UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
hic sunt futura

REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA
DIREZIONE CENTRALE DIFESA DELL'AMBIENTE, ENERGIA E SVILUPPO SOSTENIBILE

Il mercurio nei suoli agricoli della Regione Friuli Venezia Giulia

Marco Contin, Stefano Tomat, Elisa Pellegrini, Maria De Nobili

Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali e Animali (DI4A)

S.I.L.P.A.

Udine, 18 Maggio 2023

IL MERCURIO: UN CONTAMINANTE GLOBALE

- Crosta terrestre ~50 $\mu g\ kg^{-1}$
- Acque superficiali < 0,1 - 6 $\mu g\ L^{-1}$
- Suoli: < 100 $\mu g\ kg^{-1}$

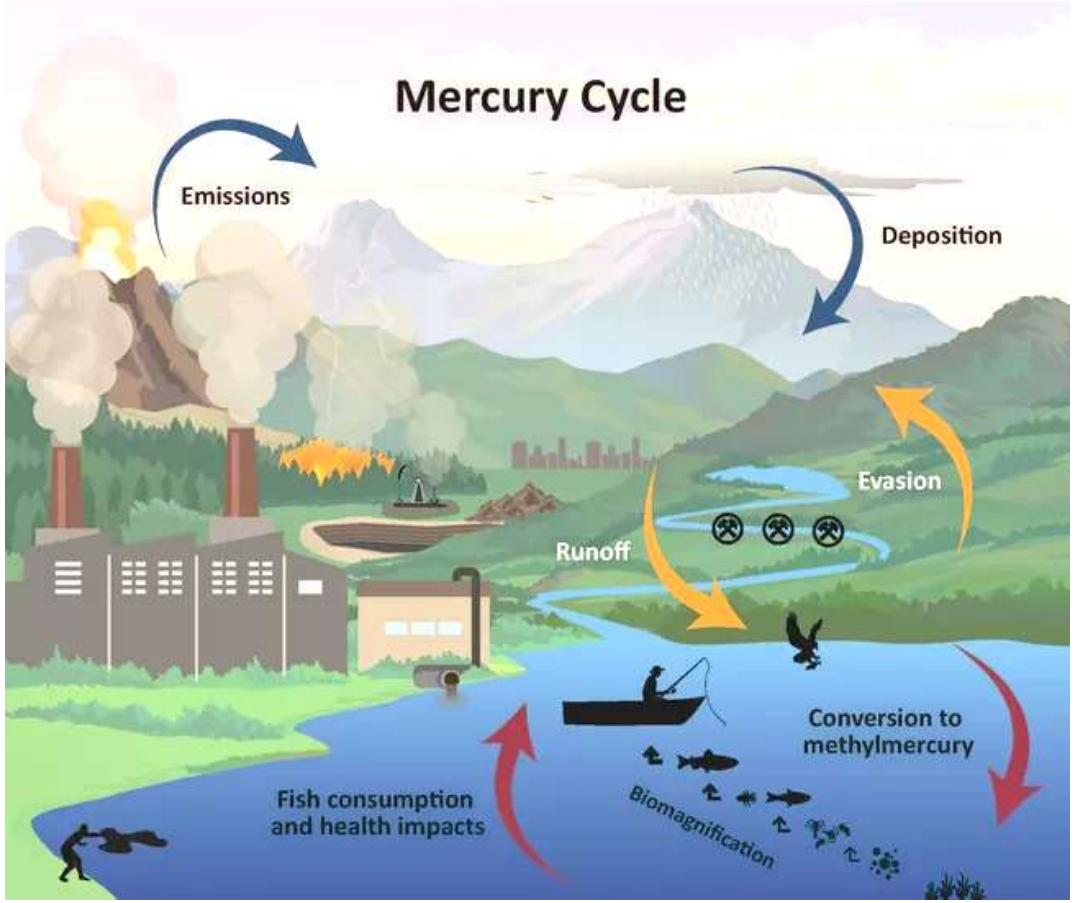
- Il Mercurio (Hg) è abbondante in depositi geologici e nei combustibili fossili (carbone, in particolare)

- Fonti naturali (vulcani, sorgenti geotermiche, volatilizzazione da corpi idrici e suoli)

- Fonti antropiche:
  - Scavo e lavorazione del metallo,
  - Utilizzo dei combustibili fossili
  - Impianti industriali cloro-soda
  - Incenerimento rifiuti

- Contaminazione della baia di Minamata (1950's)

- Convenzione di Minamata (2013): messa al bando di tutti gli utilizzi industriali del mercurio.



NPS Air Resources Division

LE FORME CHIMICHE DEL MERCURIO

- Elementare (Hg^0)
- Ione mercurico Hg^{2+}
- Ione mercurioso $Hg^+ \rightarrow Hg_2^{2+}$
- Organico: CH_3Hg^+, $(CH_3)_2Hg$, $EtHg^+$

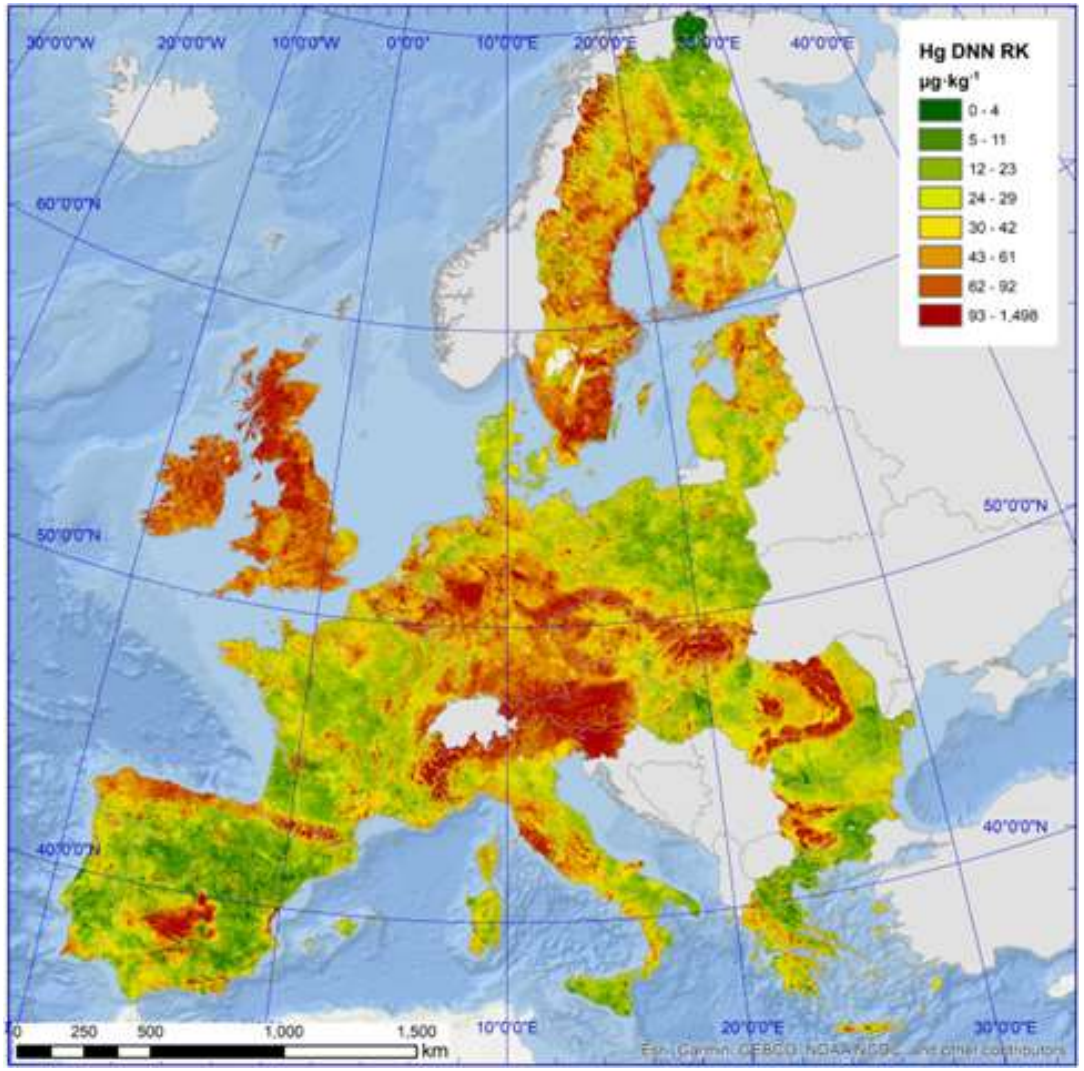
LE FORME NEL SUOLO

- Elementare (Hg^0)
- In soluzione Hg^{2+},
- Metilato CH_3Hg^+
- Hg^{2+} Adsorbito sulla Sostanza organica
- Solfuro (HgS, cinabro o metacinabro)

TRASFORMAZONI

- Metilazione - Demetilazione
- Riduzione – Ossidazione
- Solubilizzazione – Precipitazione
- Volatilizzazione - rideposizione

Mercurio nei suoli Europei



IL MERCURIO NEL FRIULI VENEZIA GIULIA

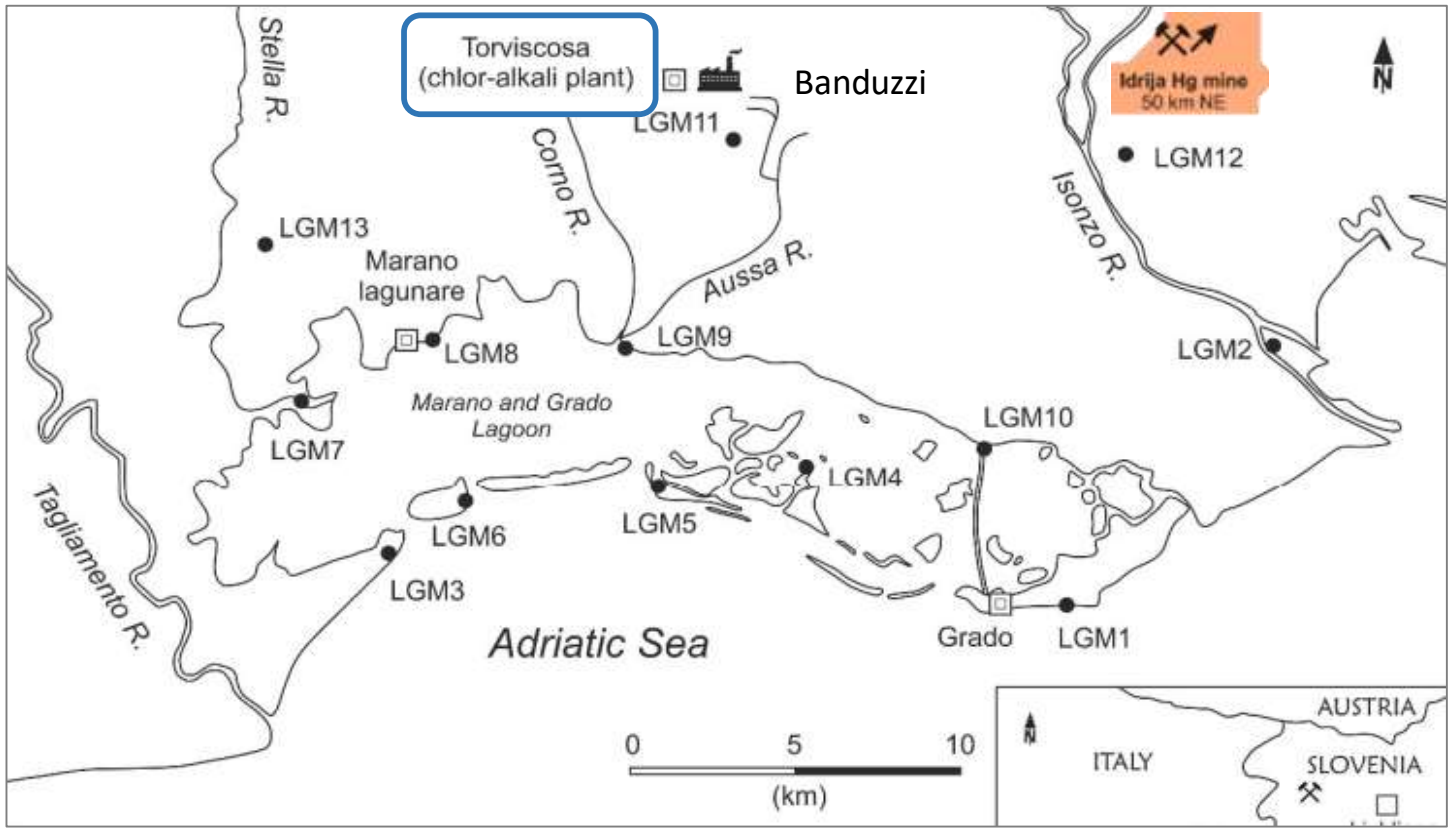
Miniera di Idrija (Slovenia) → dal 1490 al 1995, 35.000 ton Hg disperse nell'ambiente in 500 anni di attività, 1500 kg Hg per anno riversati nel golfo di Trieste (*Gosar et al. 1997*)
Contaminazione di aria, suolo e acque (fiumi Idrica-Soca)

Impianto Cloro-soda di Torviscosa → dal 1949 al 2008, sversate circa 186 ton di Hg, prevalentemente nei primi 35 anni di attività (*Daris et al. 1993*).

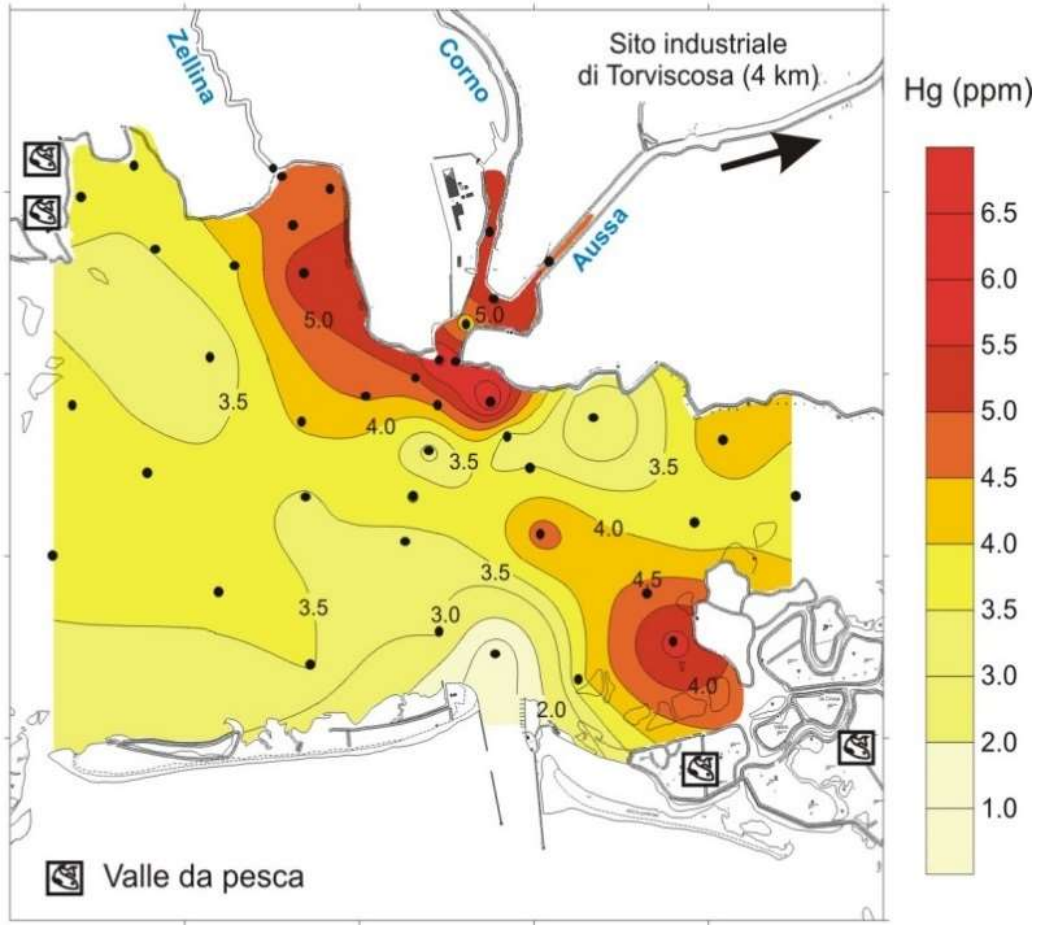
Geogenico → presenza di rarissimi affioramenti di cinabro

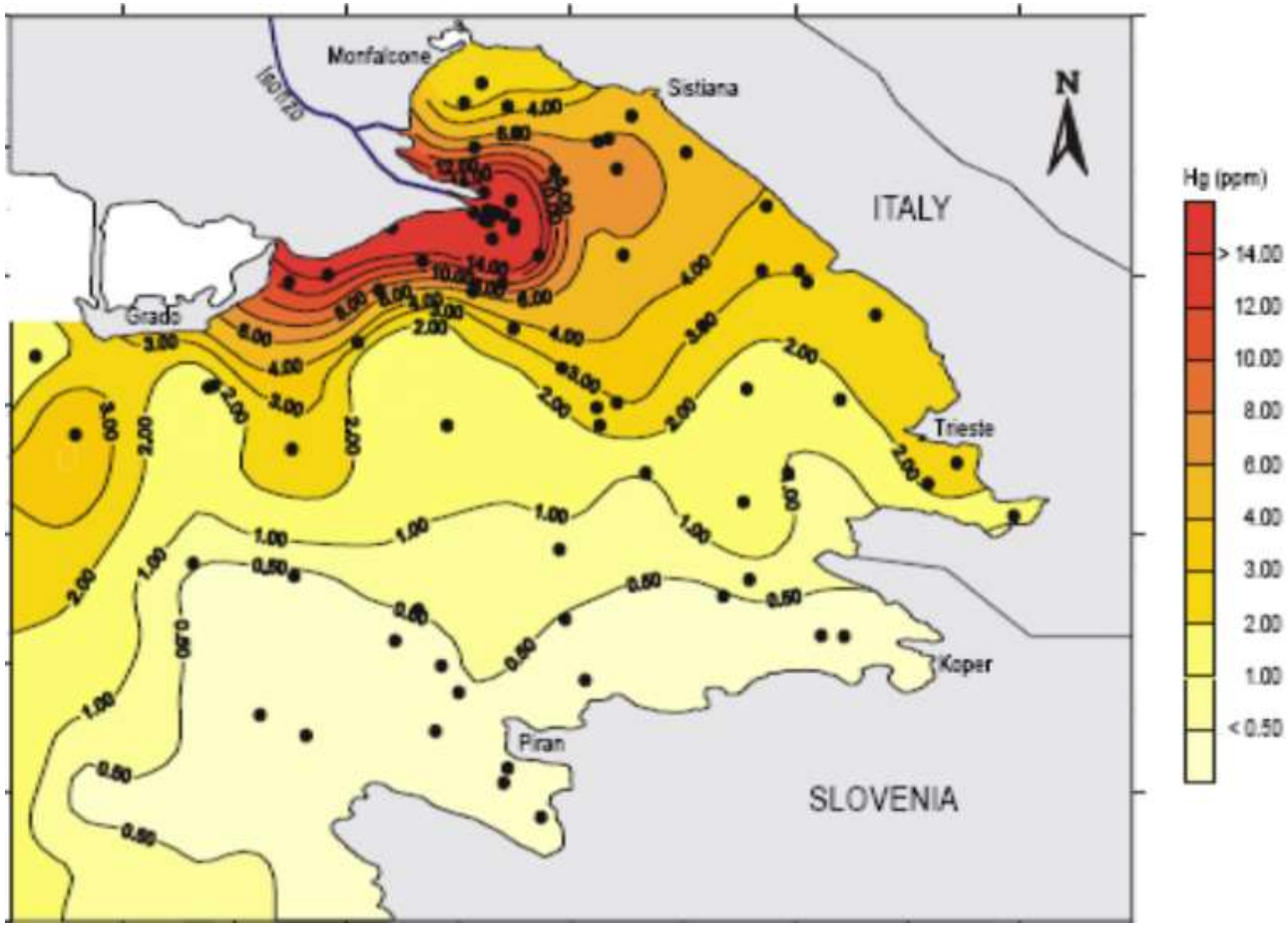
L'inquinamento da mercurio è un fenomeno principalmente dovuto alle attività umane, particolarmente riconducibile alle attività industriali ed estrattive.

I lavori pionieri di **Renzo Candussio** e **Maria Visintini Romanin** – 1974-1981



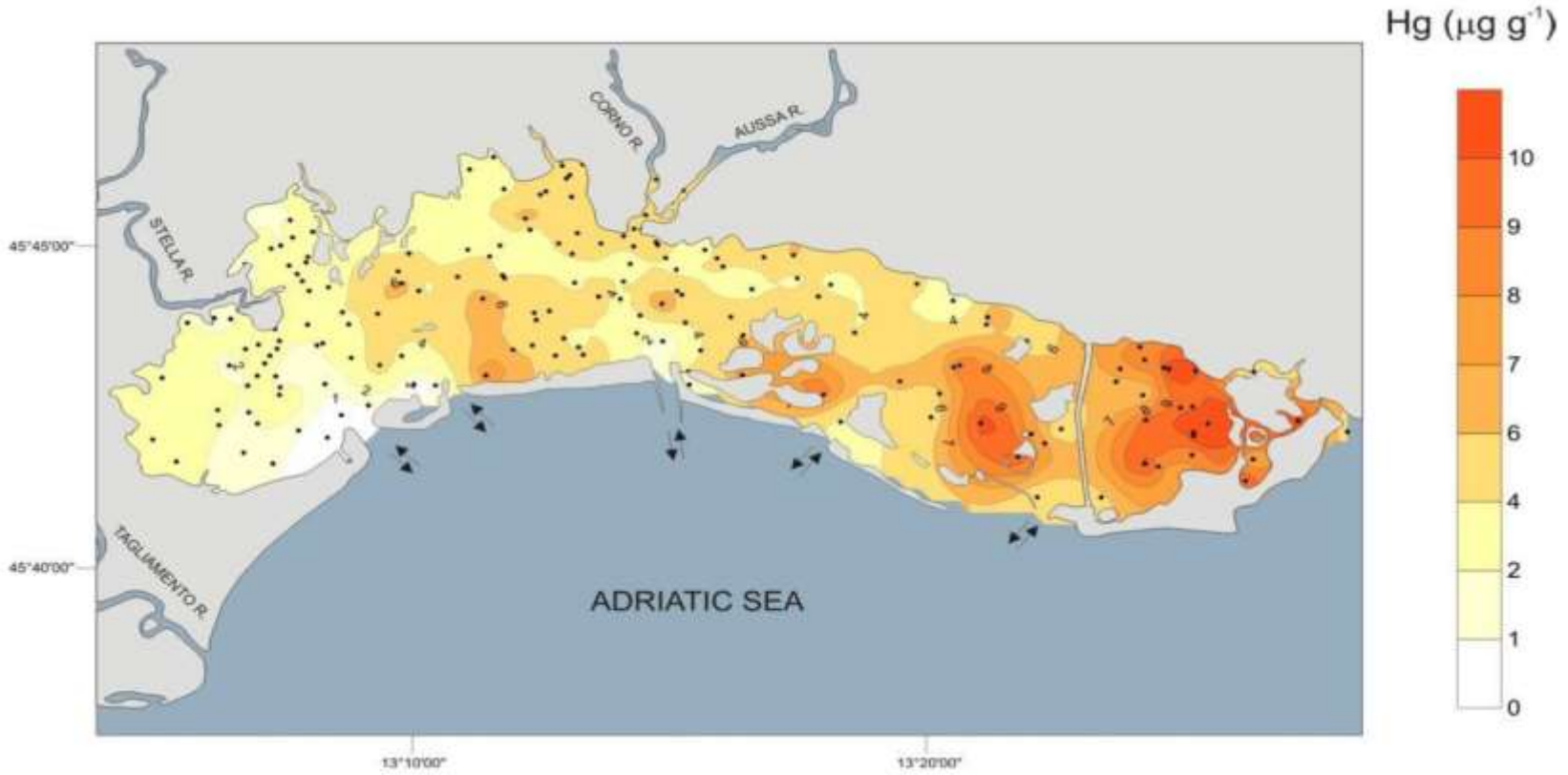
IL TRASPORTO DI HG DI ISONZO E AUSSA





Source: prof. S. Covelli, 2001

MERCURIO NELLA LAGUNA DI GRADO E MARANO



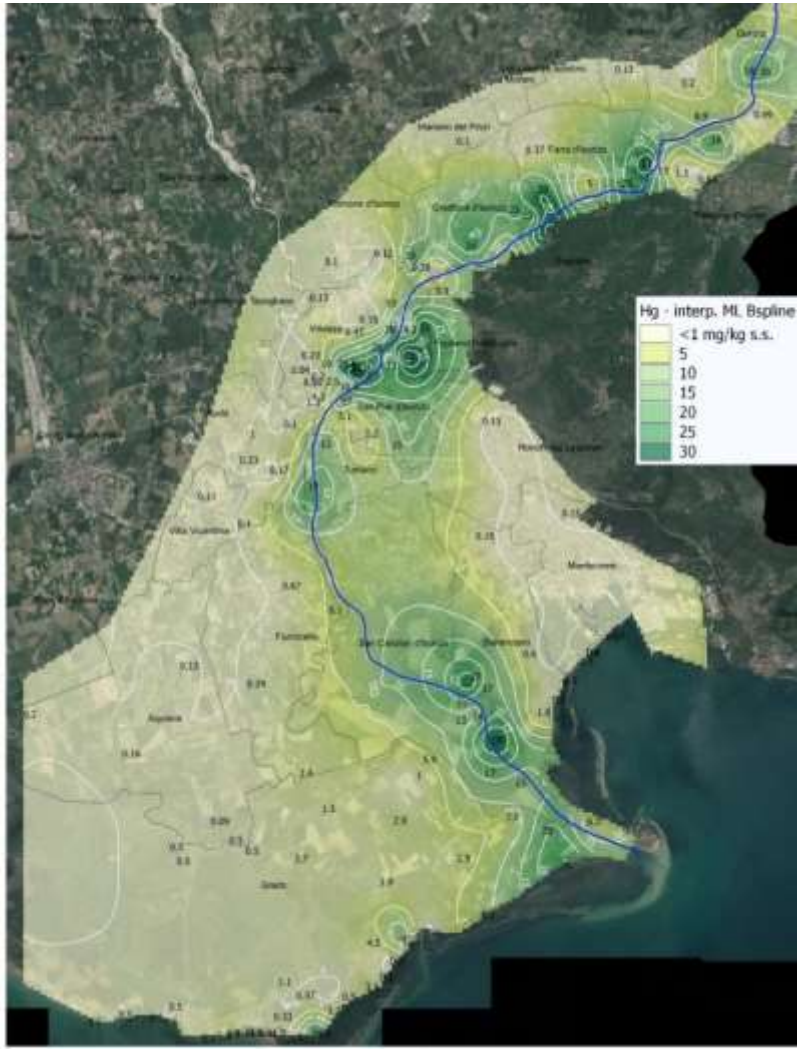
Contaminazione da mercurio nella Laguna di Marano e Grado (Acquavita et al., 2012)

MERCURIO NEI SUOLI DELL'ISONTINO

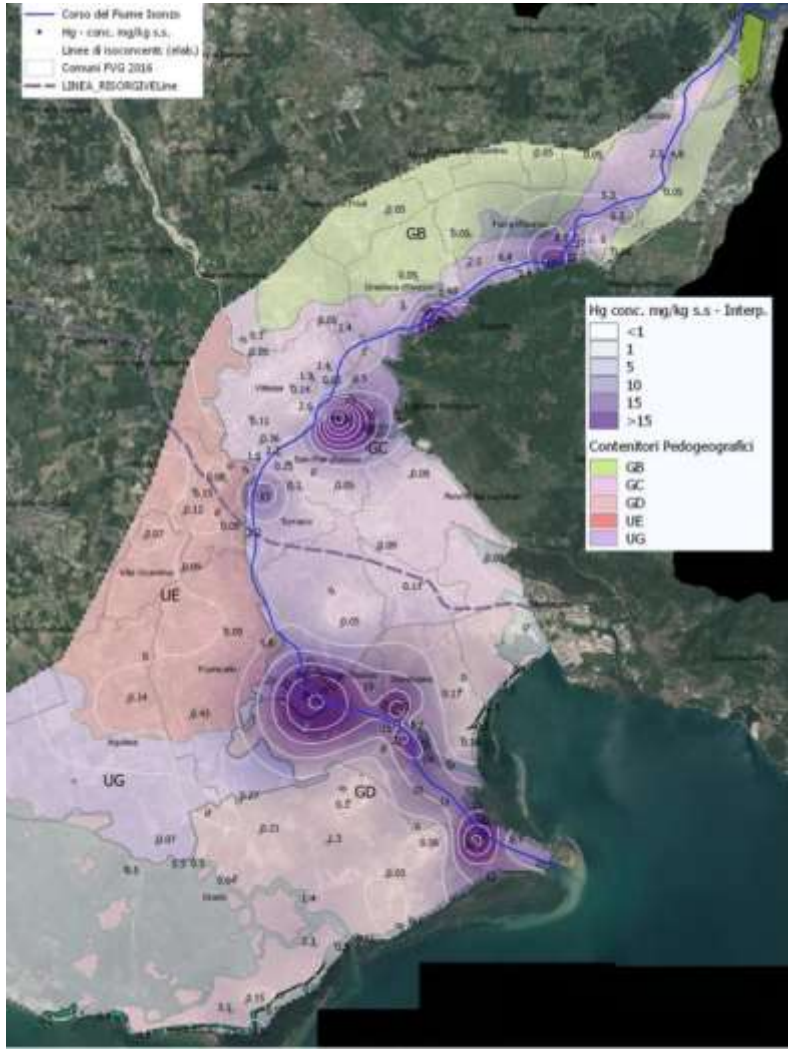
ARPA FVG, 2019

	DLgs 152/2006		DM 46/2019
Colonna	A (mg/kg)	B (mg/kg)	C (mg/kg)
Mercurio	1	5	1

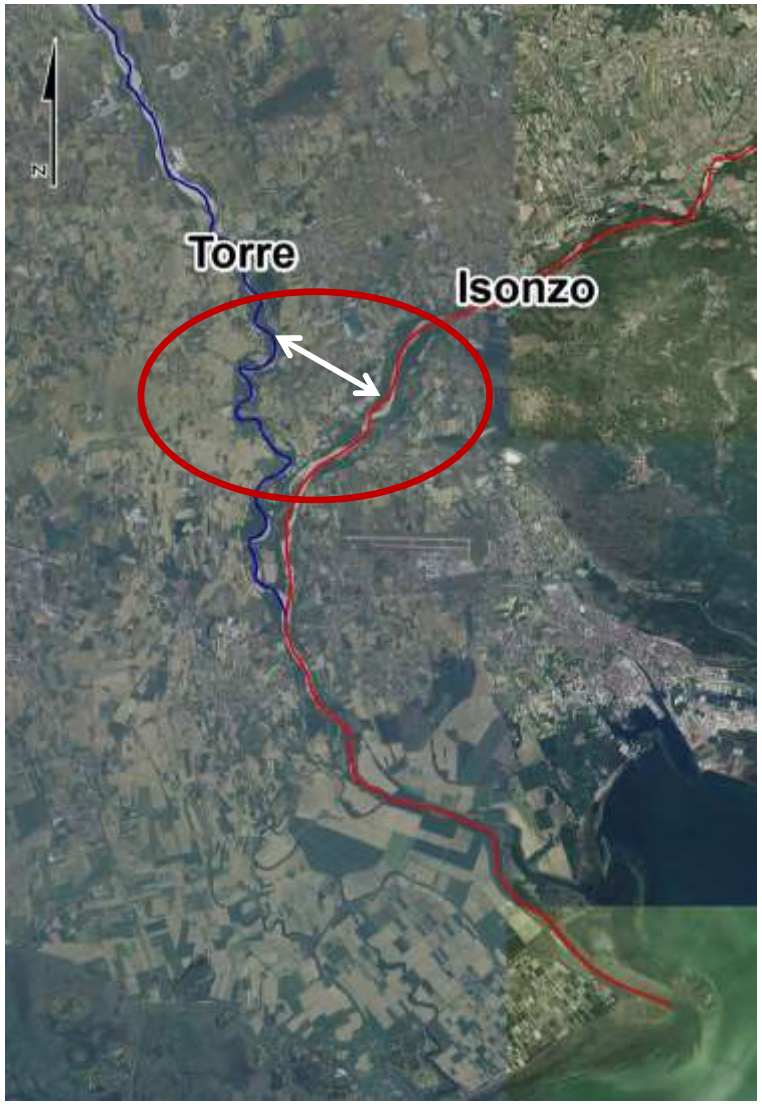
Orizzonte superficiale (10-30 cm)

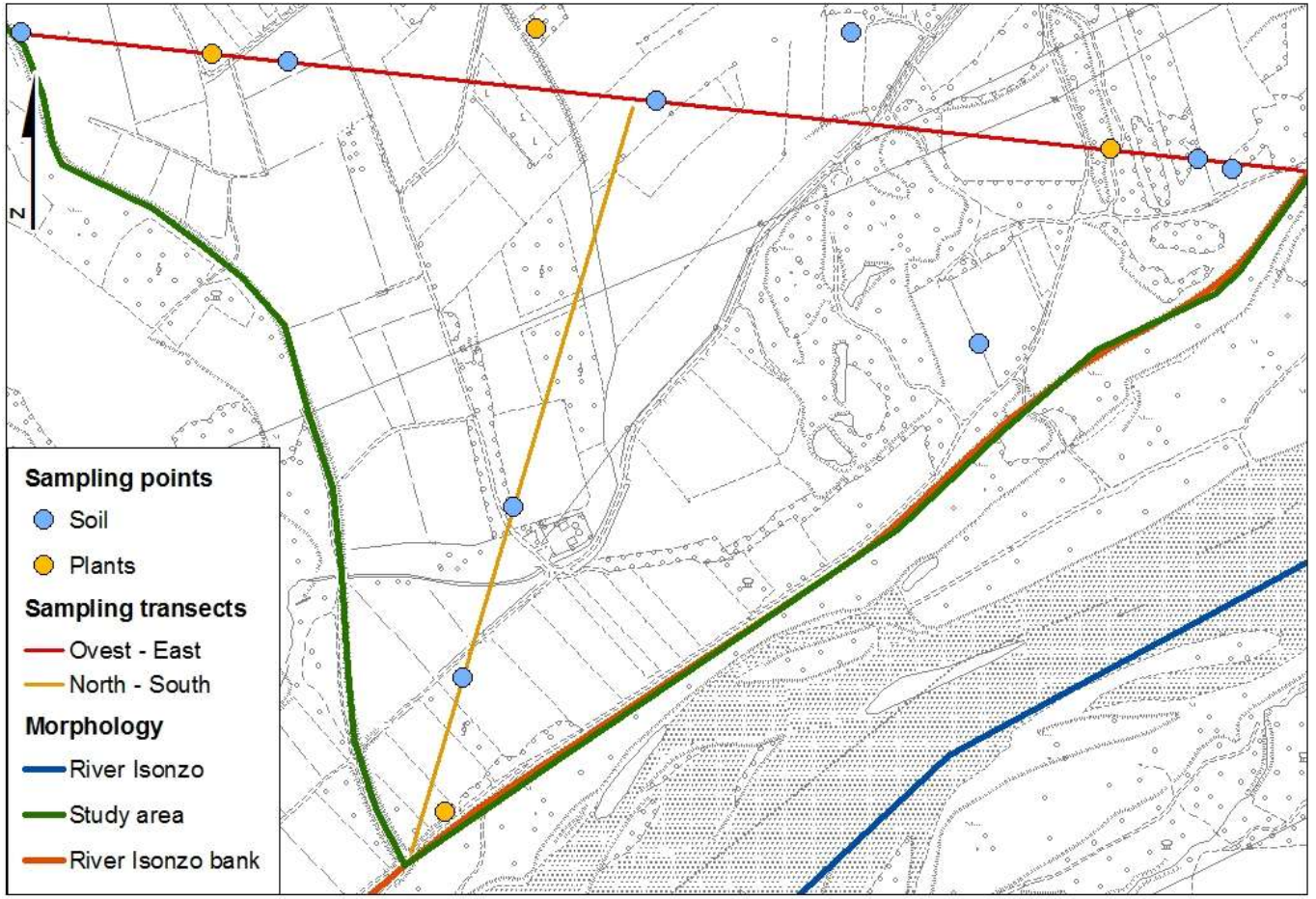


Orizzonte profondo (70-100 cm)

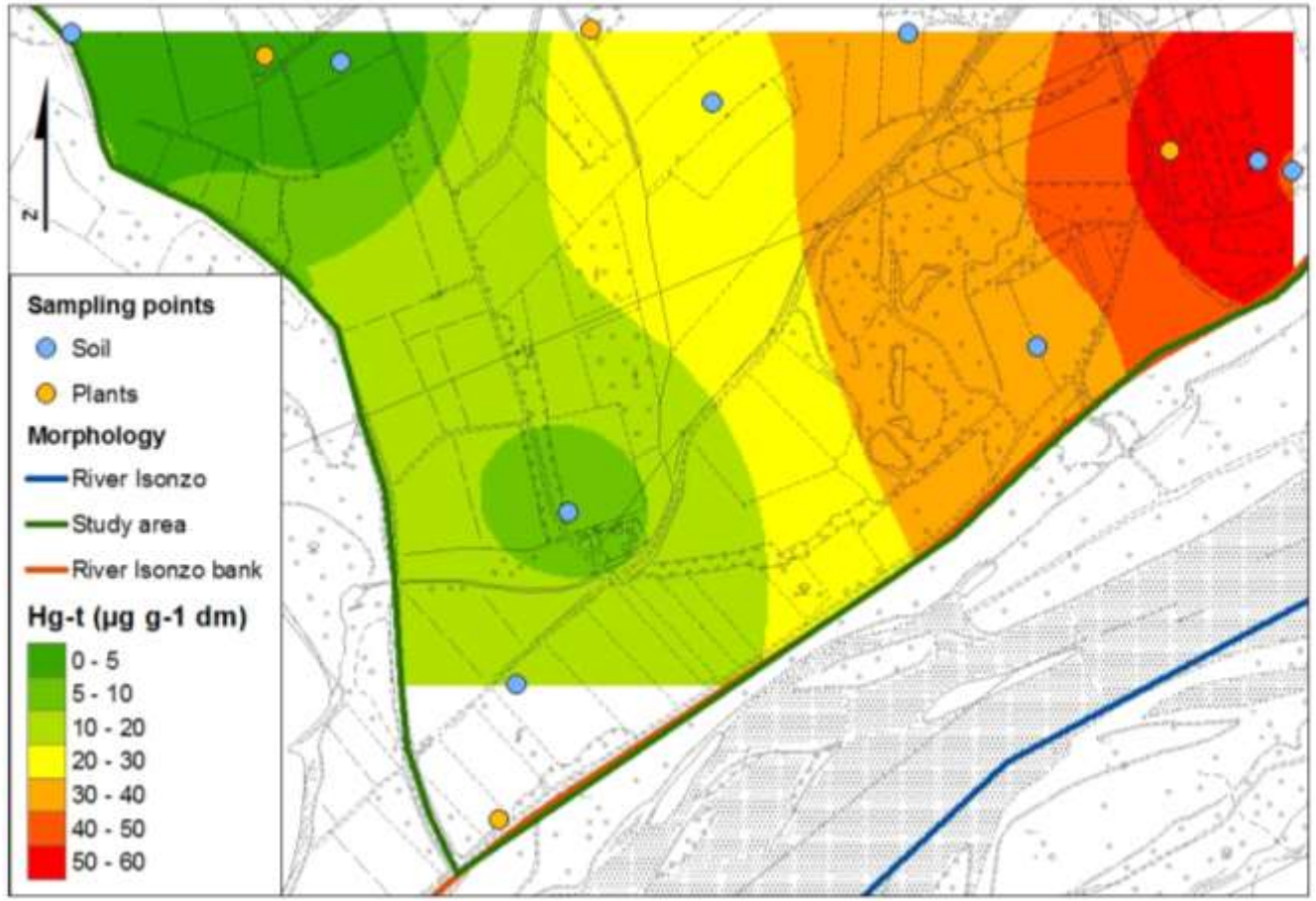


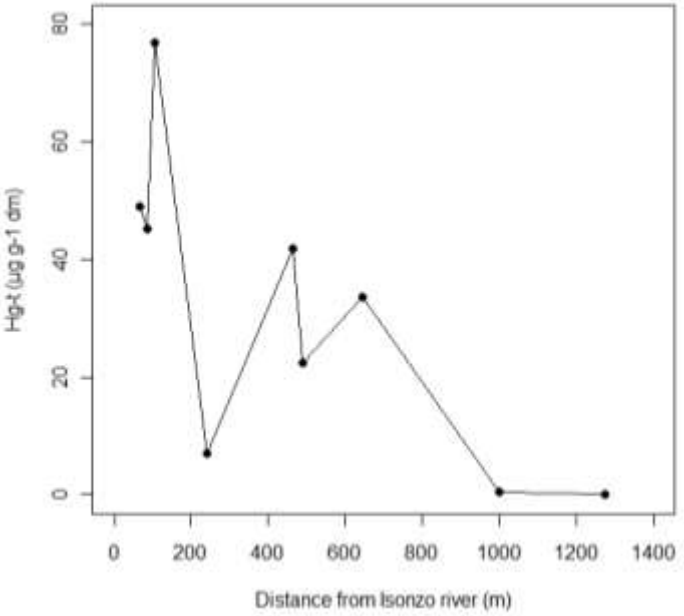
CAMPIONAMENTO VILLESSE



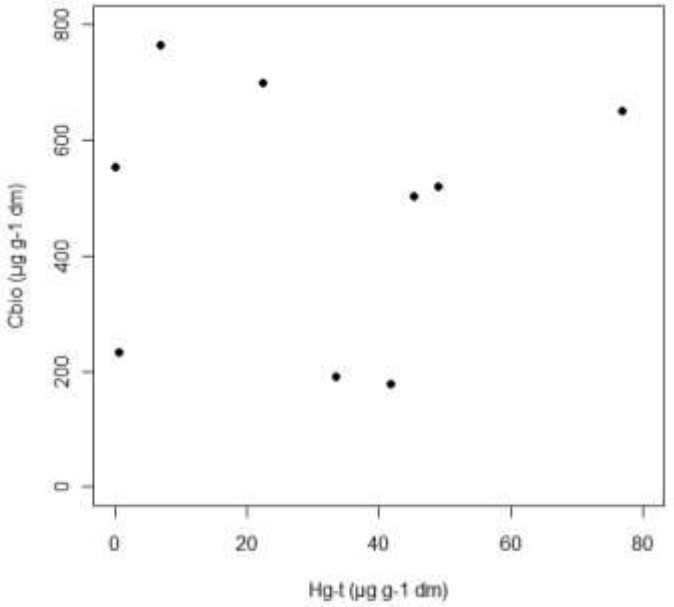


DISTRIBUZIONE DEL HG TOTALE





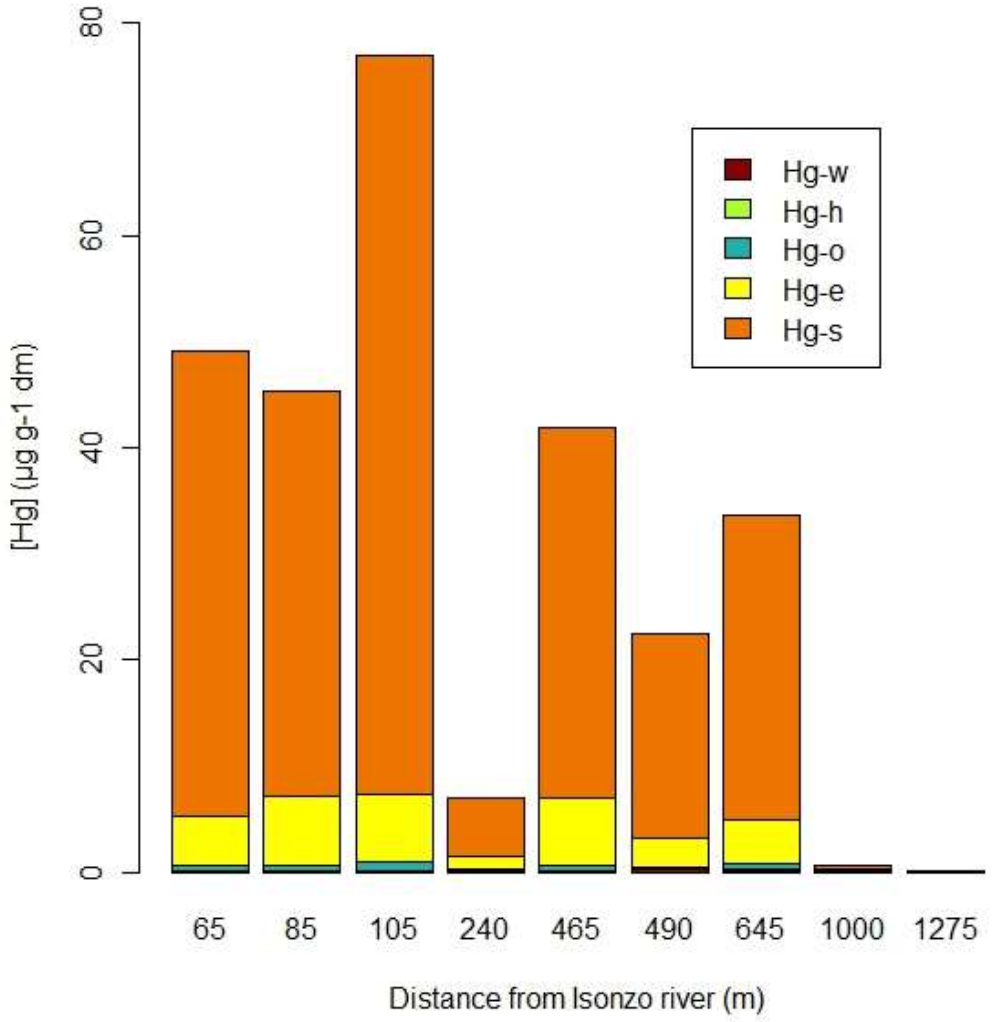
Biomassa microbica



FRAZIONAMENTO PER ESTRAZIONE SEQUENZIALE

SEP by Shi et al. (2005)

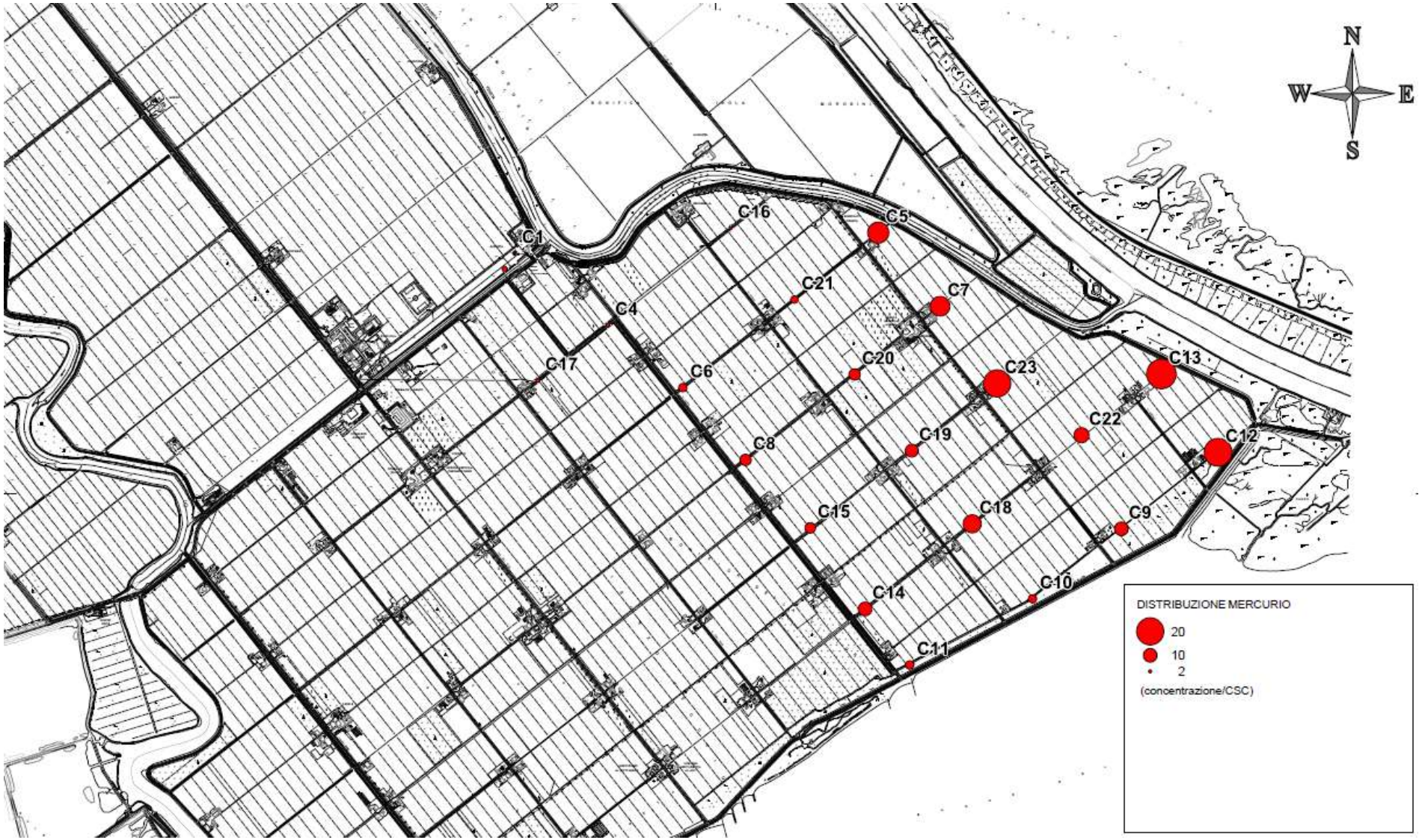
Hg-w	Water soluble Hg
Hg-h	Human stomach soluble Hg
Hg-o	Organo-chelated Hg
Hg-e	Elemental Hg
Hg-s	Sulphur-bounded Hg



