.017
- Bagnato, E., Sproveri, M., Barra, M., Bitetto, M., Bonsignore, M., Calabrese, S., Di Stefano, V., Oliveri, E., Parello, F., Mazzola, S., 2013. Th e sea-air exchange of mercury (Hg) in the marine boundary layer of the Augusta basin (southern Italy): Concentrations and evasion flux. Ch emosphere 93, 2024–2032. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.025
- Cabassi, J., Lazzaroni, M., Giannini, L., Mariottini, D., Nisi, B., Rappuoli, D., Vaselli, O., 2022. Continuous and near real-time measurements
 of gaseous elemental mercury (GEM) from an Unmanned Aerial Vehicle: A new approach to investigate the 3D distribution of GEM in the lo
 wer atmosphere. Chemosphere 288, 132547. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132547
- Canário, J., Poissant, L., Pilote, M., Caetano, M., Hintelmann, H., O'Driscoll, N.J., 2017. Salt-marsh plants as potential sources of Hg0 into t he atmosphere. Atmos. Environ. 152, 458–464. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.011
- Cizdziel, J. V., Zhang, Y., Nallamothu, D., Brewer, J.S., Gao, Z., 2019. Air/surface exchange of gaseous elemental mercury at different lands capes in Mississippi, USA. Atmosphere (Basel). 10, 538. https://doi.org/10.3390/atmos10090538
- Dill, C., Kuiken, T., Zhang, H., Ensor, M., 2006. Diurnal variation of dissolved gaseous mercury (DGM) levels in a southern reservoir lake (T ennessee, USA) in relation to solar radiation. Sci. Total Environ. 357, 176–193. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.011
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury. Chem. Rev. 107, 641–662. https://doi.org/10.1021/cr050353m

Bibliografia (2)

- Floreani, F., Acquavita, A., Petranich, E., Covelli, S., 2019. Diurnal fluxes of gaseous elemental mercury from the water-air interface in coast al environments of the northern Adriatic Sea. Sci. Total Environ. 668, 925–935. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.012
- Floreani, F., Barago, N., Acquavita, A., Covelli, S., Skert, N., Higueras, P., 2020. Spatial distribution and biomonitoring of atmospheric mercu ry concentrations over a contaminated coastal lagoon (Northern Adriatic, Italy). Atmosphere (Basel). 11, 1280. https://doi.org/10.3390/atmos 11121280
- Floreani, F., Barago, N., Klun, K., Faganeli, J., Covelli, S., 2023a. Dissolved gaseous mercury production and sea-air gaseous exchange in i mpacted coastal environments of the northern Adriatic Sea
 ⁺. Environ. Pollut. 332, 121926. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121926
- Floreani, F., Zappella, V., Faganeli, J., Covelli, S., 2023b. Gaseous mercury evasion from bare and grass-covered soils contaminated by mining and ore roasting (Isonzo River alluvial plain, Northeastern Italy). Environ. Pollut. 318, 120921. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120 921
- Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., Jiang, G., Cai, Y., 2017. Elemental mercury: Its unique properties affect its b ehavior and fate in the environment. Environ. Pollut. 229, 69–86. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.101
- Graydon, J.A., St. Louis, V.L., Lindberg, S.E., Hintelmann, H., Krabbenhoft, D.P., 2006. Investigation of mercury exchange between forest c anopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. Environ. Sci. Technol. 40, 4680–4688. https://doi.org/10.1021/es0604 616
- Kotnik, J., Horvat, M., Begu, E., Shlyapnikov, Y., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2017. Dissolved gaseous mercury (DGM) in the Mediterranean S ea: Spatial and temporal trends. Mar. Chem. 193, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.03.002
- Livingston, G.P., Hutchinson, G.L., 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error, in: Matso n, P.A., Harriss, R.C. (Eds.), Methods in Ecology. Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water. Blackwell Science Oxf ord, Malden, MA, pp. 14–51.
- McLagan, D.S., Mitchell, C.P.J., Huang, H., Lei, Y.D., Cole, A.S., Steffen, A., Hung, H., Wania, F., 2016. A High-Precision Passive Air Samp ler for Gaseous Mercury. Environ. Sci. Technol. Lett. 3, 24–29. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00319

Bibliografia (3)

- O'Driscoll, N.J., Covelli, S., Petranich, E., Floreani, F., Klapstein, S., Acquavita, A., 2019. Dissolved Gaseous Mercury Production at a Marine A quaculture Site in the Mercury-Contaminated Marano and Grado Lagoon, Italy. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 103. https://doi.org/10.1007/s001 28-019-02621-1
- Pannu, R., Siciliano, S.D., O'Driscoll, N.J., 2014. Quantifying the effects of soil temperature, moisture and sterilization on elemental mercury for mation in boreal soils. Environ. Pollut. 193, 138–146. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.023
- Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, A., De Vittor, C., Faganeli, J., Contin, M., 2018a. Benthic nutrient cycling at the sediment-water interface in a lagoon fish farming system (northern Adriatic Sea, Italy). Sci. Total Environ. 644, 137–149. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.310
- Petranich, E., Covelli, S., Acquavita, A., Faganeli, J., Horvat, M., Contin, M., 2018b. Evaluation of mercury biogeochemical cycling at the sedime nt–water interface in anthropogenically modified lagoon environments. J. Environ. Sci. (China) 68, 5–23. https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.01
 4
- Ren, X., Luke, W.T., Kelley, P., Cohen, M.D., Olson, M.L., Walker, J., Cole, R., Archer, M., Artz, R., Stein, A.A., 2020. Long-term observations of atmospheric speciated mercury at a coastal site in the northern gulf of mexico during 2007-2018. Atmosphere (Basel). 11. https://doi.org/10.339 0/atmos11030268
- Rinklebe, J., During, A., Overesch, M., Wennrich, R., Stärk, H.J., Mothes, S., Neue, H.U., 2009. Optimization of a simple field method to determine mercury volatilization from soils-Examples of 13 sites in floodplain ecosystems at the Elbe River (Germany). Ecol. Eng. 35, 319–328. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.04.019
- Shi, T., Gong, Y., Ma, J., Wu, H., Yang, S., Ju, T., Qu, Y., Liu, L., 2020. Soil-air exchange of mercury from agricultural fields in Zhejiang, East Ch ina: Seasonal variations, influence factors, and models of fluxes. Chemosphere 249, 126063. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.12606 3
- Sizmur, T., McArthur, G., Risk, D., Tordon, R., O'Driscoll, N.J., 2017. Gaseous mercury flux from salt marshes is mediated by solar radiation an d temperature. Atmos. Environ. 153, 117–125. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.024
- UN Environment, 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland.