

Corso di Laurea SAMAC

A.A. 2025-2026

Prof. Stefano Covelli

Dipartimento di Matematica, Informatica e Geoscienze (MIGe)
Palazzina N – Comprensorio di S.Giovanni, Via Weiss 8, Trieste

Tel. 040.5582031
covelli@units.it

Orario di ricevimento:...su appuntamento! Scrivetemi una e-mail !!!

<http://www.mercurilab.units.it>



CHI SIAMO...



Elisa Petranich



Lab Technician

Elena Pavoni



Researcher



Prof. Stefano Covelli

Federico Floreani



Post-doc

Chiara Pisoni



PhD student



...Mercurio...

CHI SIAMO...

...Mercurio, ma non solo!



TREE
Lab



University of Trieste

Mercurilab
mercury research interdisciplinary laboratory

Dipartimento di

**Matematica, Informatica
e Geoscienze**

TrEELab

Trace Elements
in the Environment
Laboratory

**Prof. Gianpiero Adami
Prof. Matteo Crosera**



Dipartimento di
Scienze Chimiche e
Farmaceutiche

**Prof.ssa Francesca
Larese Filon**



Dipartimento di
Scienze Mediche,
Chirurgiche e della
Salute

*Unità Clinico Operativa di
Medicina del Lavoro*



DI COSA CI OCCUPIAMO

GEOCHIMICA AMBIENTALE

QUALITÀ AMBIENTALE

AREE MINERARIE

INTERFACCIA ACQUA-SEDIMENTO

INTERFACCIA ACQUA-ARIA

INTERFACCIA SUOLO-ARIA



CHIMICA ANALITICA

QUALITÀ AMBIENTALE

BENI CULTURALI

VIE DI ESPOSIZIONE
(PERMEAZIONE CUTANEA)

MONITORAGGIO LUOGHI DI LAVORO



MEDICINA DEL LAVORO

QUALITÀ AMBIENTALE

RIPERCUSSIONI SULLA
SALUTE

TOSSICOLOGIA



Bioaccumulo

*Aree
Minerarie*



*Aree
Minerarie*



Ambiente marino - costiero



Interfaccia acqua - sedimento



Interfaccia acqua - aria



Sedimenti



Beni culturali



*Permeazione
cutanea*



Interfaccia suolo - aria



Il particolato in sospensione

(TSM = Total Suspended Matter; SPM = Suspended Particulate Matter)

Def.: trattenuto su filtro con porosità nominale tra 0.4 e 0.5 μm ($1 \cdot 10^{-6}$ m)

- Limite inferiore: stato colloidale e/o “disciolto”
- Limite superiore: 100 μm *Visher* (1969)
 - 50 μm scuola olandese
 - 70 e 100 μm *Moss* (1963)
 - 62.5 μm *Wentworth* (1922)

Baudo e Bertoni (1984) danno le seguenti indicazioni dimensionali delle specie chimiche e fisiche presenti in ambiente acquatico:

- ioni, complessi inorganici e piccole molecole organiche, di PM (peso molecolare) < 200 daltons e diametro < 1 nm ($1 \cdot 10^{-9}$ m);
- composti disciolti più grandi, a PM compreso tra 200 e 10.000 daltons, quali acidi grassi, acidi fulvici, poliidroso-complessi, polisilicati ecc., di diametro compreso tra 1 e 10 nm;
- colloidi, quali acidi umici, proteine, idrossidi metallici e minerali argillosi, che raggiungono PM dell'ordine di 10^6 daltons ed hanno diametri compresi tra 10 e 100 nm;
- frazione solida sospesa, cioè particelle organiche ed inorganiche di diametro superiore ai 100 nm.

Dalton: 1/12 del ^{12}C , pari a 1.66041×10^{-27} Kg, coincidente con l'unità di massa atomica

Il particolato in sospensione: composizione

Frazione organica

- organismi viventi (fitoplancton, coccoliti e batteri)
- materiale detritico (prodotti dalla degradazione di cellule di piante e alghe, frustoli di diatomee)
- secrezioni biologiche
- “fecal pellets”



- patine di rivestimento sulle particelle minerali (argille)
- adsorbimento favorito
- degradazione per ossidazione microbiologica

Frazione inorganica

- **minerali detritici: quarzo, calcite, dolomite, opale, feldspati, silicati**
- minerali argillosi: cloriti, smectiti (es. montmorillonite), miche, illite, caolinite, vermiculiti, minerali dell'argilla a strati misti.



