

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Mercurio in suoli e sedimenti: problematiche connesse all'analisi di rischio

Relatore: dott.ssa Sabrina Saponaro

Correlatore: dott.ssa Laura Romele

Tesi di laurea di:

Stefano Pennacchietti - Matr. 725056

Anno accademico 2009/2010

INDICE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUZIONE..... | 1 |
| 2 | PROCEDURA PER L'ANALISI DI RISCHIO IN SITI CONTAMINATI | 3 |
| 2.1 | APPROCCIO FORWARD..... | 5 |
| 2.2 | APPROCCIO BACKWARD..... | 7 |
| 3 | IL MERCURIO IN AMBIENTE | 9 |
| 3.1 | PROPRIETÁ CHIMICO-FISICHE DEL MERCURIO E DEI SUOI COMPOSTI | 9 |
| 3.2 | IL CICLO DEL MERCURIO..... | 14 |
| 3.3 | GEOCHIMICA DEL MERCURIO IN SUOLI E SEDIMENTI | 20 |
| 3.4 | LA METILAZIONE..... | 26 |
| 3.5 | LE PRINCIPALI VIE DI ESPOSIZIONE | 29 |
| 3.6 | VALORI DI CONCENTRAZIONE LIMITE DI MERCURIO: LA NORMATIVA ITALIANA..... | 32 |
| 4 | TOSSICITÀ DEL MERCURIO | 37 |
| 4.1 | CINETICHE E METABOLISMO..... | 38 |
| 4.2 | TOSSICITÀ DEL MERCURIO A BASSI LIVELLI DI ESPOSIZIONE..... | 43 |
| 5 | METODI ANALITICI PER LA MISURA DEL MERCURIO IN SUOLI E SEDIMENTI. | 47 |
| 5.1 | GLI ASPETTI CRUCIALI DELL'ANALISI DI SPECIAZIONE DEL MERCURIO | 49 |
| 5.1.1 | Esempio di preparazione di un materiale di riferimento per misure su campioni di suoli contaminati (Kocman et al., 2006)..... | 52 |
| 5.2 | METODI ANALITICI PER LA MISURA DEL MERCURIO TOTALE (Tot-Hg) | 54 |
| 5.2.1 | Le principali tecniche di rilevazione della concentrazione di mercurio | |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.2 | Panoramica dei metodi standardizzati per la misura del mercurio totale in suoli e sedimenti | 57 |
| 5.2.3 | Confronto tra i metodi standardizzati per TotHg..... | 61 |
| 5.3 | METODI ANALITICI PER LA MISURA DI SINGOLE SPECIE DEL MERCURIO... | 62 |
| 5.3.1 | Metilmercurio (MeHg)..... | 62 |
| 5.3.2 | Etilmercurio (EtHg) | 63 |
| 5.3.3 | Mercurio elementare (Hg ⁰) | 63 |
| 5.3.4 | Mercurio legato a composti organici (org-Hg) | 64 |
| 5.3.5 | Mercurio legato ad idrocarburi | 64 |
| 5.3.6 | Cinabro (HgS)..... | 65 |
| 5.4 | METODI ANALITICI PER LA MISURA DELLA SPECIAZIONE: L'ESTRAZIONE SEQUENZIALE | 66 |
| 5.4.1 | Procedura di Bloom, Preus, Katon e Hiltner (2003)..... | 67 |
| 5.4.2 | Procedura di Renneberg e Dudas (2001) | 74 |
| 5.4.3 | Procedura di Kingston, Han, Boylan, Rahman, Shah, Richter, Link e Bhandari (2002) | 74 |
| 5.4.4 | Commento all'applicabilità dei metodi di estrazione sequenziale | 76 |
| 5.5 | LA TECNICA DELLA PIROLISI NELL'ANALISI DI SPECIAZIONE DEL MERCURIO (Biester & Scholz, 1997) | 77 |
| 6 | CONCLUSIONI | 81 |
| | APPENDICE A: La domanda di mercurio e le sorgenti di emissione..... | 85 |
| | APPENDICE B: Esposizione a MeHg dovuta al consumo di pesce | 107 |
| | APPENDICE C: Parametri per l'analisi di rischio in siti contaminati da mercurio stimati dall'Environment Agency..... | 113 |
| | APPENDICE D: Un esempio di analisi di rischio condotta in un sito contaminato da mercurio: il caso di Rosignano Solvay (Gibicar et al., 2009)..... | 123 |

BIBLIOGRAFIA 129

1 INTRODUZIONE

Sin dalla fine degli anni '70, nei maggiori paesi industrializzati, la problematica dell'individuazione e del risanamento dei terreni contaminati ha richiamato l'attenzione degli esperti in campo ambientale. Il suolo è una risorsa essenzialmente non rinnovabile e un sistema molto dinamico, che svolge numerose funzioni e fornisce servizi essenziali per le attività umane e la sopravvivenza degli ecosistemi. I terreni ed i siti inquinati possono rappresentare seri pericoli sia per la salute dell'uomo, sia per le risorse ecologiche. Negli ultimi anni sono state sviluppate, in un certo numero di Paesi, strategie di gestione dei terreni contaminati nonché tecnologie per il loro risanamento e la loro bonifica.

Tra le cause principali di inquinamento del suolo, vi è la presenza dei metalli pesanti, che hanno pericolose caratteristiche di tossicità, persistenza e bioaccumulabilità. Una corretta valutazione del grado di contaminazione di un terreno non può prescindere dall'accertamento del tipo e del grado di contaminazione da metalli pesanti e da un'approfondita analisi di tutti i fattori che influenzano il destino di questi microinquinanti nell'ambiente suolo. Il comportamento nel suolo dei metalli pesanti presenti in traccia è strettamente dipendente dalla forma chimica in cui sono presenti, per cui è fondamentale analizzare il processo di speciazione che coinvolge gli elementi in esame.

Per speciazione chimica di un elemento si intende la distribuzione di un elemento nelle sue diverse specie chimiche. L'analisi di speciazione non è altro che il processo di identificazione e quantificazione delle diverse specie in cui un elemento è presente in un determinato campione.

Dalle differenti specie di un metallo presenti in ambiente dipendono il modo in cui l'inquinante interagisce con l'ecosistema e con i ricettori umani e il suo impatto più o meno negativo. La determinazione della sola concentrazione totale di un metallo pesante in un sito contaminato non fornisce informazioni circa la sua biodisponibilità e la sua interazione con il suolo, quindi di per sé è un'informazione non sufficiente alla stima della gravità della contaminazione.

Il presente lavoro focalizza l'attenzione sulla contaminazione del suolo da parte del mercurio. Nel suolo e nei sedimenti il mercurio è estremamente reattivo e trova l'ambiente ideale per combinarsi con altre sostanze, trasformandosi e realizzando la speciazione. La biogeochimica del mercurio nei suoli e nei sedimenti è estremamente complessa e articolata, e ancora oggi presenta degli aspetti lacunosi. Per questo motivo lo

studio del mercurio in ambiente suolo richiede particolare attenzione, soprattutto nell'analisi di speciazione.

La normativa italiana prevede, in caso di contaminazione documentata di un sito oltre dei prefissati valori di soglia, la realizzazione di una procedura di analisi di rischio per stimare il pericolo generato dalla presenza degli inquinanti nei confronti dei bersagli. Nell'analisi di un sito contaminato da mercurio, sia il tipo di esposizione sia la dose assunta dai ricettori sono fortemente dipendenti dalle specie di mercurio presenti nel terreno: ogni specie sarà presente in concentrazione diversa, avrà una via di esposizione e dei percorsi di migrazione preferenziali, e interagirà in maniera diversa con i ricettori.

L'analisi di speciazione del mercurio si rende quindi estremamente importante, poiché per una corretta valutazione del rischio (sia esso a livello sanitario o a livello di impatto ambientale nei vari comparti) è necessario conoscere dettagliatamente le caratteristiche delle specie di mercurio presenti nel suolo.

Lo scopo di questo lavoro è analizzare lo stato dell'arte e offrire una panoramica sui metodi disponibili al giorno d'oggi per l'analisi di speciazione del mercurio su campioni di suoli e sedimenti. La tematica è a tutt'oggi controversa e non priva di lacune nella base di conoscenze.

Nei prossimi capitoli si cercherà quindi di capire come il mercurio e le sue specie interagiscono con l'ambiente circostante e di mettere in luce gli aspetti critici dell'analisi di speciazione, in modo tale da comprendere quanto tali problematiche influiscano sulla corretta valutazione del rischio generato dalla contaminazione di mercurio nel terreno.

2 PROCEDURA PER L'ANALISI DI RISCHIO IN SITI CONTAMINATI

L'analisi di rischio è la metodologia atta a stimare i danni provocati dalla presenza di inquinanti nell'ambiente. Essa si basa su modelli che legano il tipo e le caratteristiche della contaminazione, i percorsi di migrazione dell'inquinante, le vie di esposizione e le caratteristiche dei ricettori. L'analisi di rischio può essere utilizzata per valutare il danno su ricettori umani (rischio sanitario), su risorse idriche e sugli ecosistemi (rischio ecologico). Le procedure per l'analisi di rischio ecologico tuttavia sono lontane da una standardizzazione. La procedura di interesse nello studio di terreni contaminati da mercurio è senza dubbio quella di rischio sanitario.

La messa a punto di una procedura di analisi di rischio per siti contaminati da qualsiasi tipo di inquinante è prevista nella strategia comunitaria per la protezione del suolo. La politica dell'Unione Europea in materia è definita nella "Proposta di direttiva quadro del Parlamento Europeo e del Consiglio per la protezione del suolo" (COM (2006) 232 – 2006/0086(COD)). La Proposta, oltre a permettere di colmare le lacune nella normativa comunitaria esistenti fino al 2006 per quanto riguarda la difesa del suolo, fissò i principi comuni per la protezione del suolo in Europa, quali:

- L'integrazione delle problematiche del suolo in altre politiche.
- La conservazione delle funzioni del suolo nell'ambito di un suo utilizzo sostenibile. Le principali funzioni del suolo definite nel documento sono: produzione di biomassa, in particolare nei settori dell'agricoltura e della silvicoltura; stoccaggio, filtrazione e trasformazione di nutrienti, sostanze e acqua; riserva di biodiversità; ambiente fisico e culturale per le persone e le attività umane; fonte di materie prime; stoccaggio di carbonio; sede del patrimonio geologico e archeologico.
- La prevenzione delle minacce che incombono sul suolo e la mitigazione del loro effetti.
- Il ripristino dei suoli degradati ad un livello di funzionalità tale da essere almeno compatibile con l'utilizzo attuale e l'utilizzo futuro approvato di questa risorsa.

La Proposta di Direttiva fissa inoltre le attività potenzialmente inquinanti per il suolo e dà la definizione di sito contaminato. Stabilisce inoltre i compiti a cui gli Stati membri devono adempiere per il recepimento nella legislazione nazionale.

In Italia, la normativa per la difesa del suolo è contenuta nella Parte IV del Dlgs 152/06 (“Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati”), con in aggiunta le ulteriori disposizioni correttive e integrative al decreto contenute nel Dlgs 4/08.

Nella parte IV del decreto vengono date alcune importanti definizioni per quanto riguarda l’analisi di rischio e la bonifica di suoli inquinati, come ad esempio:

- Concentrazione soglia di contaminazione (CSC): “i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali e' necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte IV del presente decreto”. L'allegato 5 definisce le CSC per il mercurio totale nel suolo e sottosuolo (Tabella 1) e nelle acque sotterranee (Tabella 2). Le CSC per il mercurio sono riportate in tabella 3.10.
- Concentrazioni soglia di rischio (CSR): “i livelli di contaminazione delle matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica secondo i principi illustrati nell'Allegato 1 alla parte IV del presente decreto e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, il cui superamento richiede la messa in sicurezza e la bonifica. I livelli di concentrazione così definiti costituiscono i livelli di accettabilità per il sito”. L'allegato 1 del presente decreto è stato modificato dalle disposizione del Dlgs 4/08.
- Sito potenzialmente contaminato: “un sito nel quale uno o più valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nelle matrici ambientali risultino superiori ai valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC), in attesa di espletare le operazioni di caratterizzazione e di analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica, che ne permettano di determinare lo stato o meno di contaminazione sulla base delle concentrazioni soglia di rischio (CSR)”.
- Sito contaminato: “un sito nel quale i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR), determinati con l'applicazione della procedura di analisi di rischio di cui all'Allegato 1 alla parte IV del presente decreto sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, risultano superati”.

Come specificato, l'allegato 1 contiene le linee guida della procedura per eseguire una corretta analisi di rischio e per capire quali sono i siti contaminati sul territorio nazionale. L'analisi di rischio per suoli e sedimenti deve essere effettuata rispettando le disposizioni

del Dlgs 152/06 e del Dlgs 4/08 e coi criteri metodologici descritti dall'APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, oggi accorpata nel nuovo ente ISPRA) nel documento "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati – Revisione 2" del 2008.

La procedura standard di analisi di rischio sanitario per un sito potenzialmente contaminato si può articolare in modalità:

- Forward, per la determinazione dell'indice di rischio (HI) e del rischio cancerogeno (R);
- Backward, per la determinazione delle concentrazioni soglia di rischio (CSR)

2.1 APPROCCIO FORWARD

La determinazione del rischio in modalità forward viene condotta attraverso una procedura a step (descritta nel documento dell'APAT del 2008) e serve a stimare quantitativamente il rischio per la salute umana connesso ad uno specifico sito, in termini di valutazione delle conseguenze legate alla sua situazione di contaminazione.

I passaggi, da applicare in cascata, sono i seguenti:

- Caratterizzazione del sito: l'obiettivo è delineare lo stato di contaminazione del sito e acquisire i valori sito-specifici dei parametri che influiscono sul trasporto degli inquinanti.
- Identificazione dei ricettori: nel caso di rischio sanitario in un sito contaminato, le classi di individui esposti possono essere i residenti, i lavoratori e i frequentatori ad uso ricreativo. Gli scenari di esposizione devono tener conto della diversa frequenza di esposizione per queste classi e dell'età dei ricettori (in relazione al peso corporeo).
- Identificazione di percorsi di migrazione e vie di esposizione per l'inquinante: l'esposizione può essere diretta (ingestione di suolo, contatto dermico) o indiretta (inalazione di particolato o di vapori). I tipi di esposizione che si considerano quando la sorgente è il suolo superficiale è l'ingestione di suolo, il contatto dermico, l'inalazione di vapori outdoor, l'inalazione di vapori indoor e l'inalazione di particolato outdoor. A seconda della modalità di esposizione, è necessario stimare l'attenuazione dovuta ai fattori di trasporto dalla sorgente al ricettore.

- Determinazione della concentrazione degli inquinanti al Punto di Esposizione (POE, punto dove il ricettore è esposto alla contaminazione) e al Punto di Conformità (POC, punto dove viene stimato il potenziale rischio per l'ambiente, ovvero le concentrazioni vengono confrontate con i limiti normativi): sono necessari modelli di simulazione sul trasporto degli inquinanti dalla sorgente al POE/POC, e quindi informazioni sui parametri ambientali che influiscono sul trasporto degli inquinanti in atmosfera e nel suolo. Nel caso del mercurio è necessario stimare il rischio sanitario, quindi bisogna determinare la concentrazione al POE.
- Stima della dose cronica giornaliera $CDI_{j,i}$ per un inquinante j e una generica via di esposizione i ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$):

$$CDI_{j,i} = \frac{C_{POE(j,i)} \cdot CR_i \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

dove $C_{POE(j,i)}$ è la concentrazione di inquinante j al POE nello specifico comparto ambientale associato alla via di esposizione i (aria, terreno), CR_i è il fattore di contatto (ovvero il rateo di comparto ambientale associato alla via di esposizione i assunto dal soggetto, $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ o $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ a seconda dell'esposizione), EF è la frequenza di esposizione ($\text{d}\cdot\text{anno}^{-1}$), ED è la durata dell'esposizione (anni), BW è il peso corporeo (kg) e AT è il tempo di mediazione dell'esposizione (per le sostanze con effetti sistemici, l'esposizione è mediata sulla durata media della vita, ovvero 70 anni, espressa in d, mentre per le sostanze con effetti tossici locali (il caso del mercurio) essa è mediata sull'effettivo periodo di esposizione, quindi $ED = AT$).

- Stima del "rischio": la dose attraverso le differenti vie di esposizione viene integrata dai dati tossicologici degli inquinanti, i quali forniscono la relazione dose-risposta. I parametri tossicologici necessari sono diversi a seconda che l'inquinante abbia effetti tossici locali (non cancerogeni) o sistemici (cancerogeni). Il mercurio è un'inquinante non cancerogeno, ed è quindi richiesto per i siti contaminati il calcolo dell'indice di rischio HI_j (Hazard Index, adimensionale) dato da:

$$HI_j = \sum_i \frac{CDI_{j,i}}{RfD_{j,i}}$$

Il $RfD_{j,i}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) rappresenta la dose di riferimento giornaliera per un inquinante j attraverso la via di esposizione i , ovvero la dose massima a cui un individuo può essere esposto giornalmente senza che intervengano effetti dannosi per la sua salute. L' RfD è il parametro usato per definire il rischio di esposizione e

la relazione dose-risposta. Esso è calcolato dalla dose di soglia di uno specifico inquinante, sotto la quale non sono stati osservati effetti negativi per l'organismo, diviso per un fattore di sicurezza UF compreso tra 1 e 10000.

Nel caso di esposizione a una miscela di più inquinanti, l'indice di rischio totale HQ_{mix} è dato dalla somma dei singoli HQ_j .

- Valutazione sull'accettabilità o meno del "rischio": il "rischio" stimato viene confrontato con un valore ritenuto accettabile dalla comunità scientifica o dall'autorità di controllo. Per le risorse idriche, in Italia è richiesto per legge il rispetto della CSC fissata dal Dlgs 152/06 per le acque sotterranee al confine legale del sito. Per il rischio sanitario dovuto a inquinanti non cancerogeni come il mercurio, la legge richiede che HQ_j sia minore o uguale a 1. Nel caso del calcolo di rischio dovuto alla cumulazione degli effetti di più sostanze per una o più vie di esposizione, è HQ_{mix} a dover essere minore o uguale a 1.

In Tabella 2.1 sono elencati i parametri tossicologici di riferimento, definiti in Italia dalla banca dati ISS-ISPEL, aggiornata al Maggio 2009. La banca dati ISS-ISPEL raccoglie, per numerose sostanze, le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche di interesse a seconda della via di esposizione, per l'applicazione della procedura di analisi di rischio.

| | | |
|---------------------|--|-------|
| RfD _{ing} | $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ | 0,3 |
| RfD _{inal} | $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ | 0,086 |

Tabella 2.1 – Proprietà tossicologiche del mercurio (Banca dati ISS-ISPEL, 2009)

Nella banca dati, i valori di RfD dermici sono stati posti pari ai corrispondenti valori relativi all'ingestione. Il fattore di assorbimento dermico definito per il mercurio è pari a 0,01.

2.2 APPROCCIO BACKWARD

Quella appena descritta è la procedura diretta per stabilire se la presenza di contaminanti pone una minaccia per il ricettore. L'analisi di rischio può essere effettuata anche con un approccio inverso per determinare gli obiettivi di risanamento, come ad esempio nella

definizione delle CSR. La CSR viene calcolata in funzione della sorgente di contaminazione e del bersaglio considerato. Ai fini del calcolo è quindi necessario stabilire l'esposizione accettabile, la concentrazione nel punto di esposizione e quindi la concentrazione in sorgente.

Definito il rischio tollerabile (per cui HQ_{Tot} è minore o uguale a 1), l'esposizione accettabile $CDI_{\text{acc}(j,i)}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) per ogni specie è data dal prodotto tra $HQ_{j,i}$ e $RfD_{j,i}$. Successivamente, si ricava la concentrazione accettabile nel punto di esposizione $C_{\text{POE,acc}(j,i)}$. È quindi possibile determinare la $CSR_{j,i}$, ovvero il valore dell'obiettivo di bonifica nella matrice ambientale sorgente di contaminazione, tenendo conto dei fattori di trasporto responsabili di fenomeni di attenuazione nella migrazione dei contaminanti tra sorgente e bersaglio (parametro FT).

In definitiva, la stima delle CSR ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) si effettua applicando la seguente formula:

$$CSR_j = \sum_i \frac{HQ_{j,i} \cdot RfD_{j,i} \cdot BW}{CR_i \cdot EF \cdot FT}$$

Si osserva che l'analisi di rischio così definita si presta alla valutazione dei rischi cronici o a lungo termine associati a contaminazioni dovute a una o più sorgenti identificabili e delimitabili. La procedura non è quindi applicabile per valutare il rischio associato a esposizione acuta a breve termine né per valutare il rischio associato a situazioni di contaminazione diffusa. È questo ad esempio il caso dell'esposizione a mercurio dovuta a consumo alimentare di pesce o piante contaminate, in cui la contaminazione è dovuta al ciclo del mercurio globale.

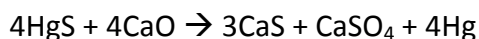
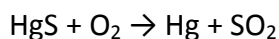
3 IL MERCURIO IN AMBIENTE

3.1 PROPRIETÁ CHIMICO-FISICHE DEL MERCURIO E DEI SUOI COMPOSTI

Il mercurio è il metallo con il più basso punto di fusione (-38,87 °C) e a temperatura ambiente si presenta come liquido argenteo con notevole lucentezza metallica. Le sue proprietà metalliche non sono però buone: ad esempio, la sua resistenza specifica è maggiore di quella di qualsiasi altro metallo di transizione. Ciononostante, esso viene utilizzato per produrre contatti elettrici mobili, in quanto i vantaggi offerti in questo caso dal suo stato liquido sono così grandi da mettere in secondo piano la sua bassa conducibilità.

La sua pressione di vapore è inferiore a quella dei liquidi, ma è notevolmente più elevata di quella di qualsiasi altro metallo. Il vapore, come quello dei metalli in genere, è formato da mercurio elementare volatilizzato, è velenosissimo e si deve pertanto evitare di rimanere a lungo in presenza di mercurio libero nell'ambiente. I vapori eccitati elettronicamente emettono una luce molto ricca di radiazioni ultraviolette e su ciò è basato il funzionamento delle lampade a mercurio, usate anche per scopi terapeutici, le cui pareti devono essere di quarzo purissimo per evitare l'assorbimento dei raggi ultravioletti.

Il mercurio nella crosta terrestre si trova raramente come metallo nativo e più spesso nel cinabro, nella corderite, nella livingstonite e in altri minerali. Il cinabro (o solfuro mercurico, HgS) è il più comune di essi. La preparazione del mercurio ha luogo per riscaldamento dei suoi solfuri, in corrente d'aria (per arrostitimento a circa 700 °C) o in presenza di calce fuori dal contatto con aria (a circa 650 °C), secondo le reazioni:



Il mercurio si combina con molti altri metalli, in particolare con oro, argento, zinco, stagno e metalli alcalini, meno facilmente con rame e arsenico; combinandosi, il mercurio porta alla formazione di leghe dette amalgame, liquide solamente se il mercurio è presente in grande eccesso rispetto agli altri elementi. Non si ha formazione di amalgame con ferro,

nicel e cobalto, ed è per questo motivo che il mercurio viene trasportato e conservato in recipienti di ferro. La formazione di amalgame comporta a volte assorbimento di calore, come nel caso dello stagno, mentre i metalli alcalini reagiscono vivacemente generando un forte sviluppo di calore.

Per la resistenza all'ossidazione, per la densità abbastanza elevata e l'espansione uniforme al variare della temperatura, il mercurio riveste grande importanza per la costruzione di apparecchi scientifici. Dagli acidi cloridrico e solforico diluiti a temperatura ordinaria non viene intaccato, mentre con acido nitrico diluito la reazione è lenta. La reazione con gli alogeni e lo zolfo è invece istantanea: lo zolfo giallo che talvolta si vede sparso sul pavimento di un laboratorio dove sia stato versato accidentalmente del mercurio ha lo scopo di trasformare quest'ultimo in cinabro onde evitare lo sprigionarsi di vapori dannosi.

Dato l'alto valore del suo potenziale di riduzione, il mercurio a temperatura ambiente si comporta quasi come un metallo nobile, risultando inattaccabile da parte di acidi non ossidanti, alcali, ossigeno, azoto, idrogeno, fosforo, carbonio, ammoniaca, acido fluoridrico e acido cloridrico. È invece sensibile all'acido nitrico, bromidrico e iodidrico anidri, agli alogeni e all'ozono.

Il mercurio può formare composti sia inorganici che organici. Per quanto riguarda i composti inorganici, un'altra particolarità del mercurio è che, a differenza degli altri elementi del gruppo chimico a cui appartiene, esso appare anche nello stato di ossidazione +1 (composti mercuriosi), oltre che nello stato +2 (composti mercurici). Inoltre, in tutti i composti mercuriosi, non esiste lo ione Hg^+ , ma è presente lo ione dimero Hg_2^{2+} , in cui due atomi di mercurio sono uniti da un legame covalente metallo-metallo. I composti mercurici vengono comunemente indicati con l'abbreviazione $Hg(II)$, mentre i composti mercuriosi vengono indicati con $Hg(I)$, in ragione del loro stato di ossidazione.

I composti $Hg(I)$ hanno una bassissima tendenza a formare composti la cui solubilità è generalmente bassa e che tendono a disproporzionarsi. I composti $Hg(I)$ sono di tipo ionico, mentre i derivati di $Hg(II)$, ad eccezione dei sali con gli acidi forti ossigenati (nitrato, clorato, perclorato), hanno natura prevalentemente o completamente covalente. Questi composti volatilizzano facilmente col calore, spesso si decompongono liberando mercurio, si riducono facilmente a composti mercuriosi e a mercurio elementare, tendono a idrolizzarsi in soluzione acquosa e talora si sciolgono solo in presenza di un eccesso di acido.

Il composto inorganico principale del mercurio in chimica è il cloruro mercurioso o calomelano Hg_2Cl_2 , sostanza bianca insolubile nell'acqua e alterabile alla luce. Se esposto alla luce, infatti, il calomelano dà origine al cloruro mercurico $HgCl_2$, con la perdita di un

atomo di mercurio (Young, 2002). Il cloruro mercurico (sublimato corrosivo) si presenta in cristalli bianchi solubili nell'acqua e velenosissimi; viene impiegato come antisettico, per preparare derivati mercurici, in elettricità e per conservare il legno (Young, 2004).

Il solfuro mercurico HgS esiste in due forme, la rossa, con molecola a struttura trigonale (cinabro), e la nera, con molecola a struttura cubica, la quale è ottenibile per azione di solfuro di idrogeno gassoso su una soluzione acquosa acida di HgCl₂. È insolubile in acqua e nella maggior parte degli acidi (a eccezione di acido bromidrico e acido iodidrico) e viene spesso usata come pigmento per pitture.

Il solfato mercurico HgSO₄ si può ottenere da una reazione ad alte temperature con mercurio metallico e acido solforico concentrato (Health Protection Agency, 2007). È un sale poco solubile in acqua, nella quale si idrolizza facilmente. Oltre i 600°C si decompone completamente in mercurio, ossigeno, diossido di zolfo e triossido di zolfo. Riducendo il solfato mercurico con diossido di zolfo o mercurio, è possibile ottenere il solfato mercurioso (Hg₂SO₄), che ha applicazioni come componente delle pile standard di tipo Clark e Weston.

Tra gli ossidi, l'unico composto noto è l'ossido mercurico (HgO), solido di colore giallo o rosso notevolmente reattivo: al di sopra di 500°C si decompone nuovamente negli elementi mercurio e ossigeno, ed è in grado di ossidare molte sostanze riducenti (idrogeno, diossido di zolfo, formaldeide) con formazione di mercurio metallico. Con perossido di idrogeno forma il perossido di mercurio (HgO₂), di colore rosso, esplosivo. L'ossido ha applicazioni come fungicida, come componente di vernici navali, e in alcuni tipi di pile a secco.

Lo ioduro mercurico HgI₂ si presenta in due diversi colori, rosso e giallo: la forma rossa, più comune e più stabile, si trasforma in gialla per riscaldamento. Questo comportamento viene sfruttato nelle industrie per regolare la temperatura dei metalli sottoposti al riscaldamento; serve anche per preparare il reattivo di Nessler, usato per la ricerca di tracce minime di ammoniaca nell'acqua.

Il nitrato mercurico si trova generalmente in forma monoidrato Hg(NO₃)₂·H₂O, ed è un potentissimo agente ossidante che, se miscelato ad alcune sostanze, dà origine a prodotti esplosivi (Young, 2003). Ad esempio, il fulminato di mercurio Hg(ONC)₂ si ottiene aggiungendo alcol etilico a una soluzione calda di nitrato mercurico; esso cristallizza in aghetti bianco-giallastri che per urto si decompongono violentemente e pertanto trova impiego nella preparazione di miscele detonanti.

I composti organici del mercurio si raggruppano invece in due categorie: i composti alchilmercuriali (contenenti metilmercurio CH₃Hg⁺, etilmercurio C₂H₅Hg⁺) e i composti arilmercuriali (contenenti fenilmercurio C₆H₅Hg⁺). Il catione di maggior interesse è

senz'altro il catione monometilmercurio. Esso proviene in gran parte, anche se non esclusivamente, dalla metilazione di mercurio inorganico nei sedimenti del fondo di ambienti lacustri, paludosi e marini (ed eventualmente anche nella fase acquosa dei suoli). Il catione monometilmercurio dà origine a una vasta gamma di composti, poiché può combinarsi a formare specie sia ioniche, del tipo CH_3HgX , sia neutre, tra cui il dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ e il dietilmercurio $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$, queste ultime le forme in assoluto più tossiche per gli organismi.

In Tabella 3.1 sono riassunte alcune proprietà fisiche dei principali composti contenenti mercurio e rintracciabili in ambiente: il peso molecolare (PM), punto di fusione (PF), punto di ebollizione (PE), densità (D), solubilità in acqua (S), pressione di vapore a 25 °C e 101.325 Pa di pressione atmosferica (PV).

| Composto | PM | PF °C | PE °C | D g·cm ⁻³ | S g·ml ⁻¹ | PV Pa |
|---|--------|----------|------------|-------------------------|--------------------------|----------|
| Hg ⁰ | 200,59 | -38,9 | 356,7 | 13,50 | 0,056 · 10 ⁻⁶ | 267 |
| HgCl ₂ | 271,52 | 277 | 302 | 5,38 | 0,074 | 13332 |
| Hg(NO ₃) ₂ | 324,66 | | | 4,30 | | |
| HgSO ₄ | 296,68 | | | 6,47 | | |
| HgO (rosso) | 216,61 | 400-500 | 500 (dec.) | 11,14 | 51,3 · 10 ⁻⁶ | |
| HgO (giallo) | 216,61 | 400-500 | 500 (dec.) | 11,14 | 51,8 · 10 ⁻⁶ | |
| HgS (rosso) | 232,68 | 386 | | 8,00 | 0,013 · 10 ⁻⁶ | |
| HgS (nero) | 232,68 | | | | insol. | |
| CH ₃ HgCl | 251,08 | 170 | | | <0,1 · 10 ⁻³ | |
| CH ₃ HgOH | 236,64 | 137 | | | 1÷10 · 10 ⁻³ | |
| (CH ₃) ₂ Hg | 230,66 | -43 | 94 | 2,96 | Insol. | |
| Hg ₂ Cl ₂ | 472,09 | 400 | | 7,15 | 2 · 10 ⁻⁶ | |
| Hg ₂ (NO ₃) ₂ | 525,19 | 70 | | 4,78 | | |
| Hg ₂ (SO ₄) | 497,29 | | | 7,56 | 0,0006 | |

Tabella 3.1 – Proprietà fisiche dei principali composti contenenti mercurio. Nella prima parte sono contenuti i dati relativi ai composti mercurici, nella seconda parte quelli relativi ai composti mercuriosi. “dec.” indica la decomposizione del composto, “insol.” indica l’insolubilità o la quasi totale insolubilità. Le caselle bianche indicano mancanza di dati disponibili (Davis, Bloom & Que Hee, 1997; Patnaik, 2007).

Dalla lettura dei dati in tabella, possiamo notare che gli unici due composti del mercurio dotati di un’apprezzabile volatilità sono il mercurio elementare Hg⁰ e il cloruro mercurico HgCl₂. Un terzo composto molto volatile è il dimetilmercurio (CH₃)₂Hg, benché il dato di pressione di vapore non sia indicato. Tuttavia, quest’ultimo è il composto di gran lunga più volatile tra le specie di mercurio diffuse in ambiente (Sommar et al., 1999).

Il composto più solubile in acqua è il cloruro mercurico HgCl₂. Anche i composti ionici alchilmercuriali sono dotati di un’apprezzabile solubilità in acqua, mentre il dimetilmercurio è insolubile in acqua, ma è solubile in etere e alcoli (Patnaik, 2007). In generale, la tendenza in ambiente delle specie organiche ioniche del tipo CH₃HgX è quella di rimanere disciolte nel comparto acquoso, mentre le specie neutre (ad esempio (CH₃)₂Hg o (C₂H₅)₂Hg) tendono a volatilizzare in modo relativamente rapido, a meno che non vengano trasformate nelle specie monometiliche. Tuttavia, molte specie organiche del mercurio sono solubili nei tessuti biologici, poiché a seconda del gruppo anionico X associato possono essere contraddistinte da un’accentuata liposolubilità (Sommar et al., 1999).

Il cinabro HgS e l'ossido mercurico HgO invece non sono volatili e hanno una solubilità bassissima, se non nulla. Queste proprietà conferiscono loro caratteristiche di scarsa reattività in ambiente.

Il mercurio e i suoi composti, se dispersi in ambiente, sono soggetti a speciazione chimica. L'analisi della speciazione è un punto critico nella determinazione della mobilità, reattività e potenziale biodisponibilità del mercurio e dei suoi composti. Essa dipende da un ampio spettro di variabili fisiche, geologiche e antropogeniche. Il complesso delle interazioni del mercurio con l'ambiente va a costituire il ciclo del mercurio, che si realizza in modalità differenti per ciascun comparto. Nel seguente capitolo si analizza tale ciclo, soffermandosi successivamente in maniera particolareggiata soltanto sulla chimica del mercurio e dei suoi composti nel suolo e nei sedimenti.

3.2 IL CICLO DEL MERCURIO

Il mercurio è un metallo che si presenta naturalmente negli ecosistemi. Esso entra nell'ambiente come risultato della naturale rottura dei minerali in rocce e del terreno attraverso esposizione a vento e ad acqua. Il rilascio di mercurio da sorgenti naturali è rimasto più o meno lo stesso nel corso dei secoli. I livelli di mercurio totale si situano generalmente sotto i $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in rocce e minerali non mercuriferi, come ad esempio granito o feldspati, mentre i livelli in suoli e sedimenti non mercuriferi in aree non direttamente soggette ad impatti antropogenici o emissioni vulcaniche oscillano tra i 50 e i $200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, con un incremento in vicinanza di aree urbanizzate (Rodrigues et al., 2006).

Questi livelli di mercurio in ambiente superano di 3-5 volte i livelli dell'età preindustriale, e il legame tra attività antropica e concentrazioni di mercurio nell'ambiente è acclarato. Negli ultimi 300 anni, attraverso le deposizioni e il trasporto globale di mercurio di origine antropogenica, le concentrazioni dell'inquinante sono aumentate anche in zone distanti dalle fonti di emissione, sia naturali sia antropogeniche. Più del 98% di mercurio nel suolo è presente nella forma inorganica Hg^{2+} , associato ai composti più vari (Davis, Bloom & Que Hee, 1997).

La diffusione del mercurio è governata da un complesso ciclo di carattere globale e transfrontaliero, che coinvolge tutti i comparti naturali, ovvero l'atmosfera, l'idrosfera e la geosfera (Figura 3.1). Dato che una quota delle emissioni di mercurio in ambiente è di origine naturale, il mercurio presenta un livello di background in ambiente indipendente dalle emissioni provocate dall'uomo. L'attività antropogenica ha tuttavia introdotto un grosso elemento di squilibrio nel ciclo globale del mercurio, rappresentato principalmente

dalla combustione di carburanti fossili, che ha causato un aumento delle concentrazioni di background anche in suoli incontaminati.

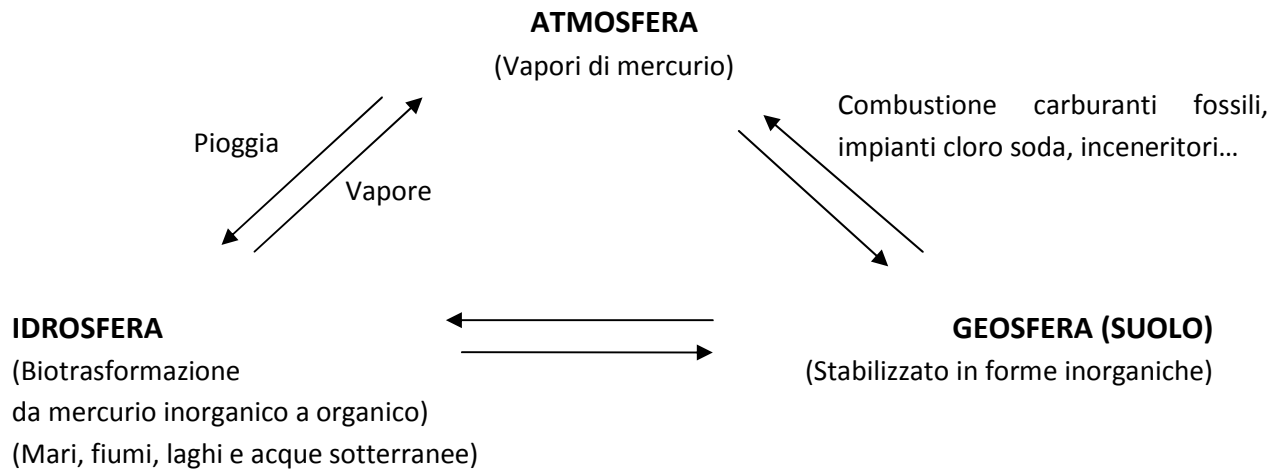


Figura 3.1 – Schema del ciclo del mercurio in ambiente (Zahir et al. 2005)

Si stima che circa i due terzi del mercurio presente in ambiente sia stato prodotto durante il ventesimo secolo, e che il carico di mercurio immesso attualmente sia aumentato di circa 3 volte rispetto agli inizi del 1900. Il comparto ambientale certamente più coinvolto dalle emissioni di mercurio è quello atmosferico, da cui poi l'elemento si diffonde anche negli altri coamparti (Fitzgerald & Clarkson, 1991).

La sorgente antropogenica più rilevante di mercurio in atmosfera è costituita dalle emissioni di impianti termoelettrici alimentati a carbone. Altre importanti sorgenti sono rappresentate dai processi di produzione di vari metalli (rame, piombo, zinco, lo stesso mercurio), dai cementifici, dagli impianti cloro-soda, dall'estrazione artigianale o su piccola scala di oro e dal non corretto smaltimento di rifiuti contenenti mercurio (ad esempio batterie, strumenti di misura e controllo, strumenti elettrici e dispositivi per illuminazione), che possono essere inviati in discarica o ai termovalorizzatori (Fitzgerald & Clarkson, 1991; Mlakar et al., 2010; Pacyna et al., 2010). Per un'approfondita analisi sulle sorgenti di emissione, sulla domanda di mercurio mondiale e sulle strategie adottate per la riduzione dell'inquinamento globale di mercurio si rimanda all'Appendice A.

Il legame tra emissioni di mercurio da combustione antropogenica e fonti industriali e le concentrazioni di mercurio presenti in aria, atmosfera, suoli e sedimenti è governato da molte variabili, tra cui le più importanti sono:

- Le specie di mercurio emesse dalle sorgenti.

- L'ammontare complessivo di mercurio emesso dalla combustione antropica.
- Le condizioni atmosferiche e climatiche.
- La capacità di riduzione dei suoli e dei corpi idrici.
- Il tasso di erosione nei bacini idrografici.
- La deposizione secca e umida.

In figura 3.2 si riporta un confronto tra i flussi di mercurio stimati nel 1997 nei vari comparti ambientali rispetto a quelli esistenti nell'età preindustriale, da cui si possono notare i forti elementi di squilibrio introdotti dall'uomo.

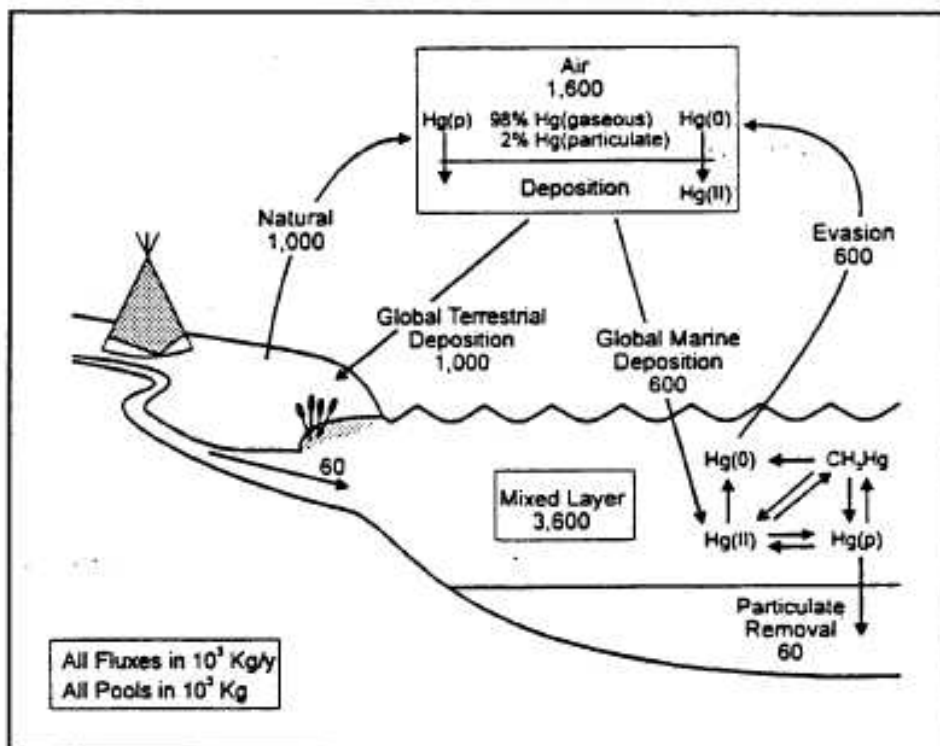
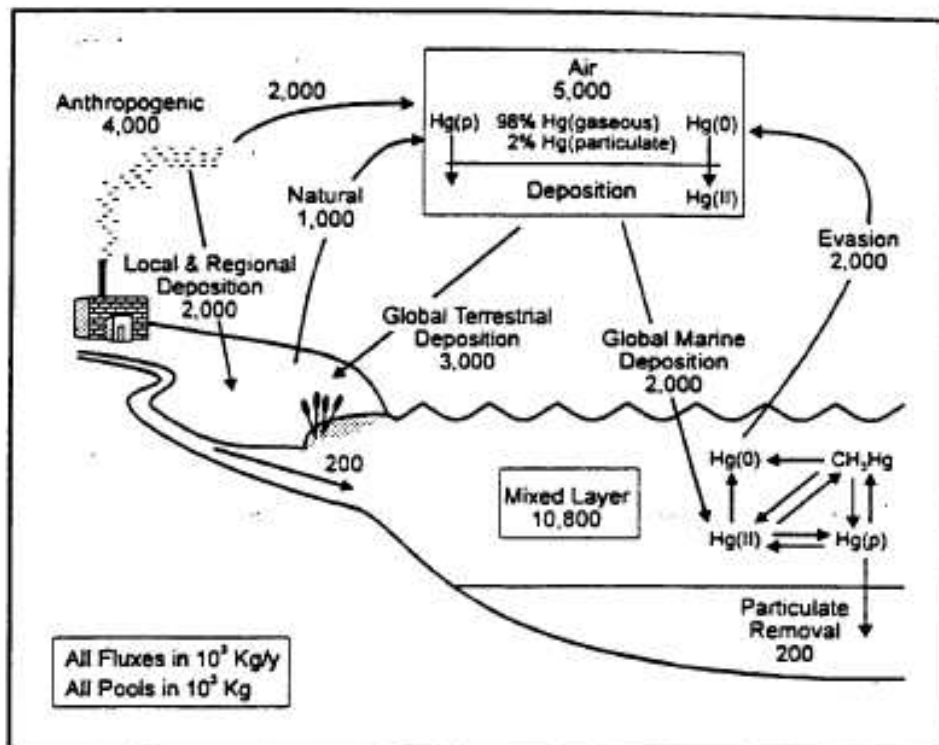


Figura 3.2 – Confronto tra il bilancio del mercurio in ambiente attuale e pre-industriale
 (Vol. III, US EPA, 1997)

Le emissioni di mercurio, siano esse naturali o antropogeniche, avvengono principalmente in atmosfera. Le emissioni naturali di mercurio gassoso (volatilizzazione da suoli o corpi idrici) sono costituite interamente da mercurio elementare Hg^0 . Le emissioni antropogeniche gassose hanno invece sia una componente di mercurio elementare sia una componente aggiuntiva, costituita da mercurio adsorbito su particolato (TPM, Total Particulate Mercury) o da forme del mercurio con caratteristiche di volatilità e reattività diverse, prevalentemente divalenti (Rinklebe et al., 2009). Quest'ultima componente è denominata mercurio gassoso reattivo (RGM, reactive gaseous mercury) ed è costituita soprattutto da $HgCl_2$ (Gibicar et al., 2009). Mentre il mercurio elementare entra facilmente a far parte del ciclo transfrontaliero, il RGM e il TPM sono maggiormente soggetti a deposizione locale o regionale, provocando un innalzamento dei livelli di mercurio in siti prossimi a importanti sorgenti di emissione.