CAMPIONAMENTO FOSSALON

PIANO DI CARATTERIZZAZIONE BACINO VITTORIA

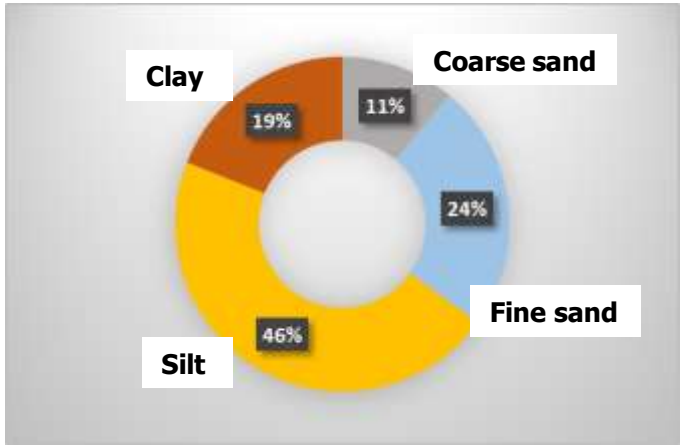
CONSORZIO DI BONIFICA BASSA FRIULANA, 2013



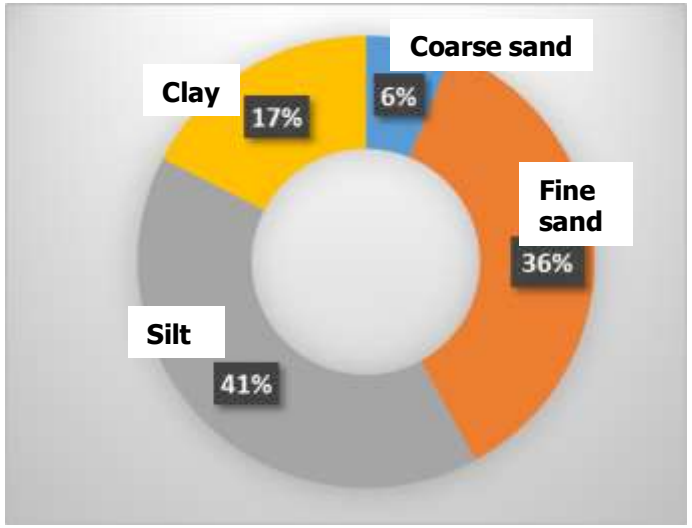
CAMPIONAMENTO FOSSALON

Frazionamento dimensionale

Tessitura del suolo



Distribuzione del Hg nelle classi dimensionali



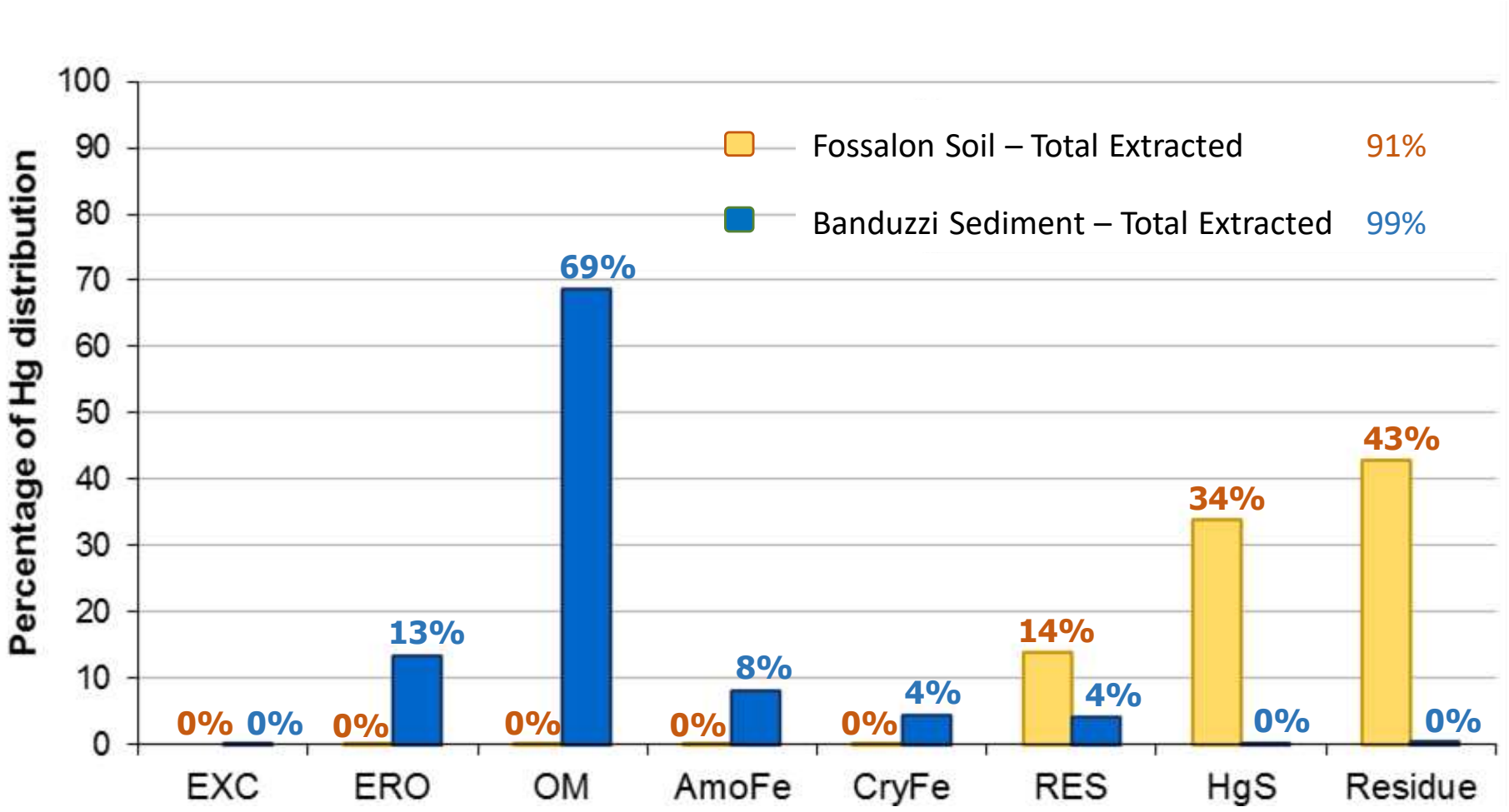
Andamento Hg lungo il profilo del suolo





FRAZIONAMENTO PER ESTRAZIONE SEQUENZIALE

SEP by Han et al. 2006

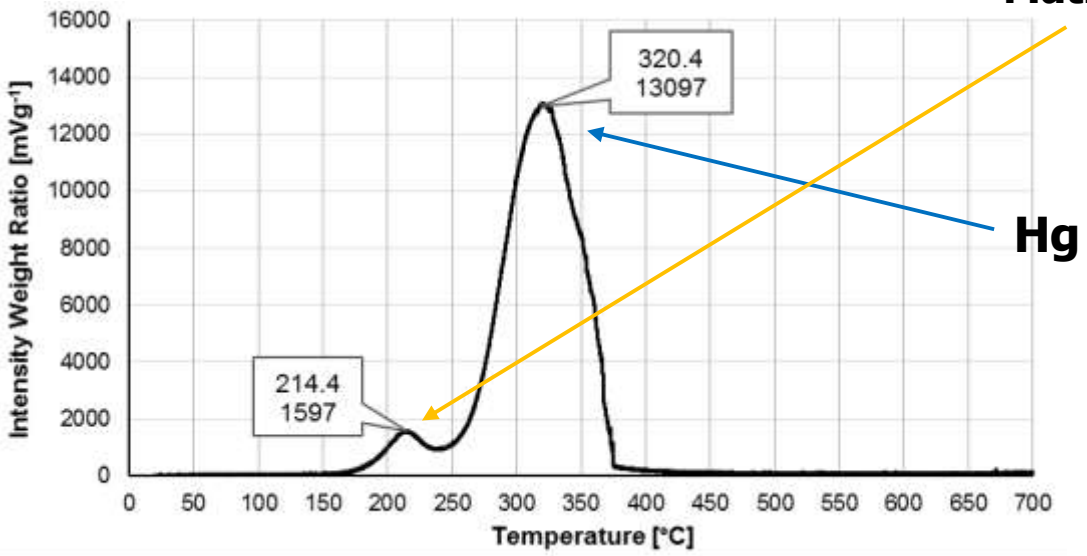


Zanuttini, PhD dissertation 2017

FRAZIONAMENTO PER DESORBIMENTO TERMICO

Jožef Stefan Institute

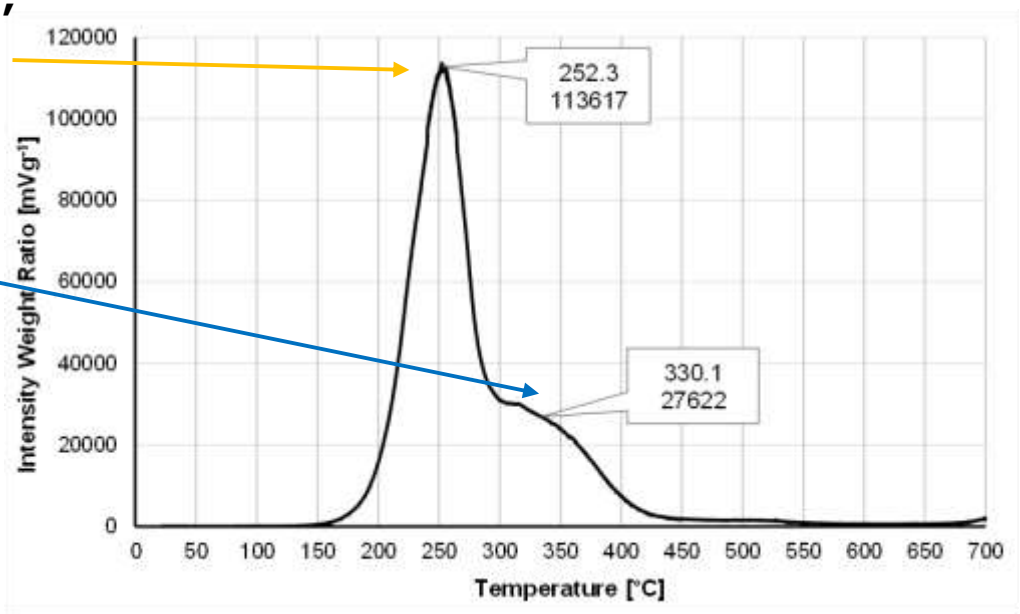
Suolo Isontino



'Matrix-bound' Hg

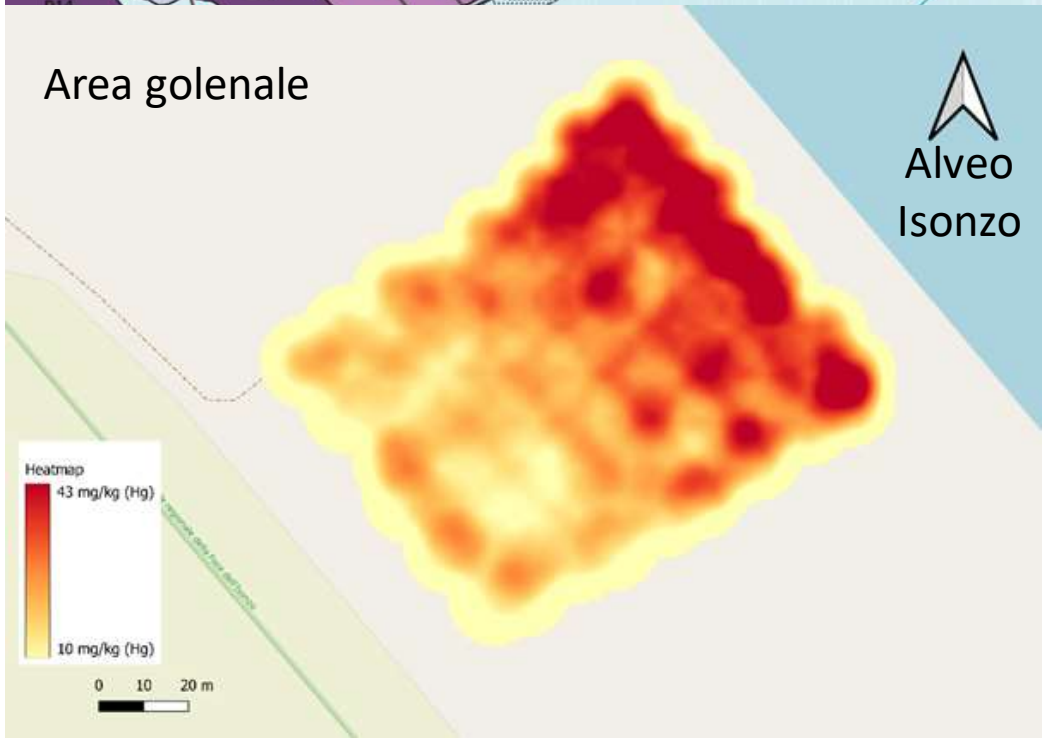
Hg sulfide

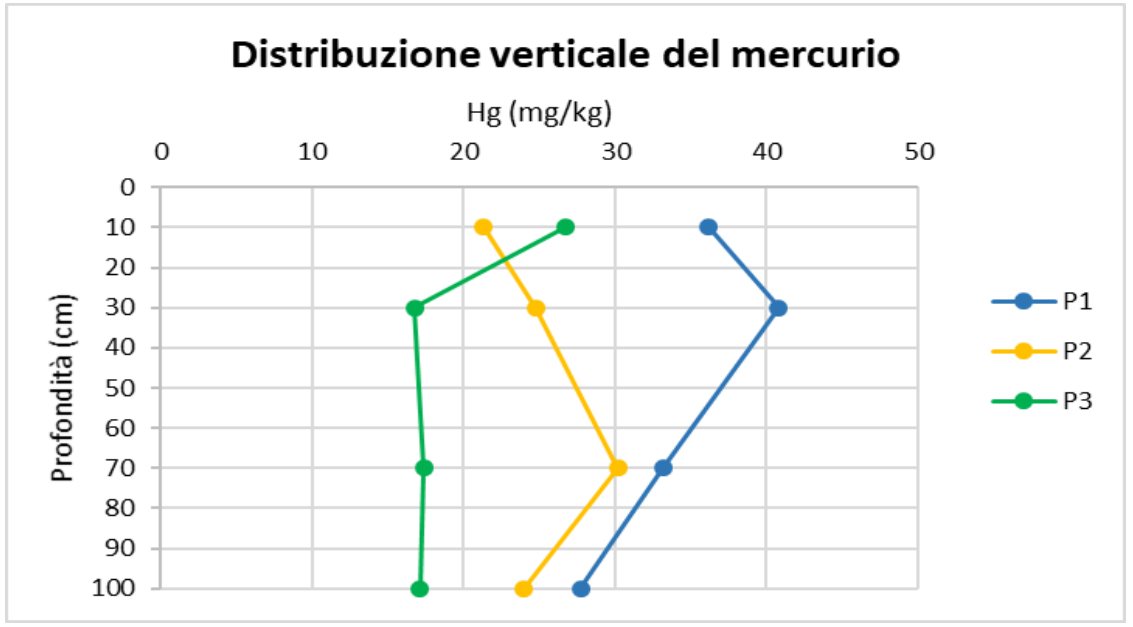
Sedimento Banduzzi

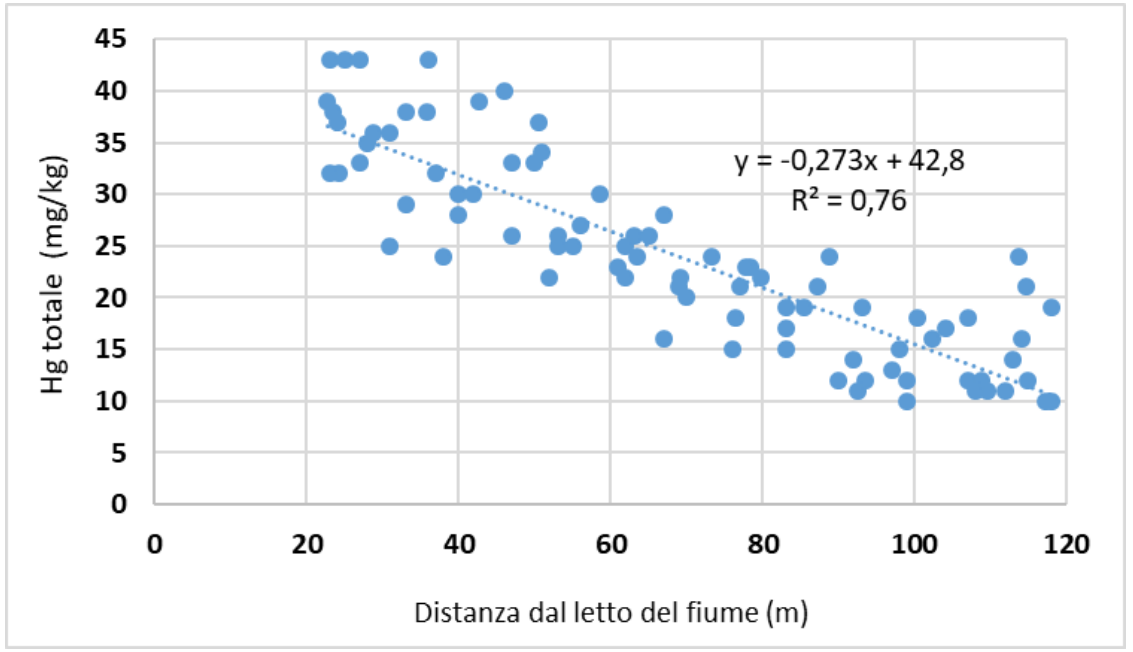


CAMPIONAMENTO ISOLA MOROSINI



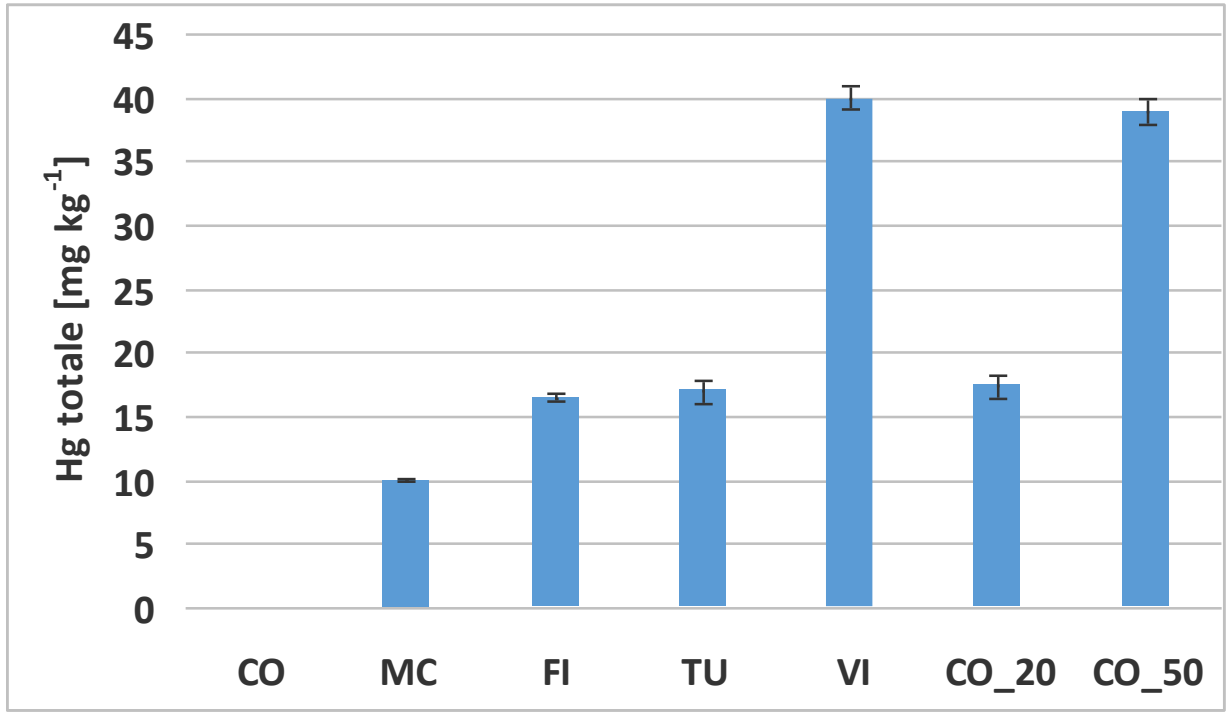






BIOACCUMULO IN ORZO (IN SERRA) E FORME CHIMICHE DEL MERCURIO

Concentrazione di Hg nei suoli Isontino



Aree campionate

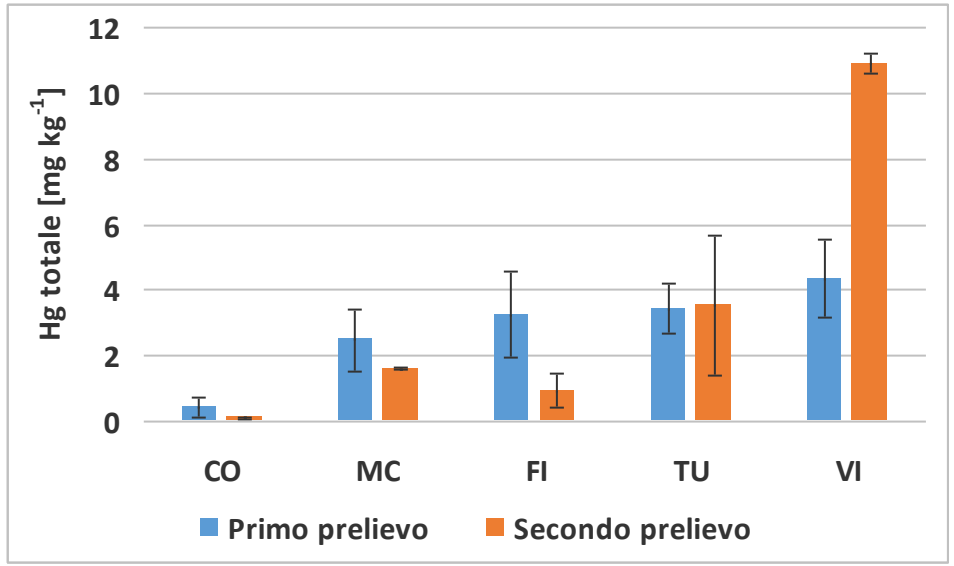
Aree di campionamento		Concentrazione (mg/kg)
Farra d'Isonzo	FI	16,5
Isola Morosini	MC	10,0
Turriaco	TU	17,0
Villesse	VI	40,0
Terzo d'Aquileia	CO	0,3

CO_20: controllo + 20 mg Kg^{-1} $HgCl_2$
CO_50: controllo + 50 mg Kg^{-1} $HgCl_2$

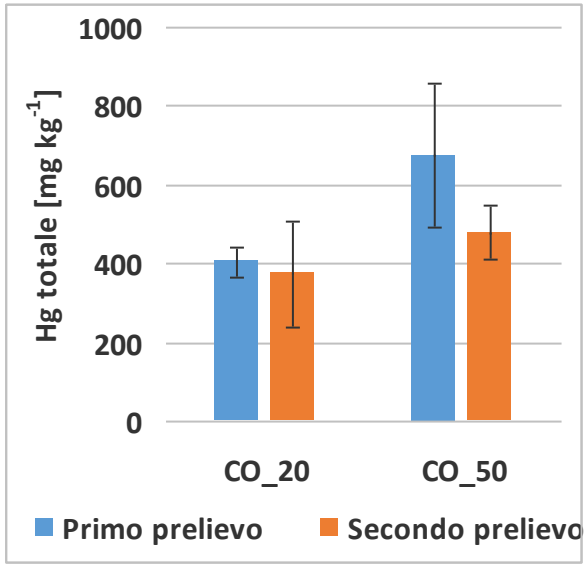
Clinori, MSc dissertation 2021

Bioaccumulo di Hg nelle radici

Suoli contaminati «naturali»