- alterazione e erosione crosta continentale (ruscellamento diffuso, erosione in alveo, deflazione eolica),
- scioglimento dei ghiacci
- atmosfera
- attività vulcanica
- polveri cosmiche

Il particolato in sospensione nell'ambiente marino-costiero

Mare

- aree costiere: 75% di provenienza fluviale
- aree distali: 25 % contributo continentale e dalla componente biologica (75 %)
- oceani: < 10 % componente inorganica
- altre fonti: erosione costiera e dei fondali, l'atmosfera, la fusione dei ghiacciai ed attività vulcanica sottomarina. Il materiale eolico proviene dalle aree desertiche e semi-desertiche o dai vulcani (il 10-30 % del sedimento di mare profondo è di provenienza eolica). Localmente (es. area orientale del Mare del Nord), polveri atmosferiche provenienti dalle aree industriali.

Estuari

- Il particolato sospeso in acque costiere e di estuario: miscela eterogenea di particelle minerali e biogeniche (< 30%) ed eventuali inquinanti.
- influenza del mescolamento acqua dolce/acqua salata: rilascio dei metalli associati alla frazione particolata e precipitazione di sostanze umiche ed ossidi-idrossidi contenenti quantità significative di metalli.
- flocculazione



Plume del F. Isonzo nel Golfo di Trieste

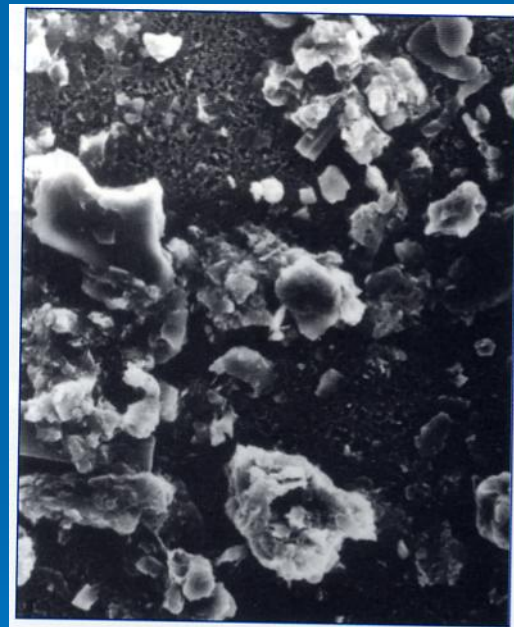
Caratteristiche strutturali del particolato in sospensione

Allo stato naturale si trova frequentemente sotto forma di aggregati chiamati *floculi*: *in situ* fino a 1-2 mm, eccezionalmente, fino a 10 cm.

La flocculazione di particelle in sospensione influenza considerevolmente il trasporto del particolato e delle sostanze ad esso associate.

La formazione di flocculi dipende da:

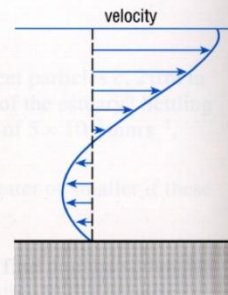
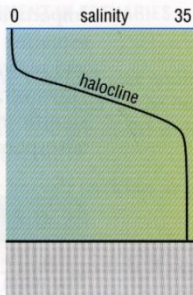
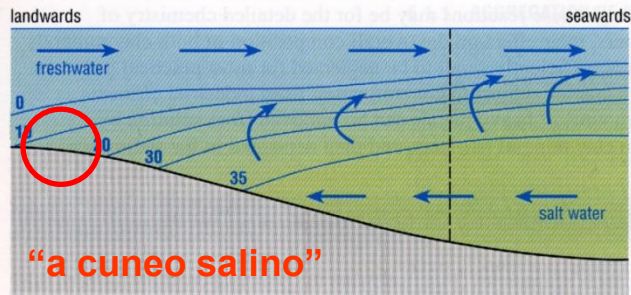
- salinità del corpo d'acqua
- concentrazione del particolato
- la turbolenza
- la polimerizzazione ed adsorbimento su granuli di sostanze organiche disciolte (particolarmente i carboidrati, mucchi ed essudati batterici e fitoplanctonici) che fungono da collante, l'aggregazione di bolle d'aria o di gas