La maggioranza del mercurio in atmosfera è dunque presente come mercurio elementare, generalmente in percentuale maggiore del 90% rispetto alle altre forme di mercurio volatili o su particolato (Fitzgerald & Clarkson, 1991; Zhang et al., 2009; Rinkeble et al., 2009). Questo è dovuto sia al suo maggior tempo di residenza, sia al fatto che essa è la principale forma di mercurio emessa dalle fonti di inquinamento atmosferico. Tuttavia, la combustione di carbon fossile, la principale sorgente di mercurio in atmosfera, genera anche l'emissione di vari composti mercurici $Hg(II)$, come $HgCl_2$, HgS , HgO e $HgSO_4$. Tali composti entrano nel comparto atmosferico adsorbiti sulle ceneri rilasciate dagli impianti a carbone, e si depositano successivamente sui suoli o sulla superficie oceanica (Lopez-Anton et al., 2010). Per questo motivo, sopra gli oceani la percentuale di Hg^0 in atmosfera è sempre maggiore del 99%, mentre sulle terre emerse la percentuale oscilla tra il 90% e il 100%, con tendenza a diminuire vicino alle zone urbanizzate (Fitzgerald & Clarkosn, 1991; Environment Agency, 2009).

Il tempo di residenza medio in troposfera del mercurio gassoso totale (approssimato alla sola forma elementare Hg^0) è di circa 1 anno. Questo tempo di residenza relativamente lungo permette al mercurio in atmosfera di percorrere lunghe distanze sfruttando le correnti dominanti. Il mercurio viene trasportato o direttamente nella sua forma gassosa, oppure attaccandosi al pulviscolo atmosferico. È stato dimostrato che il mercurio in atmosfera può percorrere sino a 2500 km in 72 ore (Gibicar et al., 2009). La possibilità di permanere a lungo in atmosfera, in aggiunta alla già citata capacità di diffusione in tutti i comparti, spiegano il carattere transfrontaliero dell'inquinamento da mercurio nel mondo.

Nonostante il lungo tempo di residenza, il mercurio elementare in atmosfera possiede comunque una certa reattività, e nel lungo periodo subisce fenomeni di trasformazione, in particolare di ossidazione a forme inorganiche divalenti. Il tempo di residenza dei

composti del mercurio ossidati è molto minore rispetto a quello del mercurio elementare (solo di alcuni giorni; Ray & Selvakumar, 2007), e quindi in tali forme il mercurio subisce fenomeni di deposizione, sia di tipo secco sia di tipo umido. I modelli di deposizione atmosferica del mercurio, uniti ai dati raccolti sul campo, mostrano che in località caratterizzate da clima umido si ha un maggior tasso di deposizione rispetto a località caratterizzate da un clima più arido. Le variabili principali che influenzano questo fenomeno sono sia l'erosione di mercurio elementare e divalente dai suoli, sia l'ammontare delle precipitazioni. Le precipitazioni rimuovono varie forme di mercurio dall'atmosfera e sono la principale causa di deposizione dell'inquinante sulla superficie terrestre (Vol. III, US EPA, 1997; Ray & Selvakumar, 2007).

Il metilmercurio può essere rintracciato invece, in piccole concentrazioni, nelle precipitazioni, in ragione della sua maggior solubilità rispetto al mercurio elementare. L'origine di queste piccole quantità di metilmercurio presente nelle precipitazioni è però tuttora incerta. Le concentrazioni di mercurio totale nelle precipitazioni sono tipicamente più alte rispetto a quelle riscontrabili nelle acque di superficie. Questo fatto è motivato dall'efficacia delle gocce di pioggia nell'assorbire per intercettazione forme di Hg(II) su particolato atmosferico, nonché dal loro potenziale di ossidazione di Hg⁰ in Hg(II) (Vol. III, US EPA, 1997).

Nello studio sul mercurio dell'EPA (1997), è stato stimato che l'efficienza di deposizione del mercurio emesso dagli Stati Uniti sullo stesso territorio nazionale è la seguente:

- 1% per il mercurio elementare allo stato gassoso;
- 70% per le specie inorganiche divalenti allo stato gassoso;
- 38% per le forme di mercurio presenti su particolato atmosferico.

Le restanti percentuali non si depositano entro i confini americani e vanno a contaminare i territori degli stati confinanti, oppure si diffondono verticalmente negli strati alti dell'atmosfera ed entrano a far parte del ciclo globale del mercurio.

Per quanto riguarda il ciclo del mercurio nel comparto acque, il bilancio tra gli ingressi e le uscite è governato da una parte dalle deposizioni atmosferiche, siano esse secche o umide, dall'altra dalla biogeochimica marina, che comprende reazioni di rimozione come la trasformazione di composti del mercurio solubili in forme volatili che ritornano in atmosfera, oppure in altri composti allo stato solido (particolato) che precipitano sul fondo. La sede principale di questi scambi tra atmosfera e idrosfera è l'interfaccia aria/acqua degli oceani.

È importante sottolineare che il principale contributo delle attività antropiche all'inquinamento del comparto acque non deriva da emissioni di residui di mercurio nel sistema idrico terrestre, ma dallo scambio all'interfaccia aria/acqua degli oceani. Con questo presupposto, è immediato capire come le fonti di emissione atmosferica siano quelle a maggior impatto ambientale, anche per il comparto acque (Fitzgerald & Clarkson, 1991).

Nel prossimo capitolo verranno approfondite le dinamiche del ciclo del mercurio nel suolo e nei sedimenti, soffermandosi maggiormente sulla reattività e sulle trasformazioni riguardanti il mercurio e i suoi composti.

3.3 GEOCHIMICA DEL MERCURIO IN SUOLI E SEDIMENTI

La concentrazione di mercurio nei suoli è ampiamente variabile, e dipende dalla distanza delle sorgenti di emissione e dalla geologia locale. Oltre alle fonti di inquinamento locale, i livelli di mercurio nel suolo dipendono dal tipo di rocce presenti, dal pH del suolo, dalla capacità di scambio cationico, dalla presenza di acqua e da come si muove nel suolo, da processi biologici e di erosione (Pirrone et al., 2001).

Le forme di mercurio più diffuse nei suoli e nei sedimenti si possono classificare in base alla loro mobilità, distinguendo inoltre tra forme inorganiche e organiche (Kingston et al., 2003), nel modo seguente:

- *Composti alchilmercuriali*: i cationi organometallici CH_3Hg^+ (metilmercurio) o $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ (etilmercurio) si combinano con vari donatori di elettroni a dare composti molto tossici e dall'elevata mobilità, quali ad esempio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , CH_3HgOH , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- *Mercurio inorganico solubile*: si tratta di sali perlopiù mercurici, come ad esempio HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_4 , HgO (adsorbito) e Hg^{2+} associato ad acidi organici del suolo.
- *Mercurio "semi-mobile"*: comprende composti organometallici, mercurici o mercuriosi, con gli atomi di mercurio uniti da legami covalenti; si tratta principalmente di complessi di Hg^{2+} legato ad atomi di S in sostanze umiche, oppure mercurio in forma elementare Hg^0 o in forma Hg-M (ossia amalgame di mercurio metallico).

- *Mercurio "non-mobile"*: comprende le specie non reattive, quali HgS e HgSe.

La maggior parte del mercurio presente nei suoli e sedimenti non contaminati è legata alla materia organica del suolo (soprattutto acidi organici, umici e fulvici). In generale, è stato dimostrato che in suoli dal pH acido c'è una stretta correlazione tra mercurio e materia organica, mentre in suoli neutri o debolmente acidi (a pH maggiore di 6) si ha un'affinità più forte tra mercurio e ossidi o idrossidi di ferro rispetto a quella con la materia organica. Quella legata alla materia organica rimane comunque la forma predominante di mercurio, principalmente in ragione dell'elevata affinità tra Hg^{2+} e i suoi composti inorganici con i gruppi funzionali contenenti zolfo e presenti in abbondanza negli acidi organici del terreno (Palmieri et al., 2006).

Una volta diffuso in suoli o sedimenti, il mercurio va incontro a processi di trasformazione in prossimità della superficie, dove il suolo è costituito da una mistura di rocce, terra, acqua, aria e microrganismi. I processi interessano la forma atomica dell'elemento (speciazione) e perciò la sua solubilità, mobilità, biodisponibilità e tossicità. Di norma, meno una specie chimica è solubile, meno è mobile e tossica. Perciò, la trasformazione di specie solubili in specie poco solubili può ridurre l'impatto dei pericolosi metalli pesanti sugli organismi viventi e sull'ambiente. Viceversa, se una sostanza poco solubile, come il mercurio elementare, in ambiente viene trasformata in sostanze più solubili, gli effetti possono essere estremamente dannosi per gli ecosistemi e per l'uomo.

Si è discusso di come il principale apporto di mercurio nei suoli e nei sedimenti sia dovuto alla deposizione di mercurio elementare dall'atmosfera. Il comportamento del mercurio trattenuto dal suolo è inizialmente governato da processi chimico-fisici, che provocano la diffusione nel comparto, la reazione con altri elementi a formare nuovi composti e la sua solubilizzazione, grazie alla quale il mercurio riesce ad entrare a far parte anche di soluzioni acquose. Una volta disciolto in soluzione, il mercurio è soggetto inizialmente a reazioni di adsorbimento-desorbimento, e successivamente anche a trasformazioni biologiche. L'equilibrio finale delle forme di mercurio dipende complessivamente dalla quantità e qualità di materia organica, dalla granulometria e dalla mineralogia del suolo coinvolto e dalla chimica e dalla reattività delle sostanze disciolte in soluzione (Renneberg & Dudas, 2001).

Il risultato di questo tipo di trasformazioni è particolarmente interessante nel caso di una contaminazione puntuale da mercurio elementare nel terreno, dovuto ad esempio a uno sversamento accidentale. Col passare degli anni, la concentrazione di Hg^0 continua a diminuire fino ad annullarsi, in favore di altri composti e forme del mercurio. Una

conferma a quanto detto viene dall'analisi di suoli incontaminati, dove la maggioranza del mercurio è organico o comunque legato a materia organica (Kohut et al., 1995).

Il mercurio mostra un'elevata affinità coi siti attivi contenenti zolfo nella materia organica del sottosuolo. Tra tali siti attivi e gli ioni mercurio si formano legami molto forti, che danno origine a composti stabili, inerti e non prontamente disponibili per trasformazioni chimiche e biologiche (Shoham-Frider et al., 2007). Un altro importante fattore che governa la distribuzione del mercurio è la chimica del comparto acquoso del sottosuolo. Il mercurio disciolto in soluzione è ovviamente più reattivo di quello adsorbito, e può formare composti inorganici, mercurici e mercuriosi (a seconda dello stato di ossidazione e delle condizioni redox), con Cl^- , OH^- , NH_3 , F^- , SO_4^{2-} e NO_3^- . Di queste forme attive, le ultime quattro sono importanti solamente laddove ci siano alte concentrazioni di mercurio dovute a inquinamento antropogenico. Le specie con Cl^- e OH^- dominano quindi la chimica del mercurio (Schuster, 1991).

A pH neutro del suolo, i composti inorganici del mercurio sono solo moderatamente solubili, mentre, se il pH si abbassa, aumenta la solubilità e quindi la concentrazione di mercurio disciolto che si rintraccia nella fase acquosa. Detto questo, tali composti possono reagire in varie maniere nel suolo. In primo luogo, essi possono essere ridotti biologicamente o non biologicamente in Hg^0 , ad esempio attraverso fotolisi o reazione con ammine, aldeidi e chetoni. In questo caso, una minima parte di mercurio elementare permane nel terreno, ma la maggior parte volatilizza in atmosfera; i suoli o sedimenti, siano essi contaminati da attività antropica o meno, sono quindi considerati una fonte di emissione di mercurio in atmosfera (Scholtz et al., 2003).

La principale condizione per cui si verifica un elevato flusso di mercurio elementare dal suolo all'atmosfera è ovviamente l'elevata concentrazione di mercurio totale nel terreno, soprattutto negli strati più superficiali. Tuttavia, questa non è una condizione necessaria e sufficiente per avere consistenti emissioni di mercurio volatile dal suolo. La volatilizzazione di mercurio è un processo complesso che coinvolge una molteplicità di fattori: le caratteristiche del suolo (tipo di substrato, tipo di superficie, granulometria, umidità del suolo, pH, materia organica, concentrazione di mercurio e speciazione nello strato superficiale), temperatura, radiazione solare incidente, precipitazioni, vento, processi atmosferici e interferenze antropogeniche (Rinkeble et al., 2009). Diversi studi hanno dimostrato che la volatilizzazione di mercurio dal terreno cresce all'aumentare dell'eterogeneità della dimensione di pori nello strato superficiale del suolo, del contenuto di sostanza organica, della concentrazione di cadmio (in particolare Cd^{2+}), della temperatura e della radiazione solare incidente (ad esempio per mancanza di

vegetazione), e del contenuto di umidità del terreno (Rinkeble et al., 2009; Environment Agency, 2009).