Suoli contaminati artificialmente



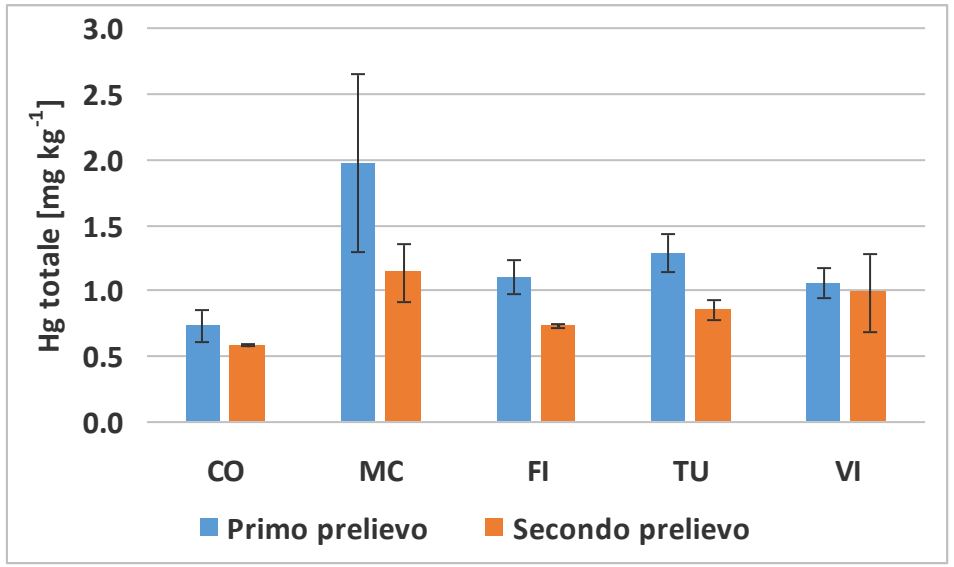




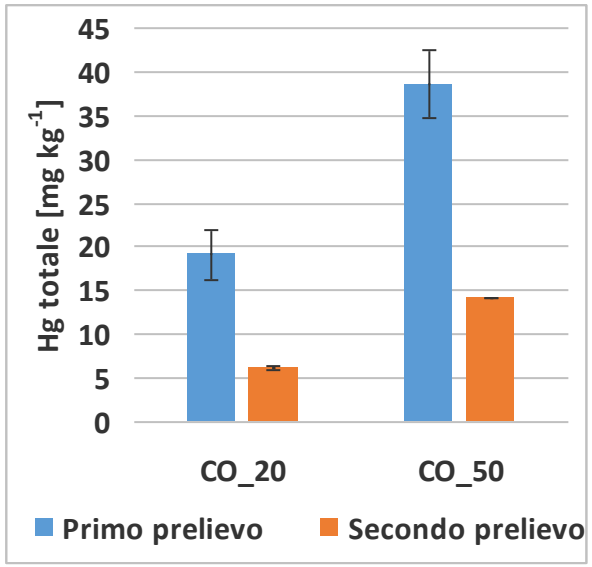
Clinori, MSc dissertation 2021

Bioaccumulo di Hg nella parte epigea

Suoli contaminati «naturali»



Suoli contaminati artificialmente

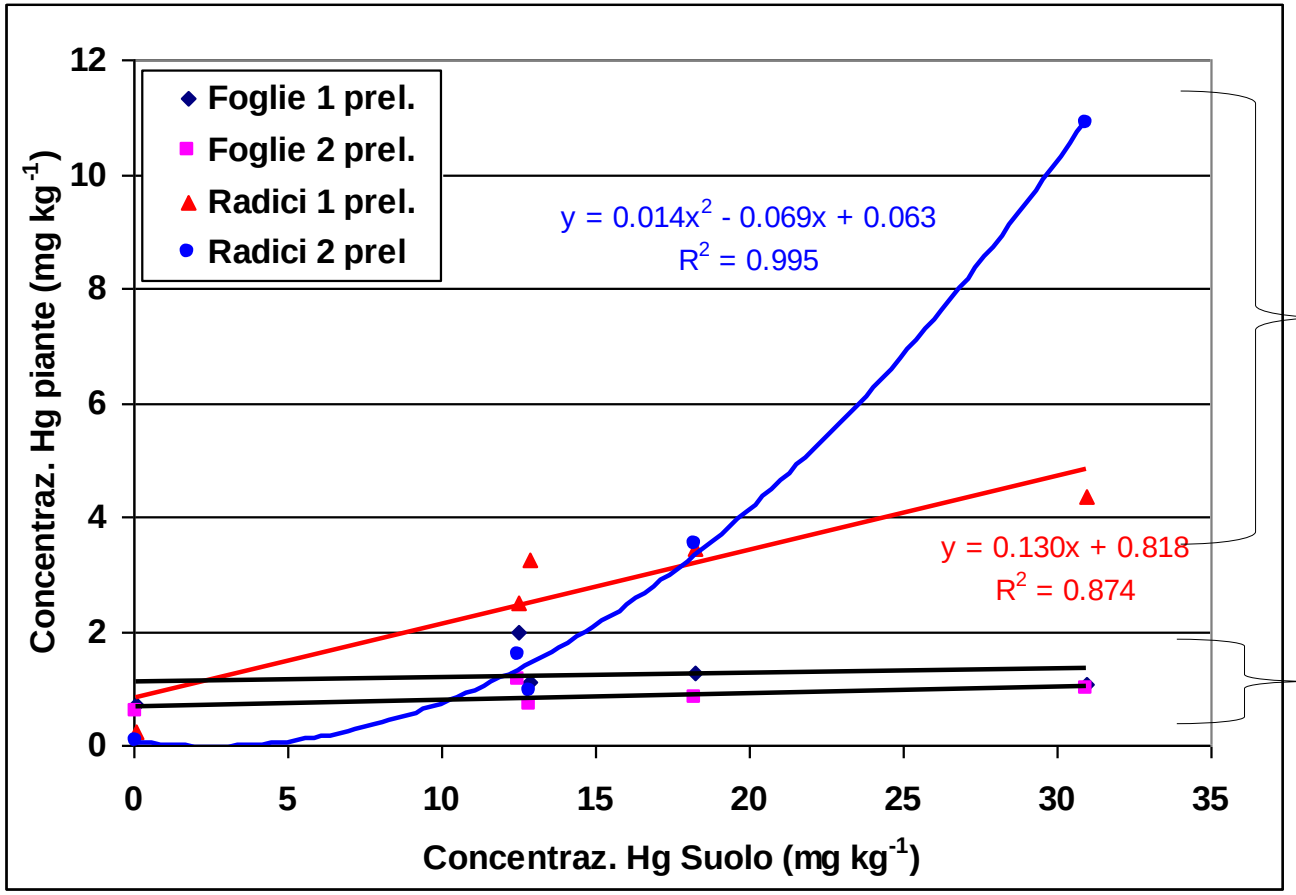




Clinori, MSc dissertation 2021

Correlazione tra Hg nel suolo e Hg nei tessuti della pianta (Orzo)

Solo suoli contaminati «naturali»