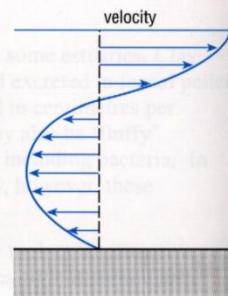
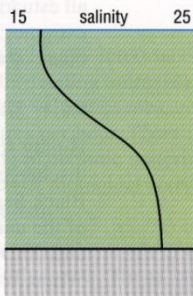
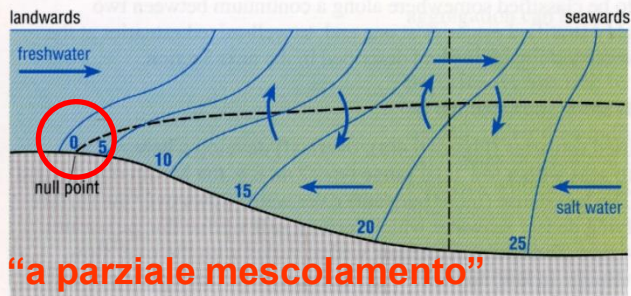
Floculi osservati al microscopio elettronico
(da Bale & Morris, 1991)

Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

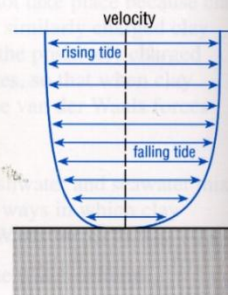
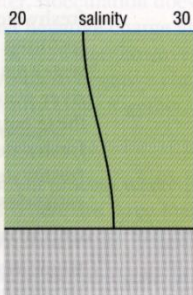
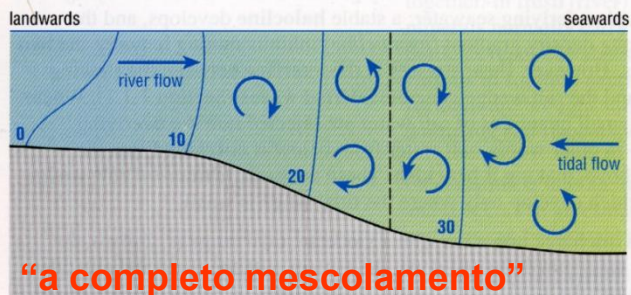
Estuari : SPM 10^2 - 10^4 mg l⁻¹



(a)



(b)



(c)

✓ Grandi accumuli di materiale di origine prevalentemente fluviale all'apice del cuneo salino

✓ Il sedimento viene concentrato al "punto zero" (picco di torbidità e deposito)

✓ Mescolamento laterale e deposizione in prossimità delle sponde.

Distribuzione delle concentrazioni del particolato in sospensione

Mare

- ✓ oceani: $0.005-1 \text{ mg l}^{-1}$
- ✓ aree costiere: $> 100 \text{ mg l}^{-1}$
- ✓ le concentrazioni aumentano con la latitudine
- ✓ piattaforma continentale: torbidità superficiale (produttività organica) ma anche in prossimità del fondo (strati nefeloidi).