A riguardo dei composti mercuriosi Hg(I), la maggioranza di essi, se esposti all'aria o alla luce, sono soggetti a reazioni di ossidazione a formare composti mercurici Hg(II); tali reazioni non avvengono solamente nei casi in cui ci si trovi in condizioni particolarmente acide, riducenti, anaerobiche o di oscurità. Per questo motivo, i composti mercurici nei suoli e nei sedimenti sono rilevabili sempre in concentrazioni maggiori rispetto ai composti mercuriosi. Inoltre, anche i composti mercurici sono fotosensibili: se ad esempio l'ossido mercurico HgO (rosso) viene esposto alla luce, esso si scinde in Hg⁰ e ossigeno, anche se con cinetiche piuttosto lente.

lo ione bivalente Hg²⁺ è in grado di formare specie inorganiche del mercurio Hg(II), in particolare instaurando forti legami con Cl⁻ in ambienti ossidanti, a dare composti ad elevata solubilità, e con S²⁻ in ambienti riducenti, formando HgS insolubile. Data la sua forte tendenza a formare composti con altri anioni o con materia organica, il catione mercurico si trova raramente disciolto in soluzione nel comparto acque del suolo (Environmental Agency, 2009). In Figura 3.3 è mostrata la distribuzione teorica delle specie di mercurio in soluzione in funzione del pH. Tale distribuzione mostra l'importanza di HgCl₂ a pH bassi, mentre mano a mano che il pH aumenta si ha la formazione di HgClOH e Hg(OH)₂ (Davis, Bloom & Quee Hee, 1997).

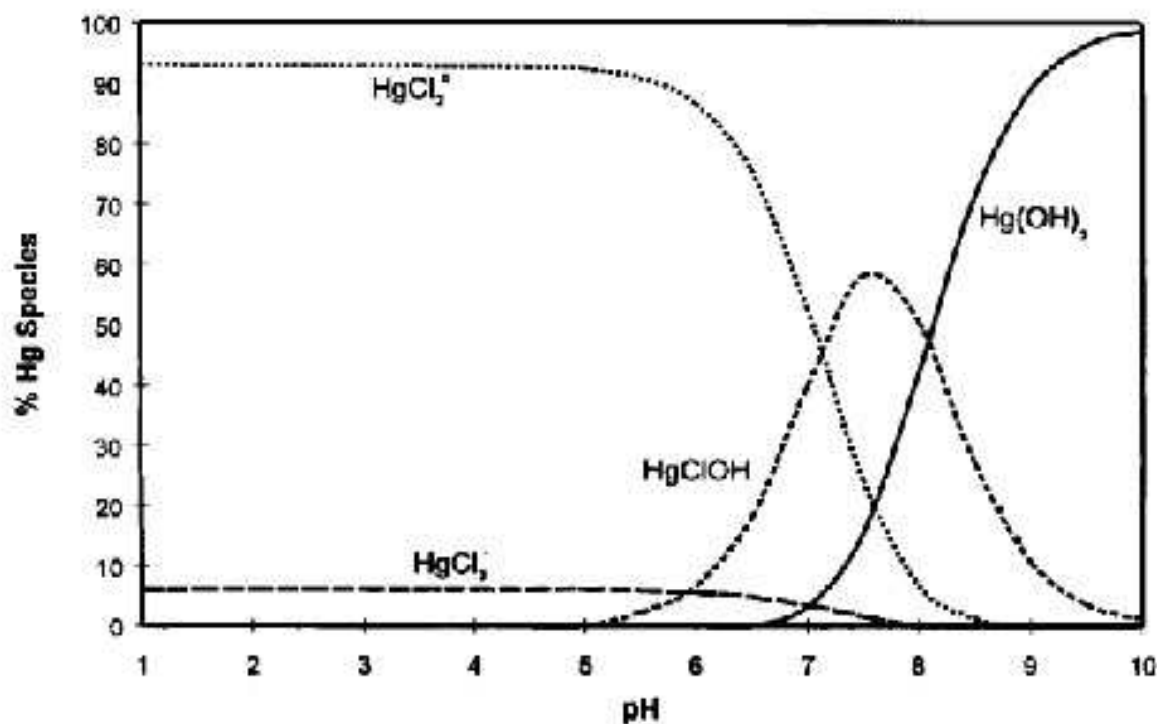


Figura 3.3 – Distribuzione delle specie solubili di Hg in funzione del pH

Per quanto riguarda le specie solubili nel comparto acquoso dei suoli e dei sedimenti, le specie bivalenti Hg (II) sono stabili in soluzione acquosa con pH neutro. Le specie monovalenti Hg(I) invece sono rintracciabili in ambiente acido nella forma Hg_2^{2+} , il quale disproporziona a Hg(II) e Hg^0 in presenza di OH^- , F^- e CN^- . Hg(II) è la forma dominante in soluzioni areate, neutre e acquose e mostra elevata affinità con lo ione Cl^- fino a pH 7. A pH neutri e basici, Hg^{2+} forma composti con OH^- e sostanze organiche, ma a tali pH lo ione mercurio è presente solo in traccia nel comparto acquoso.

In Figura 3.4 è riportato il diagramma E_h -pH relativo alle specie di mercurio più diffuse nei suoli (Davis, Bloom & Que, Hee, 1997). I diagrammi E_h -pH sono utili strumenti per visualizzare le aree di stabilità di specie metalliche in soluzione in funzione del potenziale redox (E_h) e del pH, e indicano come differenti ioni possono essere separati e combinarsi l'uno con l'altro cambiando tali variabili. Per un fissato sistema, il diagramma E_h -pH di un elemento dipende dagli elementi presenti nel sistema e dalle loro concentrazioni.

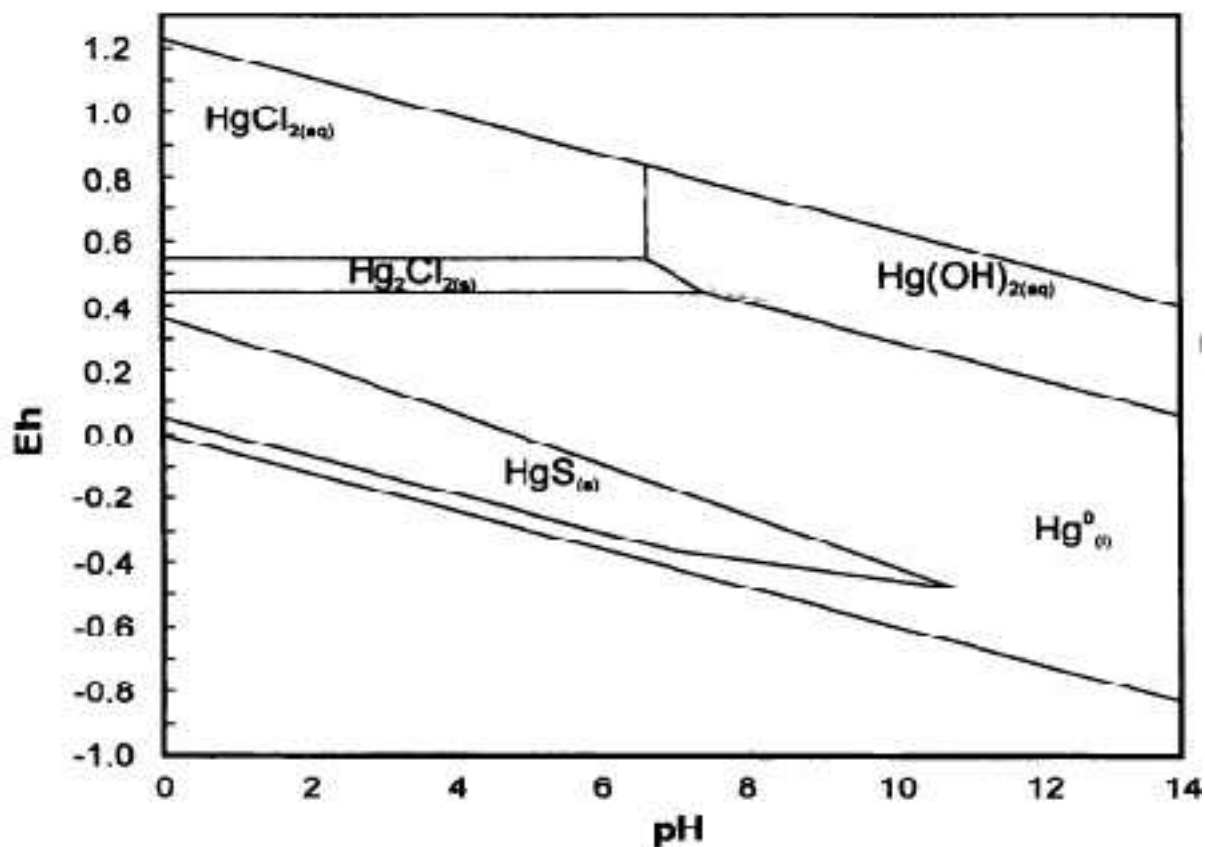


Figura 3.4 – Diagramma E_h -pH del mercurio

In ambiente ossidante, dominano quindi HgCl_2 (per pH minore di 7) e $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (per pH maggiore di 7), entrambe specie solubili. In ambiente riducente, invece, prevalgono i solfuri.

Riassumendo quindi, a livello inorganico, il mercurio può trovarsi nei suoli e nei sedimenti in tre differenti stati (Hg_2^{2+} , Hg^0 , Hg^{2+}), in funzioni delle condizioni redox sussistenti. Gli altri parametri chiave nella valutazione della speciazione e delle trasformazioni chimiche del mercurio nel comparto acquoso dei suoli e sedimenti sono il pH e la concentrazione di ioni Cl^- (Palmieri et al., 2006).

Il complesso delle reazioni che coinvolgono il mercurio nel suolo e nei sedimenti comprende anche le trasformazioni biologiche. Il processo di metilazione ad opera di microrganismi (che verrà approfondito nel capitolo 3.4) causa la formazione di mercurio metilato CH_3Hg^+ a pH maggiore di 5, il quale a pH neutro può legarsi ad alogenuri oppure essere soggetto a idratazione a formare $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH}_2)^+$ (Davis, Bloom & Que Hee, 1997). Il

catione CH_3Hg^+ può formare composti con gli acidi umici del suolo, in particolare con gruppi carbossilici (-COOH), gruppi amminici (-NH₂), tioli (-SH), solfuri (-S-) e ponti disolfuri (-SS-) (Yoon et al., 2003).

Nei processi di adsorbimento-desorbimento o precipitazione-solubilizzazione entrano in gioco anche la granulometria e la mineralogia del terreno; il mercurio tende a concentrarsi nella frazione argillosa, dove viene assorbito mediante scambio ionico o su siti attivi delle particelle che compongono l'argilla. Il mercurio è in grado di associarsi anche con ossidi di ferro idrato formando legami coi gruppi ossidrilici, oppure può precipitare o essere adsorbito mediante reazioni con minerali contenenti fosfato, carbonato o solfato (Runneberg & Dudas, 2001). Spesso, come nel caso degli ossidi di ferro, il mercurio può essere rintracciato in grosse quantità in ossidi scarsamente cristallini, che sono riconosciuti come "pozzi" per i metalli contaminati in ragione della loro grande area superficiale e per la struttura microporosa (Guedron et al., 2009).

Il cloruro mercurico HgCl_2 è scarsamente adsorbito dall'idrossido di ferro, mentre l'idrossido mercurio $\text{Hg}(\text{OH})_2$ è ben adsorbito a partire da pH 8. La materia organica è un fattore importante di controllo dell'adsorbimento del mercurio in suoli e sedimenti, specialmente dove scarseggiano le specie del cloro e predominano le specie idrossidi. Benché anche il metilmercurio sia soggetto ad adsorbimento, il processo è meno evidente, poiché la susseguente biodegradazione a cui va incontro entro i siti attivi della matrice gli impedisce di accumularsi (Davis, Bloom & Quee Hee, 1997).

Spesso laddove si registrano alte concentrazioni di mercurio nel suolo si è in presenza di grossi impianti industriali, e a volte l'inquinamento da mercurio nel terreno è associato a contemporaneo inquinamento da idrocarburi. Le interazioni tra mercurio e idrocarburi sono simili a quelle che si instaurano tra mercurio e sostanza organica in un suolo non contaminato; tuttavia, le cinetiche di reazione risultano molto accelerate per le elevate concentrazioni e quindi la maggior disponibilità di materia organica (Runneberg & Dudas, 2001).

3.4 LA METILAZIONE

Alcune classi di micro-organismi possono trasformare i metalli per mezzo di processi di ossido-riduzione o attraverso altre reazioni chimiche. Nel suolo, organismi microscopici possono trasformare la forma meno velenosa di mercurio, quella inorganica (che non contiene carbonio) in una forma organica, che è tossica e velenosa. In questa reazione,

chiamata metilazione, un atomo o un gruppo ionico in composti Hg(II) è rimpiazzato da un gruppo metile (-CH₃). Il metilmercurio CH₃Hg⁺, essendo uno ione positivo, si combina rapidamente con anioni come lo ione cloruro (Cl⁻), lo ione idrossido (OH⁻), lo ione nitrato (NO₃⁻) o vari gruppi anionici tipicamente presenti negli acidi umici e fulvici del suolo (Skylberg et al., 2006).

La maggioranza del metilmercurio in ambiente è generato proprio dal processo di metilazione microbiologica, in cui il metilmercurio è un prodotto della respirazione di batteri zolfo-riducenti (denominati con l'acronimo SRB, ovvero sulfate-reducing bacteria); difficilmente il metilmercurio è emesso direttamente in ambiente da attività antropiche, anche se purtroppo talvolta questo può accadere (Davis, Bloom & Que Hee, 1997).

La metilazione del mercurio avviene in tre ambienti principali, ovvero le paludi e i laghi, lungo percorsi idrogeologici del sottosuolo e nelle acque di superficie marine e oceaniche (Skylberg et al., 2006). La seguente trattazione si soffermerà sui processi di metilazione che avvengono nei suoli e nei sedimenti.

Accanto ai processi di metilazione, negli ecosistemi si attivano sempre anche processi di demetilazione, che riportano il mercurio nella forma inorganica. Mentre però la metilazione è un processo che si attiva prevalentemente per via biologica (anche se in minima parte la reazione può progredire anche per via abiotica, Shoham-Frider et al., 2007), la demetilazione avviene comunemente mediante reazioni sia biotiche sia abiotiche (Skylberg et al., 2006).

Qualsiasi composto del mercurio può potenzialmente essere scomposto da batteri ed essere soggetto a processi di metilazione o etilazione. Ovviamente le specie di mercurio più solubili e mobili sono quelle che vengono per prime aggredite e trasformate dai micro-organismi; tuttavia anche il cinabro, uno dei composti del mercurio in assoluto più stabili, può essere nel lungo periodo interessato da reazioni di metilazione. I principali composti del mercurio utilizzati come substrato dagli SRB sono HgCl₂, Hg(SH)₂ e HgS (Skylberg et al., 2006).

Una condizione essenziale perché la metilazione avvenga è il fatto che ci si trovi in ambiente acquatico e anossico, con abbondanza di sostanza organica disponibile come substrato alle popolazioni di micro-organismi. Le condizioni migliori perché il processo di metilazione avvenga si ritrovano così non nei suoli, ma nei sedimenti, in particolare nei sedimenti fangosi lacustri o di palude, ricchi di sostanza organica e poveri di ossigeno. La metilazione avviene anche in sedimenti sabbiosi, sia marini sia lacustri, ma a cinetiche molto più lente e con rendimenti decisamente più bassi (Bloom et al., 2003).