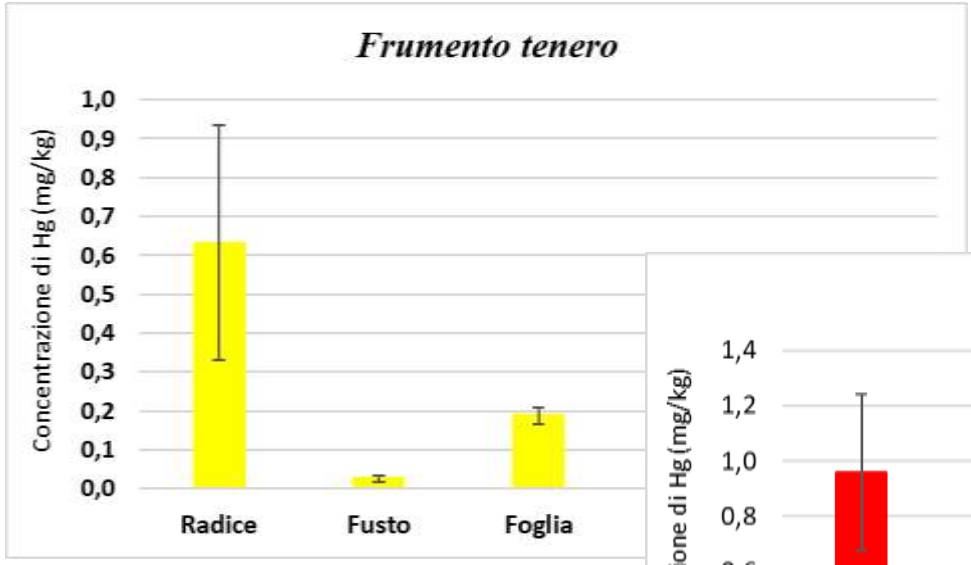


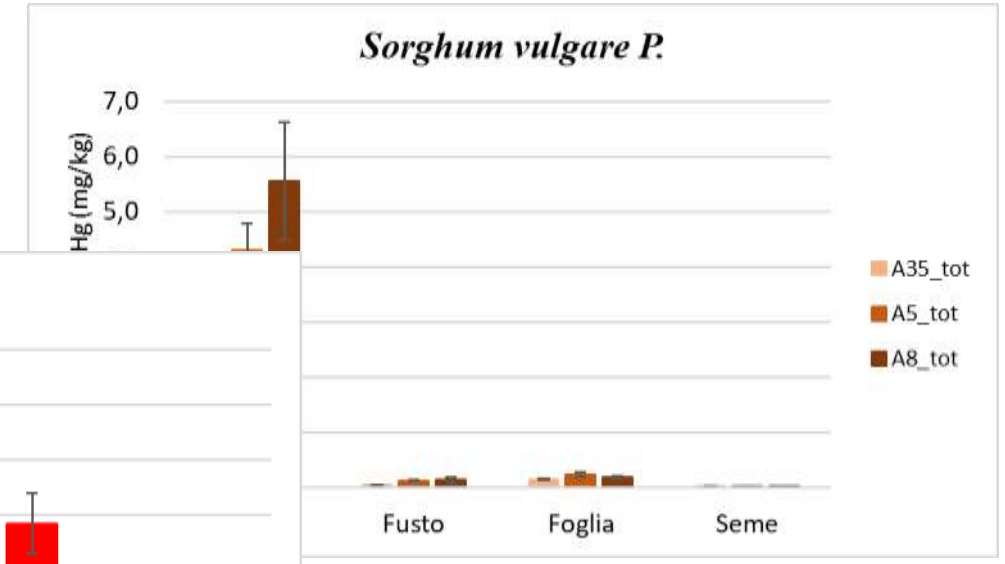
Radici

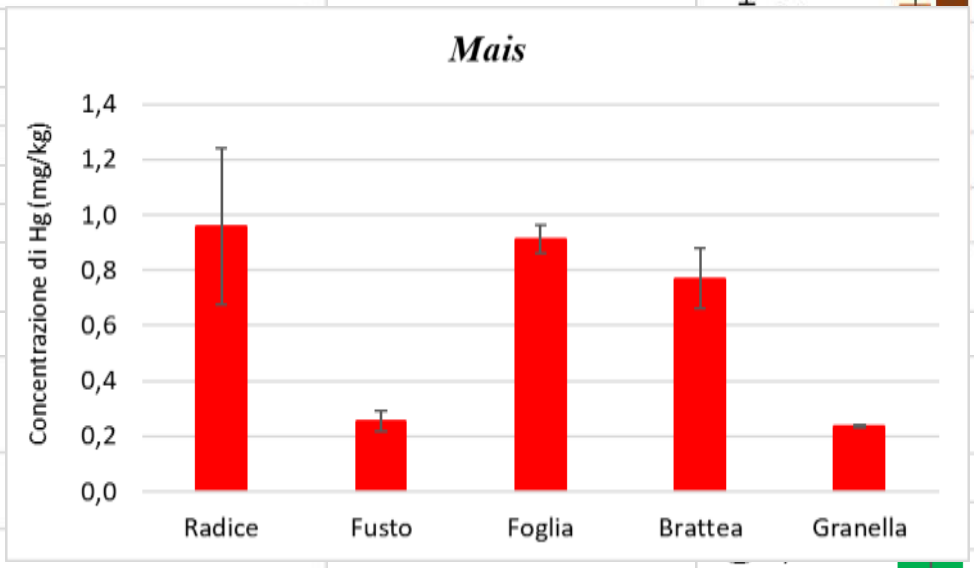
Parte epigea

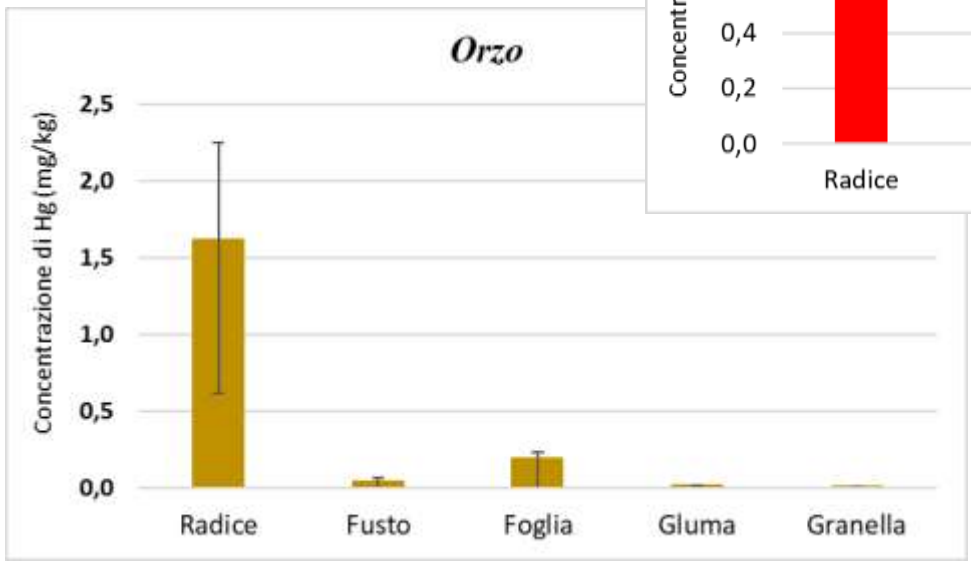
Clinori, MSc dissertation 2021

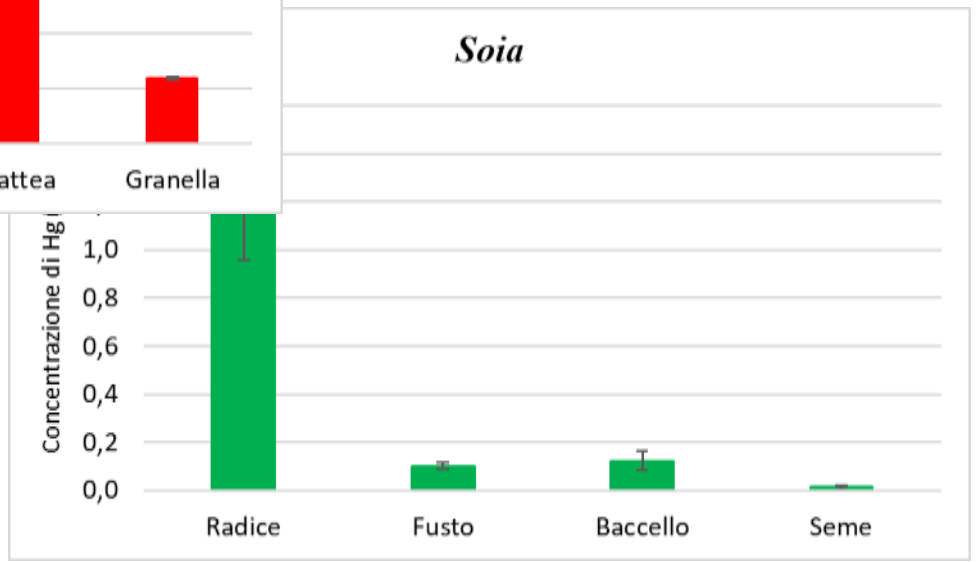
ACCUMULO DI MERCURIO NELLE COLTURE ERBACEE DI PIENO CAMPO ISOLA MOROSINI



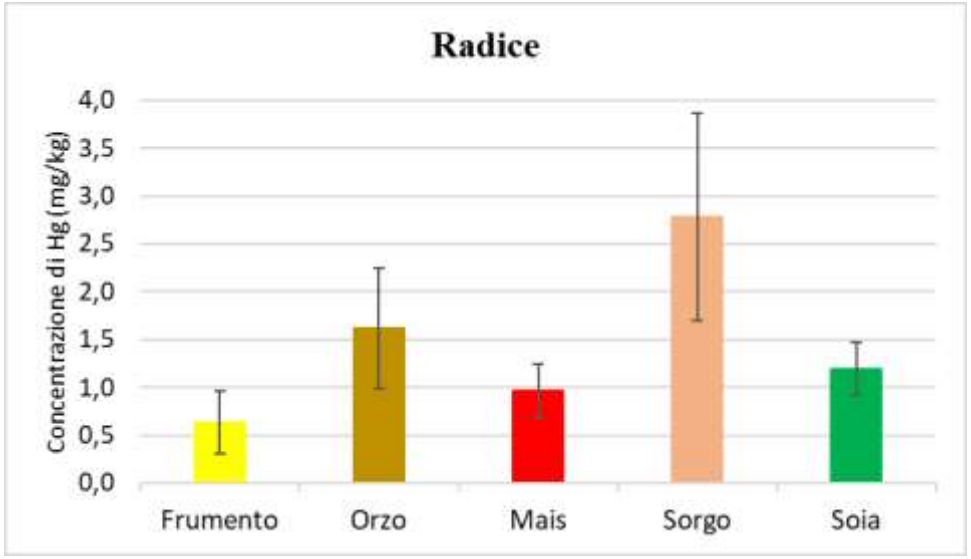


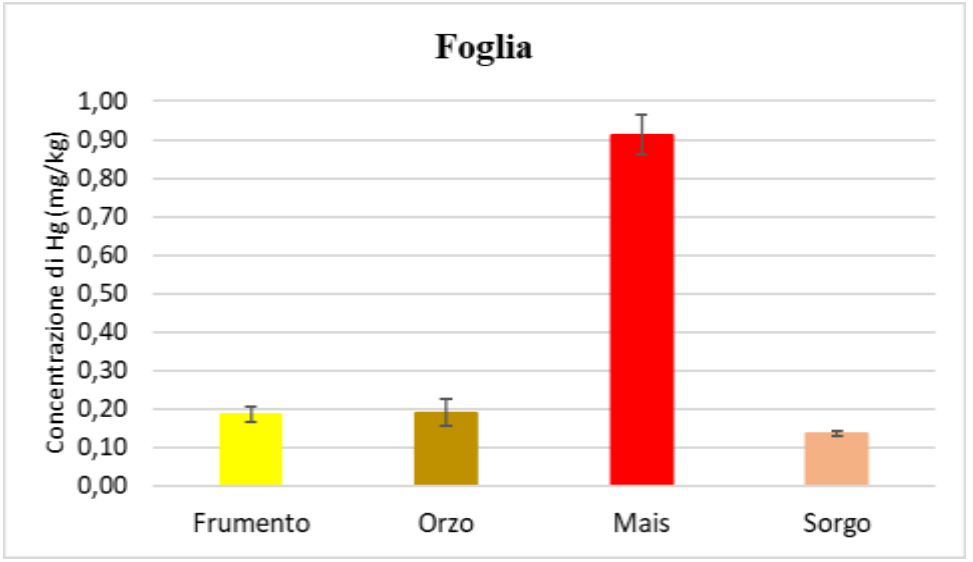


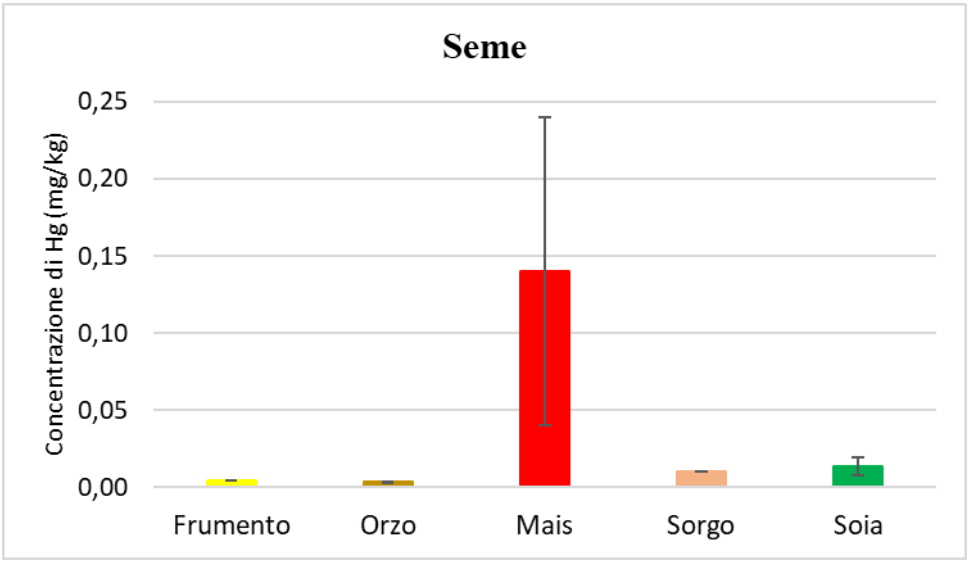




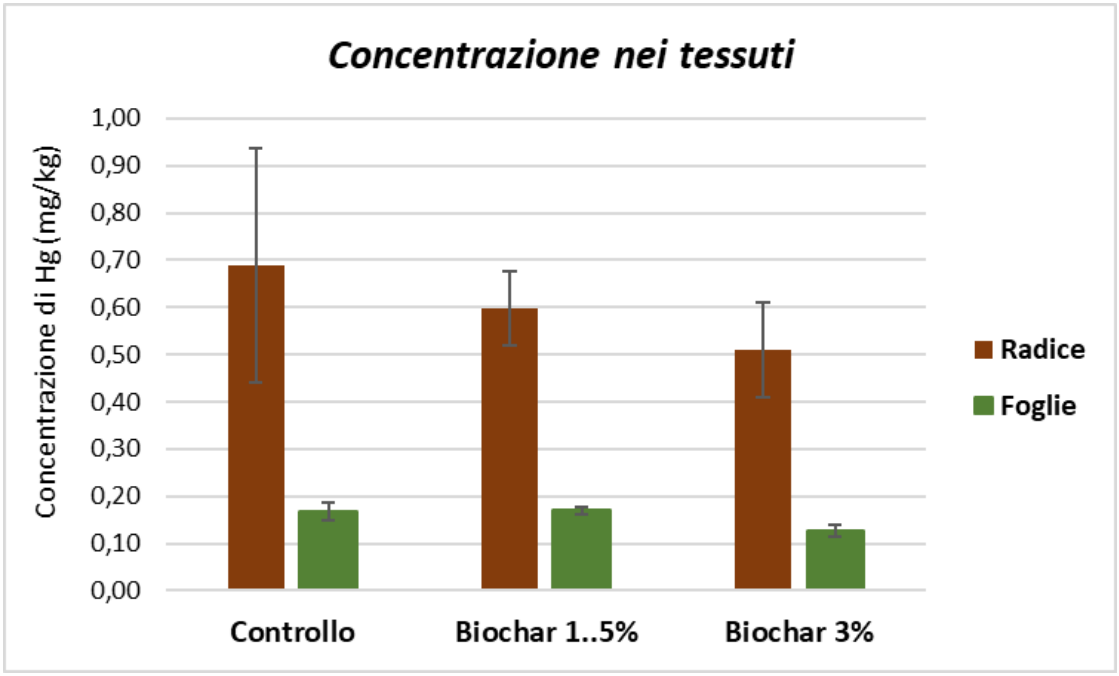
ACCUMULO DI MERCURIO NELLE COLTURE ERBACEE DI PIENO CAMPO

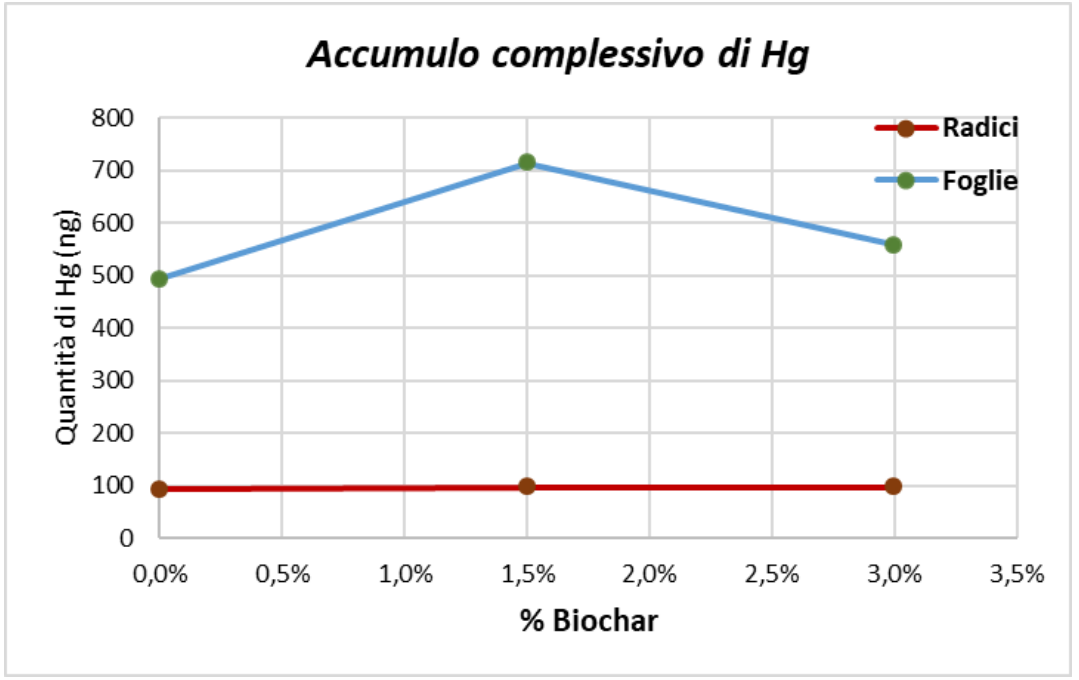




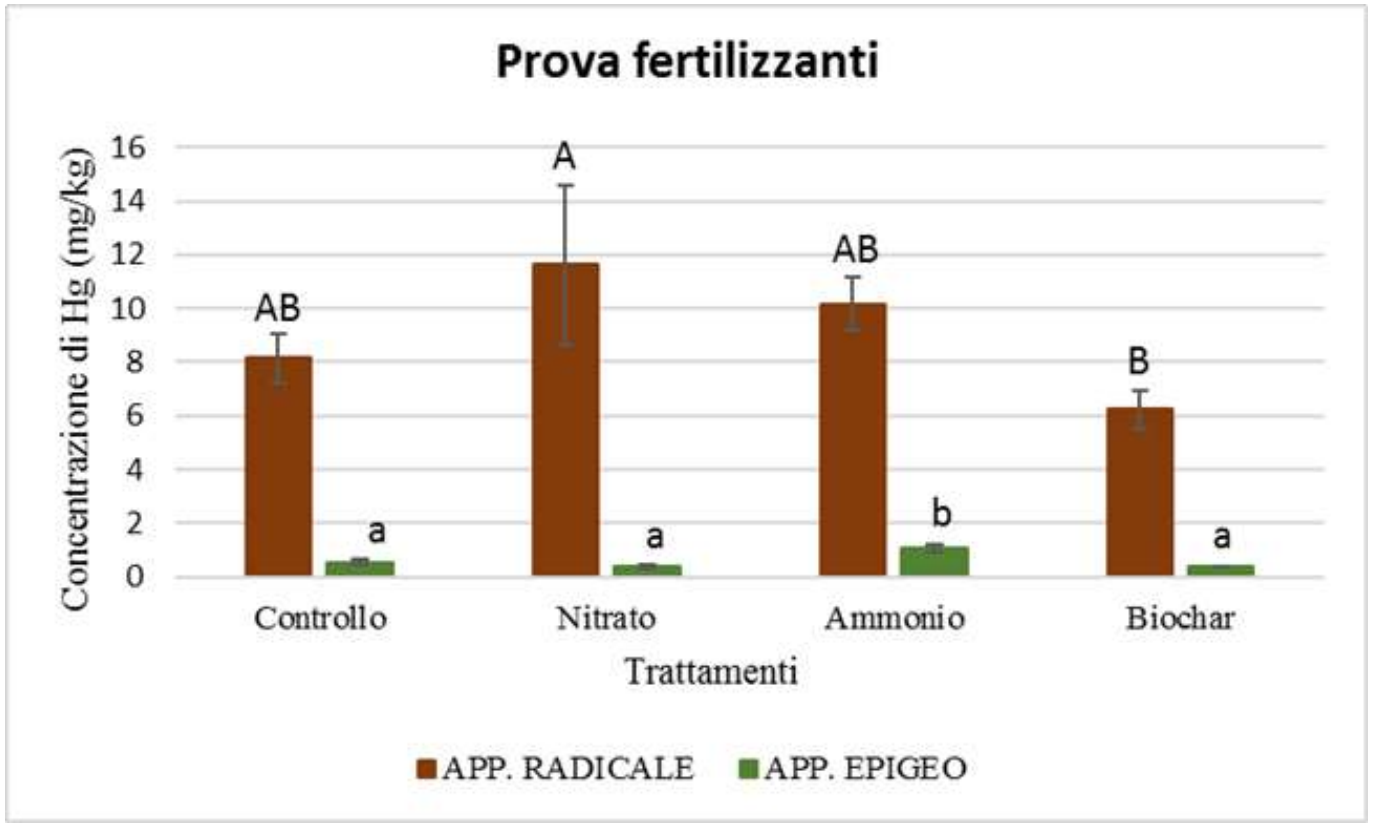


EFFETTO DEL BIOCHAR SULL'ACCUMULO DI MERCURIO IN SPINACCIO





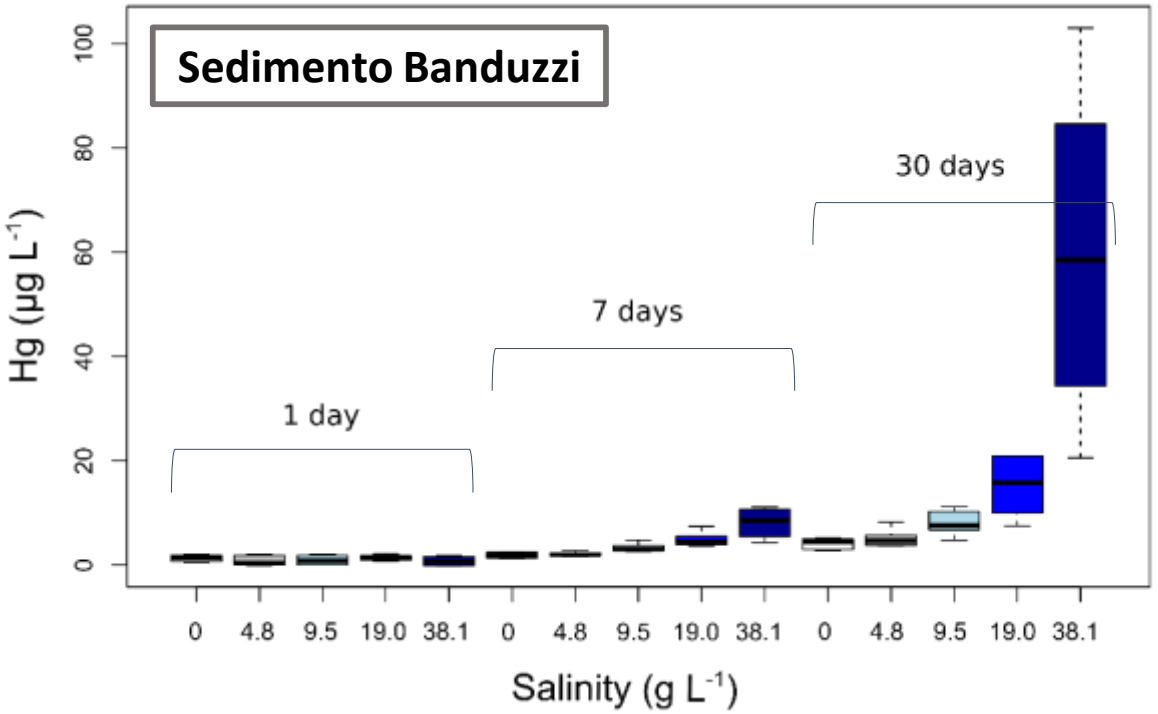
EFFETTO DEI CONCIMI E BIOCHAR SULL'ACCUMULO DI MERCURIO IN SPINACCIO

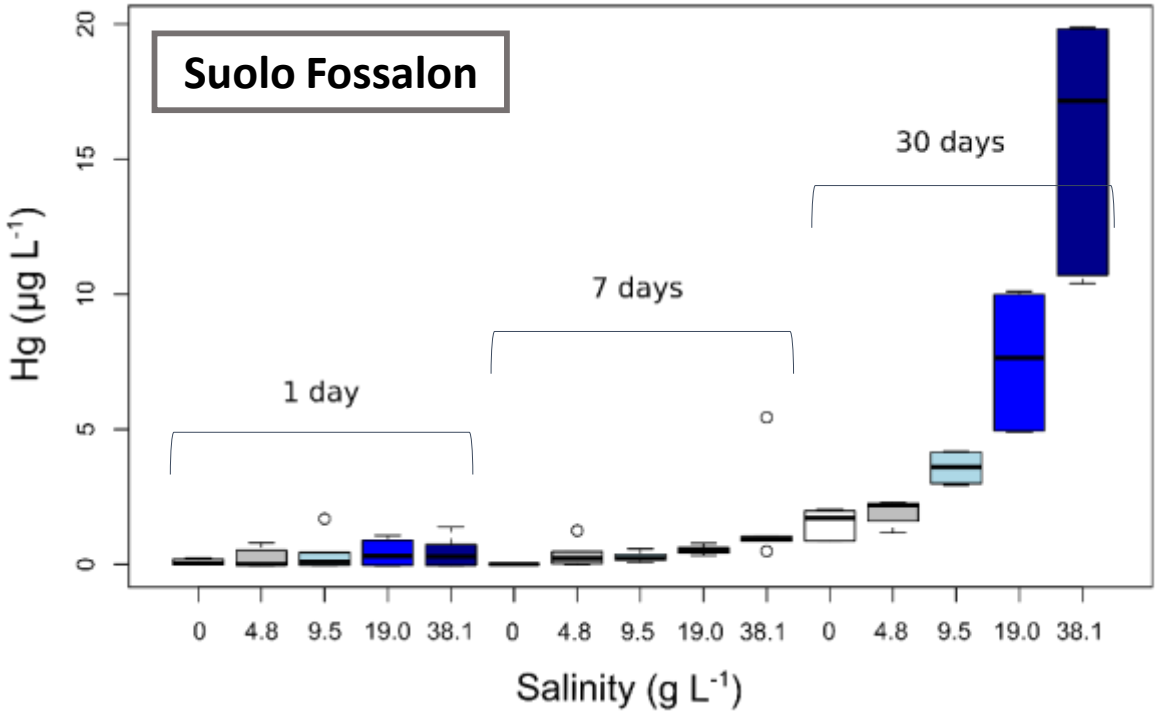


L'ammonio sembra aumentare la traslocazione del Hg nella pianta: a parità di concentrazione nella radice si trova una maggiore concentrazione nelle foglie.

Il **Biochar** sembra ridurre l'accumulo nelle radici senza però un significativo effetto per la parte epigeica.

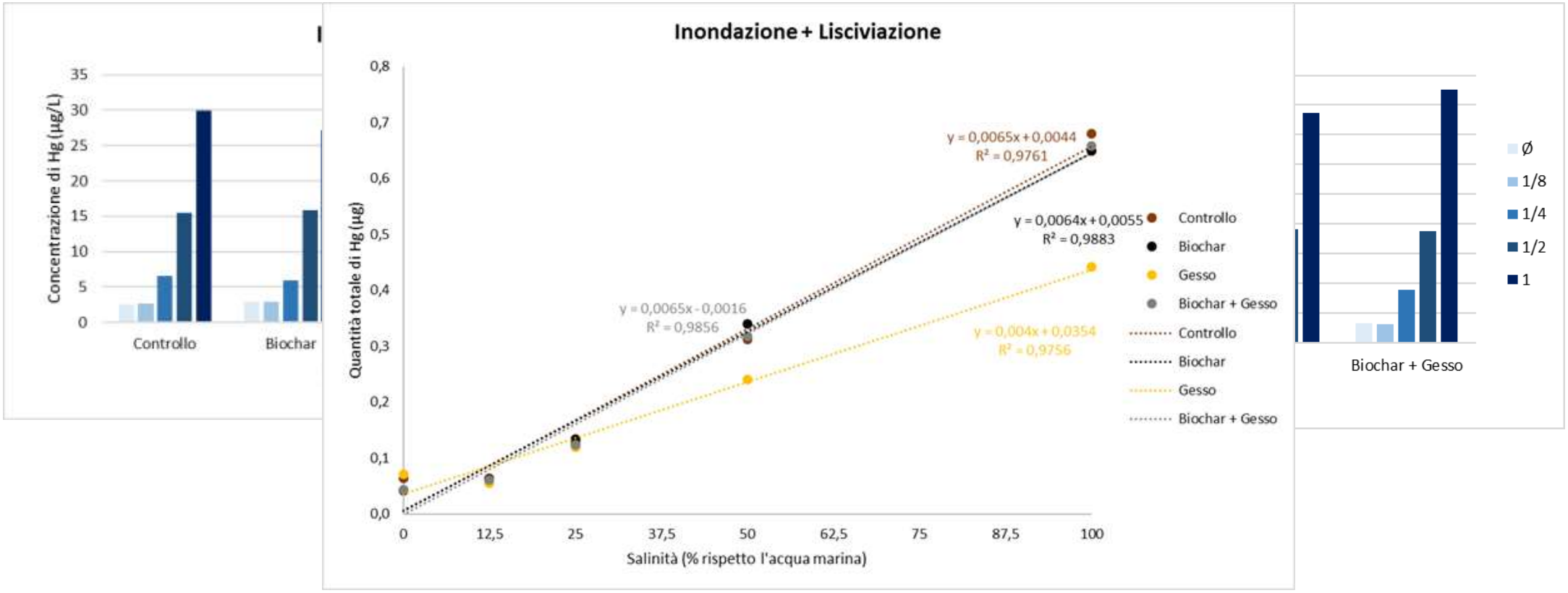
EFFETTO DI SOMMERSIONE E SALINITÀ DEI SUOLI SULLA SOLUBILITÀ DEL MERCURIO





- Salinità crescenti aumentano la solubilità del Hg
- in particolare, in condizioni di sommersione prolungata

EFFETTO DI SOMMERSIONE, SALINITÀ BIOCHAR E GESSO SULLA SOLUBILITÀ DEL MERCURIO

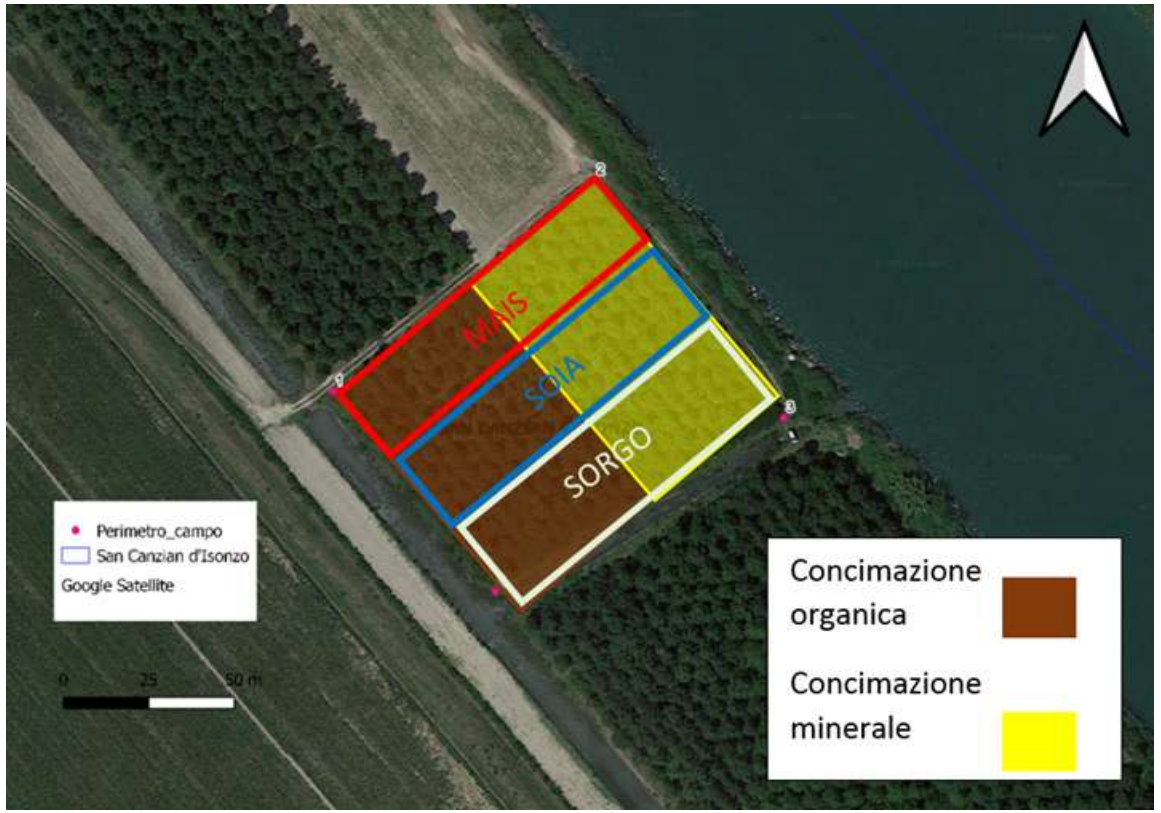


- Salinità crescenti aumentano la solubilità del Hg
- Il Bichar non è efficace nel ridurre questo fenomeno
- Il Gesso può mitigare il trasferimento di Hg ma principalmente per effetto sulla ritenzione idrica del suolo.

LAVORI FUTURI