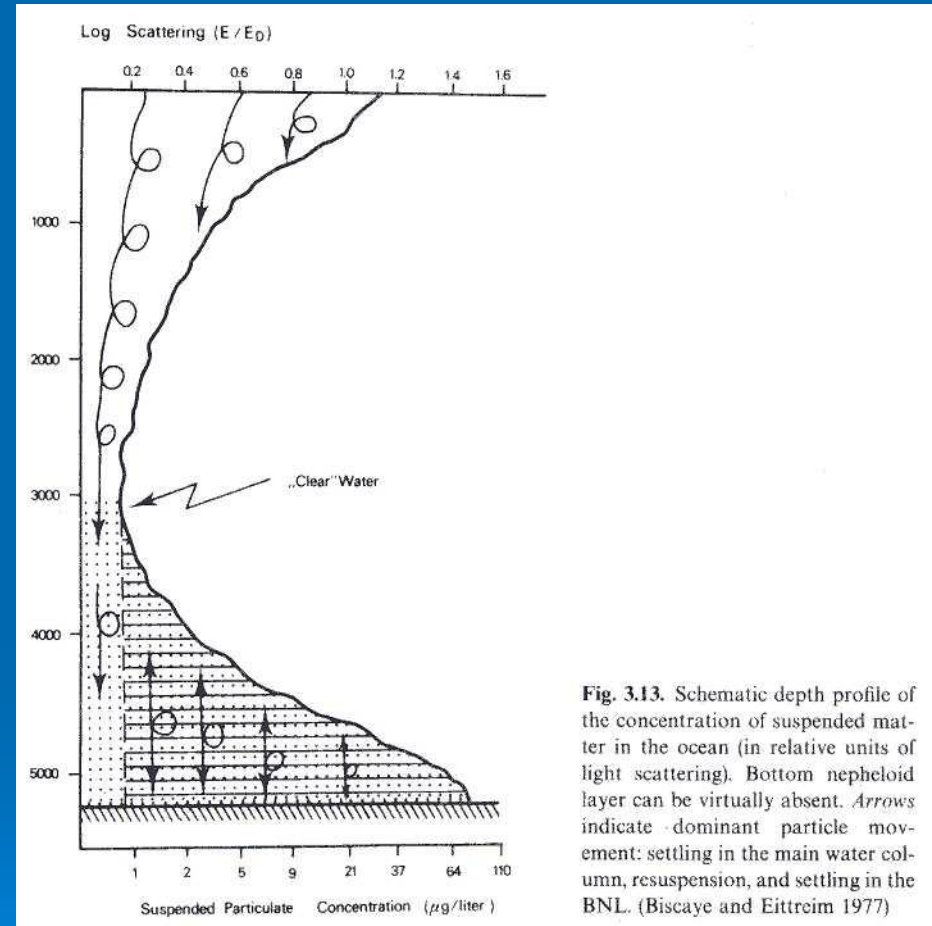


Fig. 3.13. Schematic depth profile of the concentration of suspended matter in the ocean (in relative units of light scattering). Bottom nepheloid layer can be virtually absent. *Arrows* indicate dominant particle movement: settling in the main water column, resuspension, and settling in the BNL. (Biscaye and Eitrem 1977)

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Strategie di campionamento

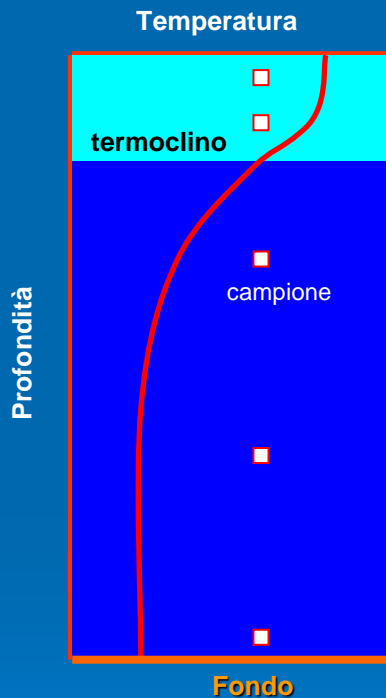
Sono in relazione agli scopi dell'indagine specifica:
ricerca o controllo?

La programmazione di un campionamento è in funzione di:

- obiettivi prefissati
- conoscenze esistenti
- costi

N.B! Importanza dei dati di “contorno” a corredo dell'informazione principale (temperatura, conducibilità, ossigeno disciolto, ecc.)