Inoltre, sebbene alti livelli di metilmercurio nei sedimenti siano associati a alte concentrazioni di zolfo ridotto, i livelli di metilmercurio decrescono ad alte concentrazioni

di solfuri, probabilmente a causa di un'inibizione dell'attività biologica e per il "sequestro" di ioni mercurio a formare HgS piuttosto che metilmercurio. In generale quindi, la concentrazione netta di metilmercurio nei sedimenti è frutto dell'equilibrio che si instaura tra reazioni di metilazione e demetilazione. Solitamente, essa cresce con l'incremento di materia organica, ad alte temperature, a bassi pH e a moderate concentrazioni di solfati (Davis, Bloom & Que Hee, 1997).

Come accennato in precedenza nel Capitolo 3.3, il mercurio che si trova in suoli naturali organici si lega preferibilmente a gruppi organici ridotti contenenti zolfo, principalmente i tioli (-SH). Il gruppo tiolo è l'equivalente, nel caso dei solfuri, del gruppo idrossile (-OH), che si trova negli alcoli. Esperimenti di laboratorio indicano che le specie inorganiche di mercurio-tiolo e mercurio-solfuro determinano il tasso di metilazione. Questo significa che l'instaurarsi di un legame tra il mercurio e gruppi tiolo in materia naturale organica rende l'elemento disponibile per processi di metilazione ad opera di batteri presenti nell'ambiente. Inoltre, a causa della loro solubilità, questi complessi mercurio-tiolo divengono mobili, e possono essere trasportati in punti dove vivono batteri in grado di portare avanti la metilazione.

La trasformazione del mercurio in un composto di metilmercurio produce un metallo che diventa lipofilico (cioè solubile nei grassi) e può perciò passare attraverso le membrane cellulari, la barriera sangue-cervello e la placenta. In questa forma organica può entrare nella catena alimentare e accumularsi nel pesce, negli animali che si cibano di pesce e nell'uomo. In altre parole, la forma del mercurio meno velenosa, quella inorganica, che è molto meno assorbibile dagli organismi, si trasforma in una forma organica che diventa più disponibile e velenosa (Skylberg et al., 2006).

Il meccanismo di biomagnificazione rende il metilmercurio, grazie alla sua capacità bioaccumulante, estremamente tossico per gli organismi che si situano ai livelli superiori della catena trofica, in particolare i predatori acquatici e l'uomo. Nei pesci predatori, è possibile misurare concentrazioni di metilmercurio nei tessuti sino a 5000 volte superiori di quelle delle acque in cui vivono (Holmes et al., 2009). L'elevata capacità bioaccumulante del metilmercurio è data dalla notevole durata della sua emivita (tempo necessario al dimezzamento della concentrazione di inquinante nel sangue). Il metilmercurio non è metabolizzabile, e ha un'emivita di 72 giorni negli organismi acquatici e di 50 giorni nell'uomo.

Il connubio tra elevata tossicità e elevata mobilità rende il mercurio metilato il composto su cui devono convergere le attenzioni delle analisi tossicologiche ambientali. Tra i composti organici alchilmercuriali e arilmercuriali, sicuramente i più diffusi sono quelli

contenenti metilmercurio. Il metilmercurio è presente tipicamente nei suoli in percentuali comprese tra lo 0,01% e il 2% rispetto al mercurio totale, mentre ad esempio l'etilmercurio è presente in concentrazioni più di mille volte inferiori; per questo, generalmente le forme organiche non contenenti metilmercurio sono ignorate, a parte specifici casi di contaminazione documentata. Inoltre, l'etilmercurio è un composto che può venire metabolizzato a livello epatico e non è quindi soggetto ad accumulo.

Il ruolo dei batteri nella speciazione del mercurio preclude l'utilizzo esclusivo di modelli geochimici per la deduzione delle specie predominanti in ambienti con determinate caratteristiche, poiché tali modelli sono basati su condizioni fisse, mentre le reazioni biologiche non si compiono necessariamente ad una condizione di equilibrio piuttosto che a un'altra. La determinazione delle condizioni redox, l'identificazione dei principali donatori di elettroni e la quantificazione dei principali meccanismi che controllano la chimica del mercurio non sono sufficienti per stimare le caratteristiche di biodisponibilità delle forme presenti.

A tal proposito, risulta improprio definire il complesso delle trasformazioni che coinvolgono il mercurio in ambiente come geochimica del mercurio, ma piuttosto si dovrebbe usare l'espressione "biogeochimica del mercurio". Un'accurata analisi chimica delle specie di mercurio effettivamente presenti in un suolo o sedimento contaminato diventa così necessaria per stabilire la tossicità potenziale del mercurio in ambiente (Davis, Bloom & Que Hee, 1997).

3.5 LE PRINCIPALI VIE DI ESPOSIZIONE

La fonte di esposizione primaria a metilmercurio è senza dubbio il consumo di pesce, che è anche la via di esposizione di gran lunga più approfondita e studiata nella valutazione del rischio per inquinamento da mercurio. L'esposizione a pari concentrazioni di mercurio elementare e mercurio inorganico ha un impatto molto minore sulla salute dell'uomo. Tuttavia, a causa dei processi di metilazione, forme metilate del mercurio sono abitualmente presenti anche in siti contaminati, da cui l'esposizione può avvenire sia per ingestione di polveri o di suolo, sia per inalazione di polveri o vapori, sia per contatto dermico (Environmental Agency, 2009).

L'esposizione a mercurio elementare avviene invece esclusivamente per inalazione. La via di esposizione principale nei paesi sviluppati pare ancora oggi essere l'inalazione dei vapori esalati dagli amalgami delle otturazioni dentali. L'esalazione avviene a basse esposizioni per tutta la vita (Barregard, 2008), ma l'esposizione maggiore si ha al

momento dell'installazione e dell'eventuale rimozione dell'otturazione, e può essere evitata solo usando complesse apparecchiature e protezioni (SCENIHR, 2008). Data l'esistenza di prodotti alternativi, probabilmente entro pochi anni l'amalgama di mercurio per usi dentistici sarà completamente vietata (COM (2005) 20). Altre vie di esposizione al mercurio elementare, sempre per inalazione, riguardano esalazioni provenienti da siti contaminati (Environmental Agency, 2009) o da rotture accidentali di apparecchi che basano il loro funzionamento sull'uso del mercurio, quali ad esempio termometri, barometri o interruttori elettrici (Health Protection Agency, 2007).

A proposito delle le forme inorganiche del mercurio, invece, le principali esposizioni avvengono per ingestione, soprattutto di cibi o medicine di origine vegetale in cui sono presenti sali di mercurio, e per contatto dermico con antisettici, fungicidi e battericidi di vecchia generazione, ancora contenenti forme di mercurio (Health Protection Agency, 2007). Da non trascurare anche l'ingestione accidentale di suolo contaminato, polveri casalinghe di varia origine e particelle di vernici (Davis, Bloom & Que Hee, 1997).

Alcune categorie lavorative sono particolarmente esposte a contaminazione da mercurio elementare e inorganico, in particolare nei settori della produzione di equipaggiamenti elettrici, termometri e barometri, oppure nel settore chimico in alcuni particolari processi (ad esempio gli impianti cloro-soda). Il limite di esposizione a lungo termine sul posto di lavoro, in termini di concentrazione nell'aria, è di $0,025 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, considerando una giornata lavorativa di 8 ore. Non sono invece disponibili dati sull'esposizione a breve termine (ACGIH, 2001; Health Protection Agency, 2007).

Si sottolinea inoltre come la conoscenza della presenza del mercurio in acqua sia fondamentale per lo studio della sua reattività e dei processi biogeochimici che lo coinvolgono, ma non per lo studio dell'esposizione. Infatti, le concentrazioni di mercurio in acqua sono talmente piccole che l'assunzione via acqua potabile non è considerata una via di esposizione degna di nota, tranne quando non sussistano significativi episodi di inquinamento locale (Health Protection Agency, 2007; Gibicar et al., 2009).

In Figura 3.5 è proposto uno schema concettuale della diffusione del mercurio in ambiente e dei percorsi di migrazione principali con cui si realizza l'esposizione per i ricettori umani. Il diagramma è stato tratto da uno studio sulla contaminazione provocata da un impianto cloro-soda, e per questo motivo sono considerate non solo le emissioni atmosferiche, ma anche i rilasci nel suolo e nel comparto idrico (Reis et al., 2009).

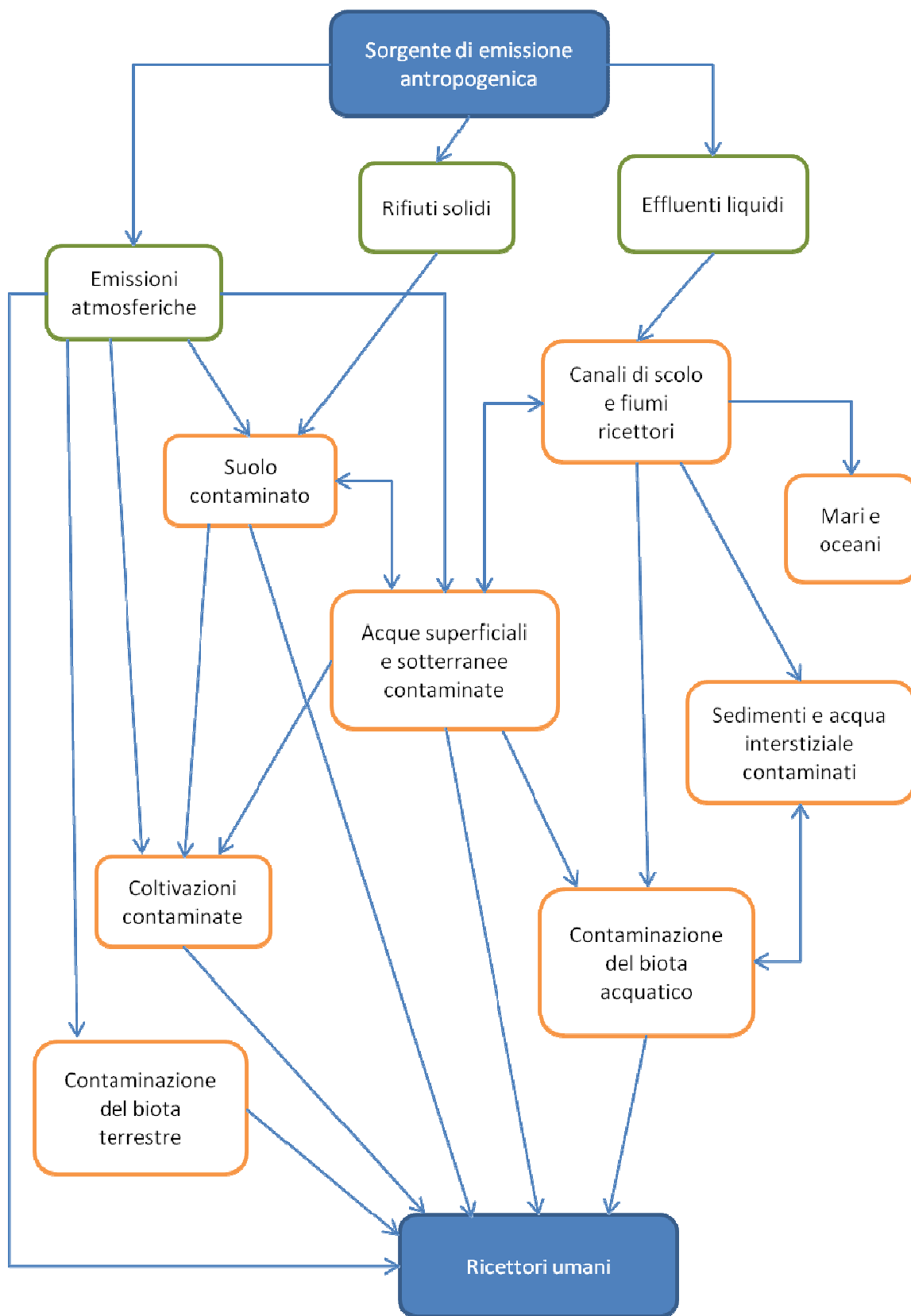


Figura 3.5 – Schema dei percorsi di migrazione del mercurio (Reis et al., 2009)

3.6 VALORI DI CONCENTRAZIONE LIMITE DI MERCURIO: LA NORMATIVA ITALIANA

La normativa italiana stabilisce una serie di valori limite di concentrazioni di mercurio nei vari comparti ambientali. Generalmente le norme in materia ambientale sono frutto del recepimento di direttive comunitarie, che stabiliscono le linee guida per la salvaguardia dell'ambiente e della salute.

Il riferimento in assoluto più importante in Italia al giorno d'oggi per la valutazione delle concentrazioni di inquinanti presenti in ambiente è il Decreto Legislativo 152/06 ("Testo unico in materia ambientale"), con le ulteriori disposizioni correttive e integrative del Decreto Legislativo 4/08. Con i suoi 318 articoli e 45 allegati, il Dlgs 152/06 ha sostituito la legislazione quadro vigente in materia di rifiuti e bonifica dei siti contaminati, procedure di VIA e VAS e IPPC, difesa del suolo e lotta alla desertificazione, tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche, tutela dell'aria e riduzione delle emissioni in atmosfera e, infine, di tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente.

Riguardo al suolo, l'attuale strategia europea sulla protezione del suolo è basata sulla "Proposta di direttiva quadro del Parlamento Europeo e del Consiglio per la protezione del suolo, emendamento alla Direttiva 2004/35/EC" (COM (2006) 232 – 2006/0086(COD)). La Direttiva è stata recepita in Italia nel 2006 tramite il Dlgs 152/06 e successivamente il Dlgs 4/08. La normativa di riferimento per i suoli è contenuta nella parte quarta del Dlgs 152/06 ("Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati"), dove vengono definiti tra le altre cose il concetto di CSC (Concentrazione Soglia di Contaminante) e i valori limite nel suolo e nelle acque sotterranee per ciascun inquinante, contenuti nell'Allegato 5 del Titolo V del Decreto, e riportati in Tabella 3.2. Il decreto vieta lo scarico di mercurio nel suolo e nel sottosuolo in qualsiasi modalità.

A proposito delle acque, invece, la normativa di riferimento è contenuta nella parte terza del Dlgs 152/06 ("Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche"). In materia acque il decreto, oltre a definire gli standard di qualità per le concentrazioni di mercurio nei corpi idrici (Tabella 3.2), stabilisce limiti alle emissioni agli scarichi in alcuni settori industriali (Tabella 3.3), al contrario della parte sulla tutela dei suoli.

Infine, i valori limite di emissioni nel comparto atmosferico (vedi Tabella 3.4) di mercurio sono elencati negli Allegati 1 e 2 alla Parte V ("Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera"). A livello generale, il limite è fissato nella Tabella B della parte II dell'Allegato 1, in cui sono raccolti i valori di emissione consentiti per "sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sottoforma di polvere". Questo

vuol dire che la regolamentazione sulle emissioni gassose di mercurio si preoccupa maggiormente di stabilire un limite per il mercurio particolato piuttosto che per il mercurio elementare. Nelle Tabelle C e D infatti, rispettivamente inerenti ai limiti per “sostanze inorganiche che si presentano prevalentemente sottoforma di gas o vapore” e “composti organici sottoforma di gas, vapori o polveri”, non sono contenuti i limiti per Hg⁰.