- Studio del bioaccumulo in rotazioni di colture erbacee di pieno campo
- Studio dell'effetto di ammendanti organici e concimi minerali
- Estensione delle colture monitorate in pieno campo alle orticole e alla vite.

- Studio sulle forme chimiche del Hg accumulato
- Studio di salinità e sommersione dei suoili.



CONSIDERAZIONI E RIFLESSIONI GENERALI

- Allo sforamento delle CSC dei suoli dell'isontino non corrisponde una effettiva tossicità nei confronti sia di piante che microrganismi del suolo;
- L'accumulo di mercurio nei vegetali avviene prevalentemente nell'apparato radicale;
- La traslocazione nelle parti epigeiche è molto limitata, e l'accumulo nei semi ulteriormente ridotta a valori molto bassi, vicini al limite di determinazione;
- L'accumulo nelle foglie è spesso imputabile ad una deposizione atmosferica piuttosto che a un traslocazione dall'apparato radicale;
- I concimi acidificanti (ammoniacali) possono incrementare la traslocazione del Hg nella pianta;
- La salinizzazione dei suoli potrebbe causare una solubilizzazione e rimobilizzazione del mercurio accumulato, ma questi risultati meritano un approfondimento.
- Il Biochar non si è dimostrato un ammendante efficace nel ridurre il bioaccumulo e la solubilizzazione del mercurio del suolo.
- Gli studi che prevedono l'aggiunta di Hg al suolo, spesso non forniscono risultati in linea con le situazioni reali di contaminazione.

RINGRAZIAMENTI

Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia,

Direzione Centrale Difesa dell'Ambiente, Energia e Sviluppo Sostenibile,
Servizio Disciplina Gestione Rifiuti e Siti Inquinati

Giada Zanuttini, Dottoranda, UniUD

Alberto Piani, Stefano Tomat, Clinori Silvia,

Celeste Zuliani, Stefano Simeoni, MSc student, UniUD

Milena Horvata, Vesna Fajon, JSI - Lubiana