Le modalità possono variare molto a seconda della tipologia del corpo idrico: la situazione più complessa è costituita dagli ambienti di transizione (lagune, estuari)!



Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Il campionamento

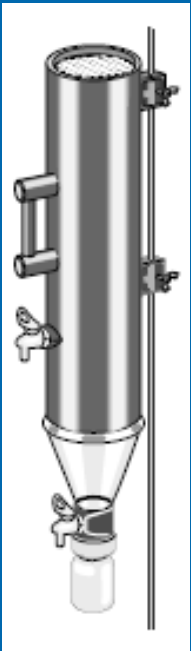
1. Bottiglie Niskin e Van Dorn (sistemi istantanei)
2. Trappole di sedimentazione (sistema integratore nel tempo)
3. Campionatore automatico (sistema istantaneo o integrato nel tempo)

1. Bottiglie Niskin e Van Dorn (sistemi istantanei)

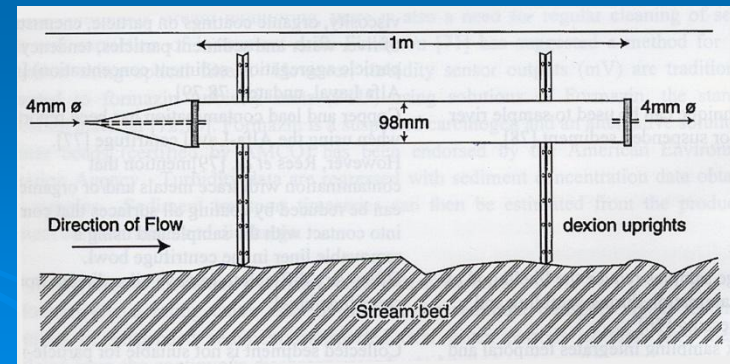
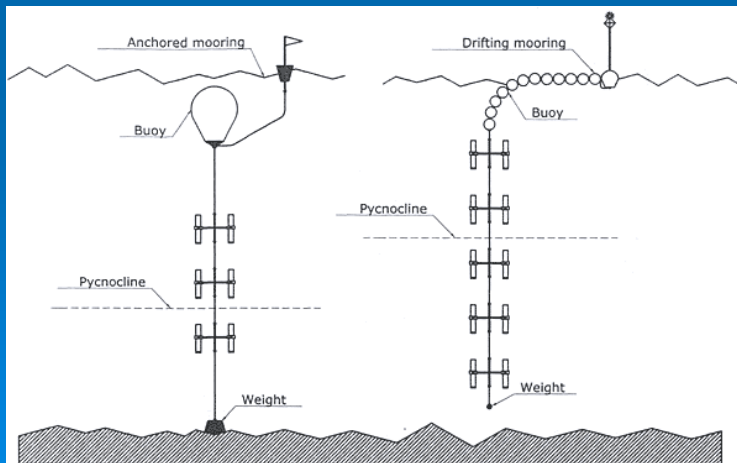