Successivamente vengono fissati limiti specifici per alcuni settori particolarmente inquinanti. Nella parte III dell’Allegato 1 sono indicati i limiti per le emissioni gassose degli impianti cloro-soda, mentre nella parte IV dello stesso Allegato sono indicati i limiti per raffinerie e impianti per coltivazione di fluidi geotermici; infine, nella parte II dell’Allegato 2 sono stabiliti i limiti per i grandi impianti di combustione.

Nelle Tabelle 3.2, 3.3 e 3.4 sono quindi rispettivamente raccolti i limiti di legge di concentrazione di mercurio totale nei vari comparti, i limiti alle emissioni nel comparto idrico per alcuni settori industriali e i limiti alle emissioni nel comparto atmosferico. Quasi tutti i valori sono stati tratti dal Testo Unico in materia ambientale, a parte quelli relativi agli alimenti, all’aria nei luoghi di lavoro e agli inceneritori (con i riferimenti indicati nelle tabelle).

Le concentrazioni massime di mercurio nei pesci sono definite nel Regolamento (CE) n. 1881/2006, il quale definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari permessi in Unione Europea. Il limite di mercurio nel pesce venduto dipendono dalla specie, e l’elenco delle specie che possono contenere il livello più alto di mercurio sono contenute nella parte terza dell’allegato al Regolamento.

Le concentrazioni ammissibili di mercurio e dei suoi composti sui luoghi di lavoro sono invece definite nel catalogo 2008 dell’ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist), e risalgono alla settima edizione del rapporto sui TLV (Threshold Limit Value) delle sostanze chimiche del 2001. L’ACGIH è un’organizzazione americana che si occupa di salute e sicurezza nei luoghi di lavoro. L’omologa associazione italiana è l’AIDII (Associazione Italiana Degli Igienisti Industriali), che ogni anno traduce, su licenza, i TLV dell’ACGIH. I TLV sono i “valori limiti di soglia”, ovvero la soglia di concentrazione di una data sostanza pericolosa nell’aria, alla quale si ritiene che la maggior parte dei ricettori possa rimanere esposta senza effetti negativi per la salute. Per il mercurio è stato stabilito unicamente il TVL-TWA, ovvero il valore massimo consentito per un’esposizione prolungata (la giornata lavorativa di 8 ore).

Per quanto riguarda i termovalorizzatori, invece, in Italia si fa riferimento al Dlgs 133/2005, ovvero l’attuazione della direttiva 2000/76/CE in materia di incenerimento dei

rifiuti. I limiti di emissione per il mercurio sono definiti per le acque di scarico dopo la depurazione dei fumi e per i fumi stessi in uscita dal camino.

| | | | | |
|----------|---|-----------------------------------|------|----------------------|
| Suolo | Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale | $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 1 | |
| | Siti ad uso commerciale e industriale | $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 5 | |
| Acqua | Acque sotterranee | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 1 | |
| | Acque superficiali | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 1 | |
| | Acque superficiali destinati alla produzione di acqua potabile | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 0,5 | (Guida) |
| | | | 1 | (Imperativo) |
| | Qualità acqua idonee alla vita dei pesci salmonidi e cipridi | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 0,05 | (Guida) |
| | | | 0,5 | (Imperativo) |
| Alimenti | Specie ittiche e marine (g di pesce fresco) | $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 0,5 | Reg. CE n. 1881/2006 |
| | Solo per alcune specie (tra cui tonni, pesci spada e squaloidi) | $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 1,0 | |
| Aria | Luoghi di lavoro (TLV-TWA) | $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ | 25 | ACGIH 2001 |

Tabella 3.2 – Standard di qualità e CSC per il mercurio totale (Dlgs 152/06, Reg. CE n. 1881/2006, ACGIH 2001)

| | | | |
|----------------------------------|--|---|------|
| Scarichi urbani | Scarico in acque superficiali | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 5 |
| | Scarico in rete fognaria | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 5 |
| Termovalorizzatori (Dlgs 133/05) | Acque reflue dopo depurazione fumi | $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 30 |
| Impianti cloro-soda | Salamoia riciclata - da applicare al mercurio presente negli effluenti provenienti dall'unità di produzione del cloro | $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata) | 0,5 |
| | Salamoia riciclata - da applicare al totale di mercurio presente in tutte le acque di scarico contenenti mercurio provenienti dall'area dello stabilimento industriale | $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata) | 1,0 |
| | Salamoia a perdere - da applicare al totale di mercurio presente in tutte le acque di scarico contenenti mercurio provenienti dall'area dello stabilimento industriale | $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata) | 5,0 |
| Altri settori | Aziende che impiegano catalizzatori al mercurio per la produzione di cloruro vinile | $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di CVM) | 0,1 |
| | Aziende che impiegano catalizzatori al mercurio per altre produzioni | $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (mercurio trattato) | 5 |
| | Fabbricazione dei catalizzatori contenenti mercurio utilizzati per la produzione di CVM | $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato) | 0,7 |
| | Fabbricazione dei composti organici ed inorganici del mercurio | $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato) | 0,05 |
| | Fabbricazione di batterie | $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato) | 0,03 |

Tabella 3.3 – Limiti alle emissioni di mercurio nel comparto idrico (Dlgs 152/06, Dlgs 133/05).

| | | | |
|----------------------------------|---|---|-----------|
| Hg sottoforma di polvere | Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa) | $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ | 1 |
| | Valore di emissione consentito | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | 0,2 |
| Impianti cloro-soda | | $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata) | 1,5 - 2 |
| Raffinerie | | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | 0,3 |
| Impianti fluidi geotermici | Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa) | $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ | 1 |
| | Hg come sali disciolti nell'acqua trascinata | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | 0,2 - 0,4 |
| Grandi impianti di combustione | Potenza termica nominale 50÷100 MW | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | 0,2 |
| | Potenza termica nominale >100 MW | | 0,1 |
| Termovalorizzatori (Dlgs 133/05) | Fumi con campionamento di 1h | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ | 0,05 |

Tabella 3.4 – Limiti alle emissioni di mercurio nel comparto atmosferico (Dlgs 152/06, Dlgs 133/05).

4 TOSSICITÀ DEL MERCURIO

Il mercurio è unanimemente riconosciuto come uno dei più pericolosi e dannosi inquinanti rilasciati dalle attività antropiche. In caso di intossicazione acuta, esso può causare danni irreversibili al sistema nervoso, fino alla paralisi o al decesso, ma gli studi di settore si concentrano maggiormente sugli effetti dannosi dovuti ad intossicazione cronica, che hanno un più ampio spettro di diffusione e di azione, nonché una più complessa analisi e valutazione.

La pericolosità del mercurio balzò per la prima volta agli onori della cronaca negli anni '50, con la tragedia della baia di Minamata. Tutto cominciò negli anni '30 quando la Chisso Corporation iniziò a scaricare nella baia di Minamata, nel mare di Shiranui, acque reflue contaminate da metilmercurio. Questa pratica andò avanti indisturbata per 36 anni, avvelenando il mare in cui lavorava una comunità di pescatori. Negli anni '50 fu rilevato l'inquinamento, ma né lo Stato né la Chisso presero alcun provvedimento per evitare il disastro. Cominciarono a comparire i primi malati, e verso la fine degli anni '60 "il morbo di Minamata" - ovvero avvelenamento da metilmercurio - fu ufficialmente riconosciuto. Il morbo di Minamata è una malattia ancora senza cura di cui si può solo cercare di alleviare i sintomi, che attacca il sistema neurologico, origina danni alla vista e all'udito e provoca malformazioni genetiche; in casi estremi porta a disordine mentale, paralisi, coma e morte.

Nel 1968 gli impianti della Chisso smisero di scaricare mercurio, ma ormai il danno era gravissimo: il morbo di Minamata aveva già colpito numerosissime persone che si erano nutrite quotidianamente del pesce della baia. Inoltre erano nati bambini malati, e continuarono a nascerne per molti anni. Le vittime del disastro ecologico ufficialmente riconosciute sono ora poco più di duemila e un migliaio coloro che risultano ancora affetti dalla sindrome. Ma in occasione delle celebrazioni dell'anniversario le associazioni locali hanno detto di ritenere assai inferiori alla realtà anche le successive valutazioni secondo cui le persone colpite in varia misura dalla malattia sarebbero almeno 12.000 (Yorifuji et al., 2010).

Un'altra strage dovuta ad avvelenamento da mercurio si consumò in Iraq tra il febbraio e l'agosto del 1972. Si contarono 6.530 vittime dell'avvelenamento e 459 decessi, e in seguito alle indagini si scoprì che l'intossicazione era stata causata da grano coltivato in alcune piantagioni latifondiarie, in cui veniva usato un fungicida al mercurio (Rustam & Hamdy, 1974).

Da questi ed altri gravi episodi, venne riconosciuta la pericolosità dell'inquinamento da mercurio, che attraverso molteplici vie di diffusione (aria, acqua, cibo, prodotti cosmetici e farmaceutici, etc.) è in grado di entrare facilmente nella catena alimentare, di accumularsi e di persistere in ambiente e negli organismi per lungo tempo.

La tossicità del mercurio si differenzia in funzione della forma chimica di assunzione, pur rimanendo il sistema nervoso centrale (SNC) e il rene i due principali organi bersaglio di questo tossico. Benché la dose biodisponibile sia spesso rappresentata dalla concentrazione di mercurio totale presente in un suolo o in un certo materiale che entra in contatto col ricettore, è importante comprendere come quest'ultima sia differente dalla dose effettivamente assorbita, la quale è funzione delle specie di mercurio coinvolte nell'esposizione (Davis, Bloom & Que Hee, 1997). Si parlerà quindi di dose biodisponibile intendendo quella effettivamente assorbita dall'organismo, e di dose bioaccessibile intendendo quella che entra in contatto con l'organismo ma che può non venire interamente assorbita, a seconda della specie di mercurio a cui si sta facendo riferimento.

Per la maggior parte delle persone dell'Europa centrale e settentrionale, i bioindicatori di esposizione indicano livelli di metilmercurio inferiori ai livelli di sicurezza internazionale accettati. Tuttavia, la maggior parte della popolazione delle aree costiere del Mediterraneo e dall'1 al 5% circa della popolazione dell'Europa centrale e settentrionale si situano intorno ai suddetti livelli massimi, mentre in gran parte delle comunità di pescatori del Mediterraneo e della popolazione artica questi livelli sono notevolmente superati (COM (2005) 20 definitivo).

4.1 CINETICHE E METABOLISMO

Il mercurio elementare Hg^0 , per la sua elevata tensione di vapore, viene assorbito nel tratto respiratorio per inalazione, e per la sua liposolubilità e mancanza di carica elettrica può facilmente attraversare la barriera ematoencefalica e la placenta e accumularsi nel sistema nervoso centrale; inoltre, può essere ossidato nell'organismo a Hg^{2+} che è tossico per il rene. Il mercurio metallico, se ingerito, non viene assorbito dal tratto gastrointestinale, mentre, se inalato, il 70-80%, esso viene trattenuto negli alveoli polmonari ed in seguito distribuito in tutto il corpo attraverso la circolazione sanguigna e ossidato a ione bivalente, che è ritenuta la forma più tossica del mercurio inorganico. Al contrario del mercurio elementare, le forme ioniche del mercurio inorganico non sono in grado di oltrepassare la barriera ematoencefalica e la placenta così facilmente, poiché hanno una bassa liposolubilità. Tuttavia, questo dà origine a un effetto controproducente, poiché il mercurio elementare entra nel cervello e nel feto dove viene in una certa misura

ossidato, e rimane così “intrappolato” in essa sottoforma di ione divalente (Health Protection Agency, 2007).

L’inalazione di elevate quantità di vapori di mercurio nell’uomo causa intossicazione acuta, provocando un danno permanente al sistema nervoso con possibilità di morte; l’intossicazione cronica invece, detta “mercurialismo”, colpisce il sistema nervoso in maniera insidiosa, così che gli effetti tossici non si possono osservare se non dopo mesi o anni dall’inizio dell’esposizione (Environment Agency, 2009) .

I sali del mercurio inorganici contenenti Hg_2^{2+} o Hg^{2+} (in particolare quelli solubili e quindi facilmente assorbibili) vengono solo parzialmente assorbiti (il 10% circa) e determinano nel tratto gastrointestinale la denaturazione delle proteine, manifestando effetti corrosivi. I valori di pH dello stomaco (pH 2-3) e dell’intestino tenue (pH alcalino) sono determinanti per capire come lo stesso organismo sia in grado di operare una trasformazione delle specie del mercurio, dando origine a specie più solubili rispetto a quelle di partenza. Riprendendo i grafici delle Figure 3.3 e 3.4 (Capitolo 3.3), ed evidenziando i valori tipici di pH e E_h che sussistono nello stomaco e nell’intestino tenue dell’uomo, è possibile capire la reattività del mercurio nell’organismo.