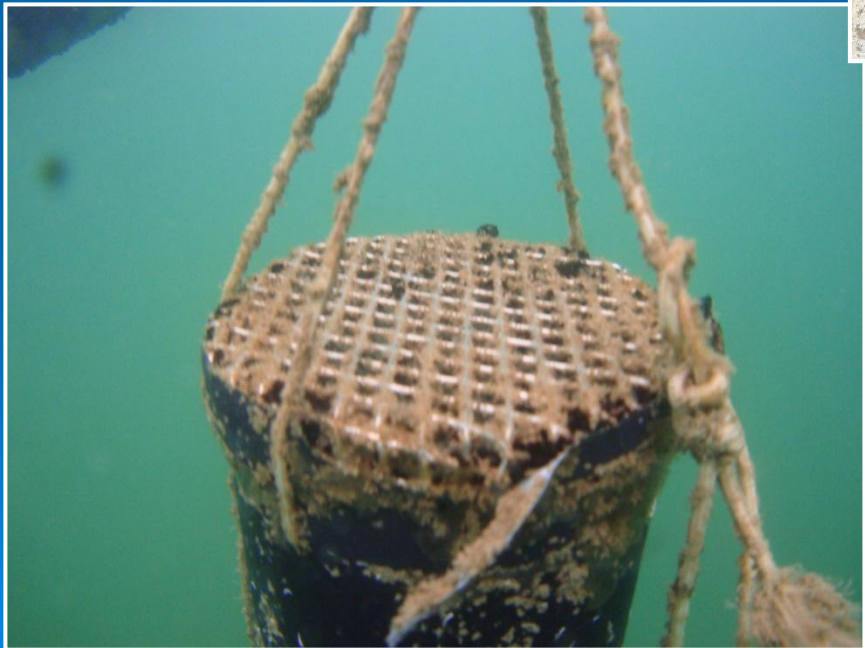
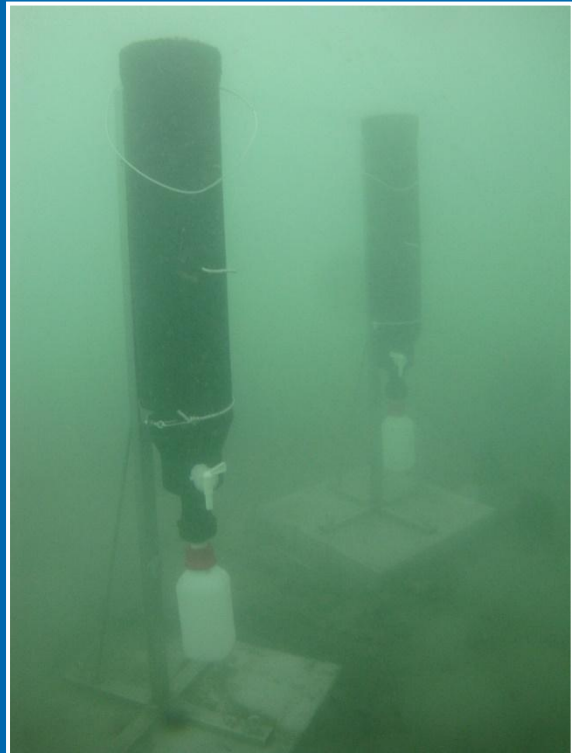
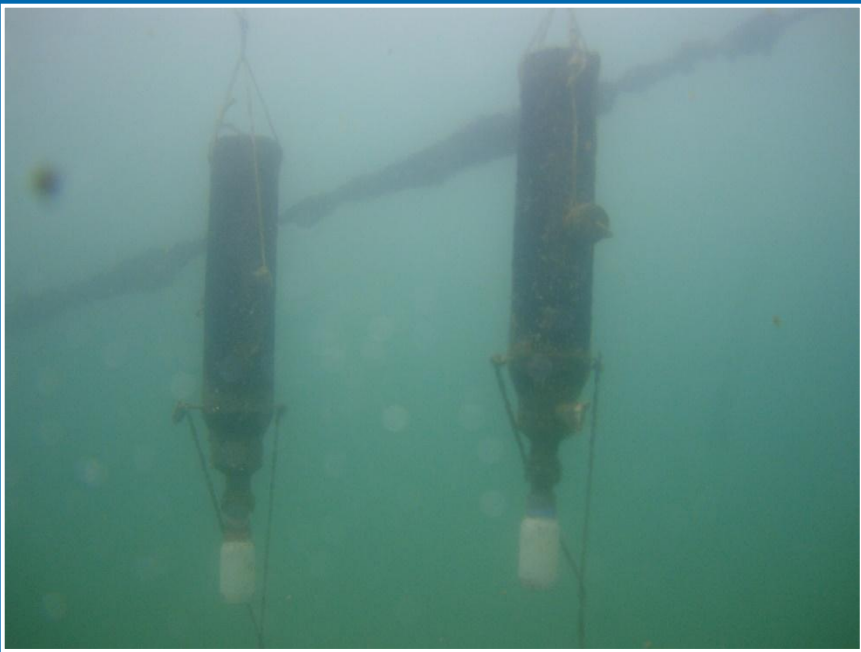
- volumi prelevabili: 1-30 dm³
- apprezzabili concentrazioni di particolato e, in particolare, di contaminanti nella componente solida e/o in quella disciolta
- **Van Dorn**: prelievi di strati d'acqua di ampiezza limitata, particolarmente indicata in caso di forti gradienti verticali di velocità di corrente
- **Niskin**: possibilità di assemblaggio in serie (*rosette*) + sonda CTD
- Svantaggi:
 - effetto perturbativo del natante
 - materiali, forma e dimensioni, funzionamento valvole
 - sedimentazione particelle grossolane
- N.B! periodo di conservazione pre-analisi deve essere molto breve!

2. Trappole di sedimentazione (sistema integratore nel tempo)



- ormeggiate o galleggianti
- dotate di meccanismi automatici di chiusura e di segnalatore acustico e di dispositivo di sgancio automatico
- misurano il flusso di materiale sedimentato nel tempo e quello delle singole componenti (organica, carbonatica, silicea, ecc.)
- evidenziano la variabilità del flusso nella colonna d'acqua a diverse profondità





Il particolato in sospensione

3. Campionatore automatico (sistema istantaneo o integrato nel tempo)

Costituito da 3 sezioni:

1. Pompa peristaltica + tubo di gomma
2. carosello di contenitori (numero massimo di 24) di polietilene o vetro (0.35-2.3 dm³)
3. parte elettronica con display che consente di programmare la campionatura ed i tempi di raccolta

Osservazioni:

- trattare il campione quanto prima
- possibile flocculazione all'interno dei contenitori



American Sigma (1993)

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Conservazione del campione

- Etichettatura: località, sigla, numero del campione, data e ora del prelievo, profondità del corpo d'acqua ed ogni altra informazione necessaria.
- Conservazione dei campioni al buio e refrigerati a +4°C → inibire la fotosintesi nelle microalghe e limitare lo sviluppo di colonie batteriche → degradazione o alterazione della sostanza organica
- Ulteriori accorgimenti (es. acidificazioni) devono essere attentamente vagliati in funzione delle analisi (mineralogiche, dimensionali, chimiche ecc.) preventivate
- Consultare la normativa e le metodiche previste!



Cause di alterazione del campione dovute a:

- chiusura imperfetta del contenitore
- cessione di sostanze da parte del contenitore
- instabilità dell'analita nel tempo
- imperfetta pulizia del contenitore
- attività biologiche
- cambiamenti dello stato fisico di alcune sostanze

Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Conservazione del campione

Conservanti e contenitori per prevenire l'alterazione dei campioni di acque di scarico o naturali.

| Metodo di conservazione | Azione | Materiale | Parametri |
|---|--|-----------------------|---|
| Refrigerazione a 4°C | Inibizione dell'attività batterica. | Polietilene | Alcalinità, acidità, pH, formaldeide, silice, solfiti, aldeidi, materiali in sospensione, boro. |
| | | Vetro | Odore, BOD, COD, pesticidi clorurati e fosforati. |
| | | Vetro scuro | Cloro, colore, materiale biologico |
| Acidificazione con HNO ₃ | Solubilizzazione dei metalli e limitazione dei fenomeni di adsorbimento | Polietilene | Metalli. |
| Acidificazione con H ₂ SO ₄ | Inibizione dell'attività batterica e formazione di sali con le basi organiche. | Vetro | Grassi e oli, carbonio organico totale. |
| Aggiunta di NaOH fino a pH =11 | Formazione di sali con composti volatili | Polietilene | Cianuri, cloruri, fluoruri |
| Aggiunta di HgCl ₂ | Inibizione dell'attività batterica. | Vetro o polipropilene | Nitriti, nitrati, ammonio. |

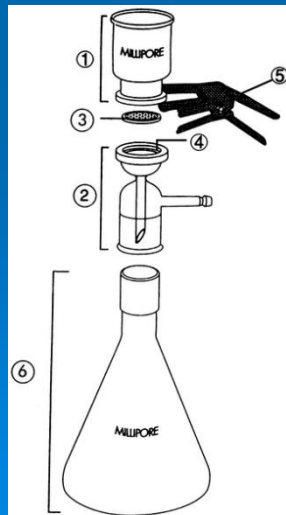
Le modalità di conservazione e di trasporto raccomandate ed i tempi di conservazione sono indicate dalla normativa vigente.



Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Metodiche di concentrazione del particolato

1. Sistema di filtrazione in laboratorio del particolato in sospensione

- Sotto pressione o sotto vuoto attraverso una membrana di porosità nota convenzionalmente (0.45 μm).
- 4 tipi di filtro: filtri con **membrana di esteri di cellulosa (Millipore)**, filtri in policarbonato perforati (Nucleopore), filtri in **fibra di vetro (Whatman)** e filtri in carte speciali.
(analisi chimiche, analisi ponderale e C organico)



2. Concentrazione tramite centrifuga

3. Ultrafiltrazione (tra 0.05 e 0.01 μm)

Tecniche di indagine del particellato in sospensione: Analisi dimensionale del particellato in sospensione

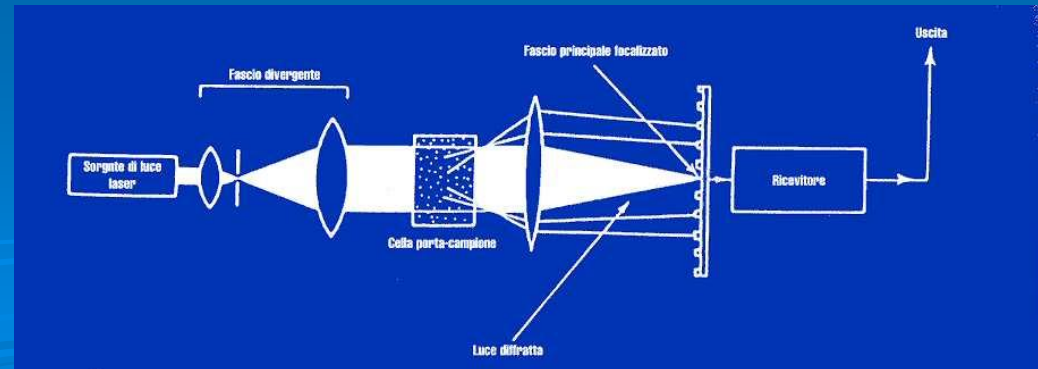
Laser diffraction (Malvern Mastersizer)

- Un raggio di luce, da una sorgente laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) attraversa una sospensione e un rilevatore registra la distribuzione angolare della luce diffratta che aumenta al diminuire delle particelle
- I risultati analitici vengono restituiti in intervalli di classi di 0.33ϕ , in termini di diametri di sfera con superficie equivalente a quella del granulo



Vantaggi:

- Metodo assoluto (no calibrazione)
- Ampio intervallo d'analisi: $2000-0.02 \mu\text{m}$
- Spray, sospensioni, polveri asciutte
- Tempo analisi = 1 minuto
- Non distruttiva → recupero del campione
- Elevata riproducibilità



Tecniche di indagine del particolato in sospensione: Alcune tecniche di analisi composizionale sul particolato

Analisi chimiche: alcuni accorgimenti e problematiche

- Scambi (assorbimento e cessione) tra filtro, apparato di filtrazione e soluzione
- Lavaggio preventivo con soluzioni acide
- Filtrazione sotto pressione (2-3 atm): aumenta la resa e la quantità di SPM
- Lavaggio finale del filtro non sempre conveniente
- Scelta del filtro sulla base della componente da analizzare e sul tipo di determinazione analitica
- Le tecniche distruttive, per la determinazione dei metalli (AAS spettrofotometro ad assorbimento atomico), prevedono la dissoluzione completa del particolato raccolto sui filtri prima dell'analisi = filtro inerte o solubile !
- L'insieme delle condizioni al contorno influenza pesantemente la precisione dell'analisi chimica del particolato (peso del filtro, campione d'acqua eterogeneo)
- Per la determinazione della frazione organica del particolato (POC), le particelle devono essere separate dal disciolto utilizzando filtri inorganici, che poi vengono analizzati con il loro carico organico