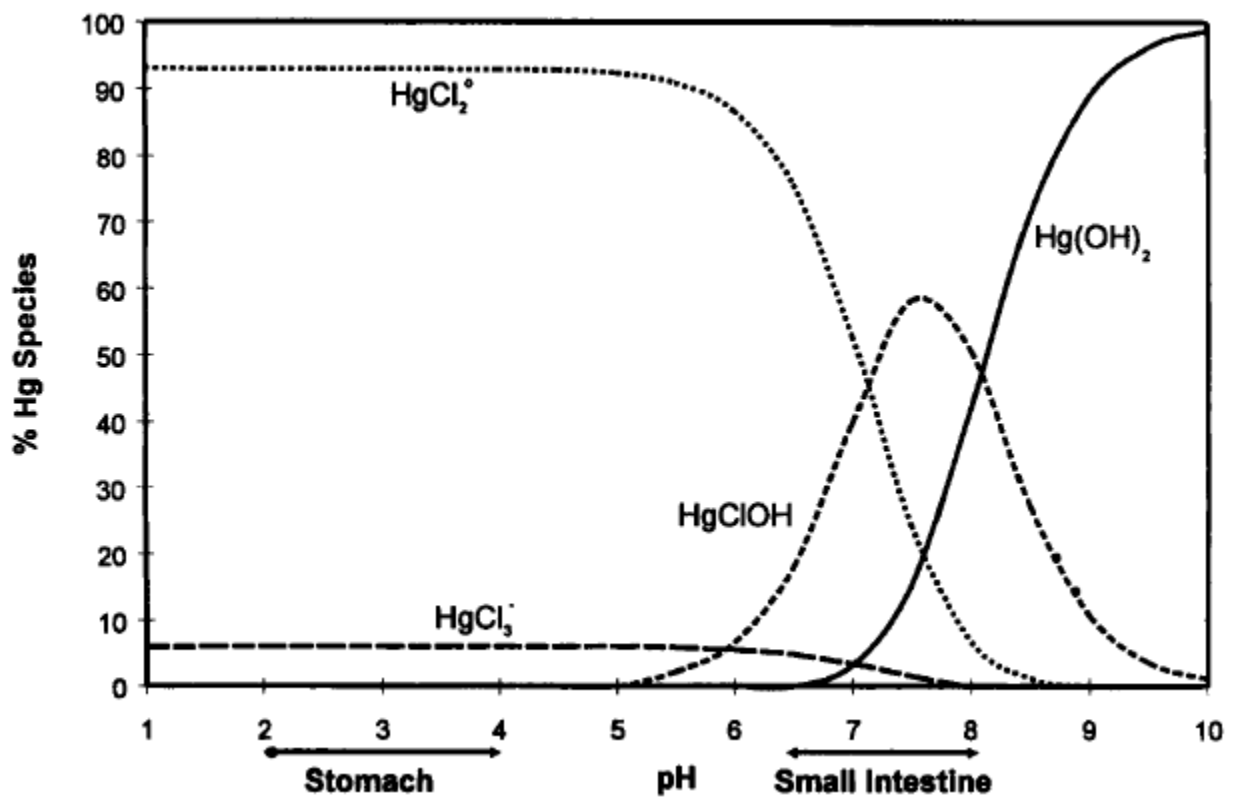


Figura 4.1 – Distribuzione delle specie solubili di Hg in funzione del pH (Davis, Bloom & Que, Hee, 1997)

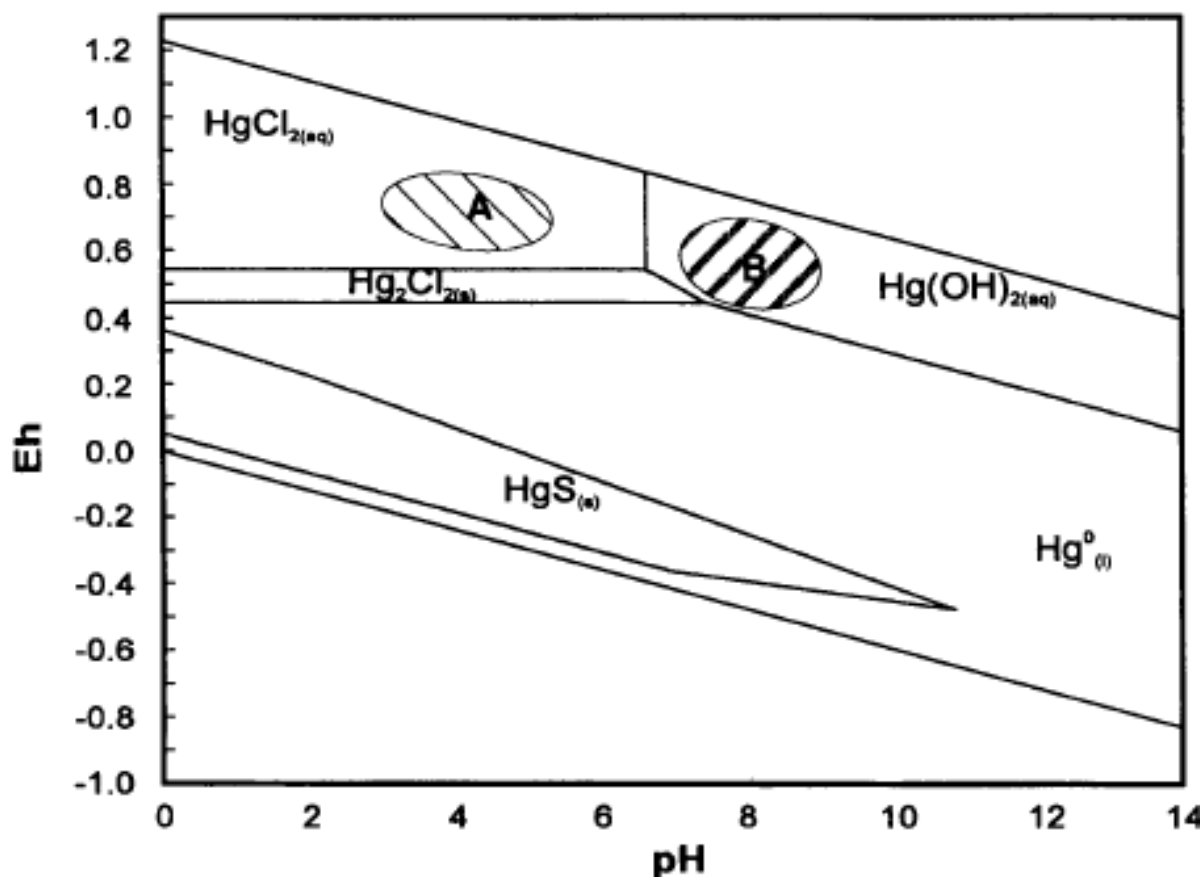


Figura 4.2 – Diagramma Eh-pH del mercurio (Davis, Bloom & Que, Hee, 1997)

In Figura 4.2, le aree evidenziate segnalano le condizioni di pH e potenziale riscontrabili nello stomaco (A) e nell'intestino tenue (B). Le condizioni acide dello stomaco facilitano la dissoluzione o il desorbimento degli ioni Hg^{2+} dai composti mercurici accidentalmente ingeriti, provocando la susseguente formazione di HgCl_2 . Nell'intestino invece, si può assistere alla formazione di $\text{Hg}(\text{OH})_2$ o $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$. Tutto ciò si traduce in un aumento della biodisponibilità delle forme di mercurio ingerite (Davis, Bloom & Que, Hee, 1997). Una volta assorbita, le forme inorganiche di mercurio manifestano la loro tossicità in sede renale, come spiegato nel Capitolo 4.2.

Le forme metilate del mercurio invece, che si trovano soprattutto negli alimenti e in particolare nel pesce, vengono assorbite in quantità che possono raggiungere il 90% rispetto al totale introdotto. Lo ione CH_3Hg^+ presenta tossicità decrescenti all'aumentare della lunghezza della catena alchilica a cui è legato. In tale forma, il mercurio viene rapidamente distribuito al fegato (circa il 50%), al sistema nervoso centrale e ai reni.

Questa forma del mercurio è in assoluto la più tossica per gli animali e gli esseri umani, a causa delle sue proprietà liposolubili, e viene prontamente e completamente assorbita. Gli effetti negativi hanno gravi implicazioni soprattutto per gli organismi che si trovano in cima alla piramide alimentare, come ad esempio gli esseri umani appartenenti a popolazioni con una dieta tradizionalmente ricca di pesce, a causa del processo di biomagnificazione.

Il meccanismo di assorbimento del metilmercurio è sostanzialmente il medesimo per l'uomo e gli animali terrestri o acquatici. Il metilmercurio ingerito è assorbito rapidamente e quasi completamente dall'apparato gastrointestinale. La maggior parte si complessa con la cisteina libera e con proteine e peptidi che contengono questo amminoacido. Il complesso metilmercurio-cisteina viene riconosciuto da proteine trasportatrici di amminoacidi come se fosse metionina, un altro amminoacido essenziale. A causa di questo mimetismo, il metilmercurio è trasportato liberamente per tutto il corpo e passa anche la barriera emato-encefalica e la placenta, in modo da essere assorbito dal feto in via di sviluppo. Visto che si lega fortemente alle proteine, il metilmercurio non può essere eliminato facilmente dall'organismo (Skylberg et al, 2006).

È molto difficile analizzare e valutare l'influenza sui meccanismi intracellulari da parte dell'esposizione a basse dosi di metilmercurio, sia per la carenza di dati e ricerche al riguardo, sia per la complessa cascata di eventi correlati direttamente o indirettamente all'insorgere di una patologia di un particolare organo o tessuto.

Fondamentalmente, la molecola di metilmercurio, una volta penetrata la barriera cellulare, è in grado di bloccare importanti gruppi funzionali nelle reazioni proteiche e sostituire altri ioni minerali essenziali per l'equilibrio dell'organismo. Lo ione mercurio Hg^{2+} è in grado di stabilire fortissimi legami coi mercaptani, soppiantando appunto gli altri ioni, in particolare lo ione zolfo. I mercaptani, o tioli, sono composti organici assimilabili a alcoli, in cui l'atomo di ossigeno è stato sostituito da un atomo di zolfo (infatti la formula generale è R-SH). Gli anioni dei tioli danno reazioni di addizione nucleofila e sostituzione nucleofila, e il legame disolfuro originato dall'ossidazione dei tioli (R-S-S-R) è molto importante in alcuni amminoacidi, come l'albumina, il glutatione o la cisteina. Il mercurio intracellulare si attacca agli anioni dei tioli, non permettendo la formazione dei ponti disolfuri e bloccando la produzione dei relativi enzimi, cofattori enzimatici e ormoni (Mathieson, 1995).

Altri gruppi funzionali, oltre a -SH, con cui il mercurio ha elevata affinità sono $-CONH_2$, $-NH_2$, $-COOH$ e $-PO_4$. Esso ha anche un ruolo nel bloccare i principali enzimi antiossidanti con cui l'organismo contrasta i processi di ossidazione e l'azione dei radicali liberi (O_2^- ,

H₂O₂, OH·). La presenza di radicali liberi ha un importante ruolo in varie malattie, tra cui il morbo di Alzheimer, il morbo di Parkinson e il cancro (Zahir et al, 2005).

4.2 TOSSICITÀ DEL MERCURIO A BASSI LIVELLI DI ESPOSIZIONE

Date le peculiari caratteristiche di tossicità del mercurio, in cui non si riesce a stabilire con facilità e univocità nemmeno gli effetti da intossicazione acuta (vedi il caso di Minamata), lo studio dei bassi livelli di esposizione è enormemente complesso. L'esposizione cronica a mercurio, e a metilmercurio in particolare, è certamente dannosa per gli organismi ricettori, ma la precisa individuazione delle relazioni causa-effetto è ancora molto approssimativa. Allo stato attuale delle cose, permane quindi a livello internazionale un gap nella conoscenza dell'argomento e un'incertezza di fondo nelle valutazioni sugli effetti nocivi del mercurio sull'uomo.

La tossicità del metilmercurio a basse dosi di esposizione nell'uomo riguarda una molteplicità di effetti dannosi più o meno gravi, che possono essere raggruppati in sette categorie (Zahir et al, 2005):

1. **Danni al sistema nervoso dei feti e dei bambini.** Il corretto sviluppo del sistema nervoso può essere seriamente compromesso dall'azione neurotossica di alcune sostanze, e in particolare il metilmercurio è una di quelle più tossiche. L'azione di queste sostanze influisce nello sviluppo non solo del feto, ma anche dei bambini e degli adolescenti, dato che il sistema nervoso continua a evolversi sino al raggiungimento dell'età adulta. Un aspetto critico è la possibilità che l'esposizione ad agenti neurotossici durante la crescita possa provocare un'accelerazione del declino delle funzioni neurologiche col passare degli anni. Questo aspetto, che può apparire di scarsa entità, potrebbe in realtà avere un profondo impatto nella società se riguardasse l'intera popolazione e l'intera durata di vita degli esseri umani (Rice and Barone, 2000). Inoltre, a parità di dose di inquinante, i feti e i bambini risentono molto di più degli effetti dannosi, data la loro ridotta massa corporea. È stato stimato che un feto è da 2 a 5 volte più suscettibile alla tossicità da metilmercurio rispetto alla madre che subisce l'esposizione diretta. È comunque vero che le patologie più gravi si hanno per intossicazione del feto, dato che, in questa fase della sua vita, l'individuo attraversa i processi più critici e delicati di formazione dell'apparato nervoso (proliferazione, migrazione, sinaptogenesi, etc.). Nei già citati casi di Minamata e dell'Iraq, il consumo rispettivamente di pesce e pane contaminato da parte di donne incinte ha provocato negli anni successivi gravi ritardi psicomotori nella progenie, con una

forte riduzione dell'attività cerebrale nelle aree della memoria, del linguaggio e del movimento.

2. **Danni al sistema nervoso degli adulti.** Varie ricerche hanno dimostrato negli ultimi anni la correlazione tra intossicazione cronica di mercurio a basse dosi e l'insorgere di alcune patologie molto gravi quali il morbo di Parkinson, il morbo di Alzheimer, l'autismo, la sclerosi laterale amiotrofica (SLA), etc., tutte malattie neurodegenerative o comunque a carico del sistema nervoso. Un altro studio a lungo termine sulla popolazione di Minamata nata a partire da dieci anni dopo la fine del rilascio di metilmercurio nella baia ha evidenziato il legame tra l'esposizione a basse dosi al metilmercurio e malattie come ipoestesia (diminuzione della sensibilità e della relativa risposta da parte di un individuo a uno stimolo), atassia (perdita della coordinazione muscolare e della capacità di effettuare movimenti volontari), disartria (difficoltà nell'articolare le parole), artrite reumatoide, lupus erimatoso sistemico (LES, causa la produzione anomala di auto-anticorpi che aggrediscono i tessuti al posto di proteggere da virus e batteri) e indebolimento della vista e dell'udito. Destano preoccupazione esposizioni fino a $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, che possono dare origine a leggeri disturbi quali stanchezza, disturbi alla memoria, tremore delle dita, difficoltà dell'apparato visivo nel mettere a fuoco e scarse prestazioni in test neurocomportamentali e neuropsicologici.
3. **Danni ai reni e al fegato.** Quando un organismo è esposto a una bassa dose di mercurio, questo non viene trattenuto interamente dall'organismo e in parte viene eliminato. Gli organi preposti all'eliminazione del mercurio sono diversi a seconda del tipo di mercurio che caratterizza l'esposizione: nel caso si verifichi un'intossicazione da mercurio inorganico, la rimozione è a carico dei reni e può raggiungere l'80% rispetto al totale assorbito, mentre per intossicazione da mercurio organico la rimozione è a carico del fegato e difficilmente supera il 10%. Reni e fegato sono quindi grossi ricettori di mercurio, e data la tossicità dei composti in questione tali organi possono risentire di varie patologie specifiche.
4. **Danni alla riproduzione.** L'esposizione a basse dosi di metilmercurio provoca nelle donne riduzione della fertilità e difficoltà nel concepimento, oltre a causare aborti spontanei. Parallelamente, nell'uomo si ha una riduzione del numero e della mobilità degli spermatozoi.
5. **Danni al sistema immunitario.** È stato dimostrato come l'esposizione a basse dosi di metilmercurio, a seconda delle condizioni in cui si verifica, provochi effetti ambivalenti: in primo luogo, essa può causare un incremento dell'attività dei linfociti, che a sua volta causa l'insorgere di malattie autoimmuni o allergiche

come lupus, sclerosi multipla, eczema atopico e altre; in secondo luogo, l'esposizione a basse dosi di mercurio provoca anche una ridotta proliferazione dei linfociti, che può tradursi in una ridotta resistenza da parte dell'organismo alle malattie.

6. **Danni al sistema cardiovascolare.** Recenti ricerche indicano come il mercurio contenuto nel pesce possa abbattere gli effetti cardioprotettivi provocati dal consumo di pesce non contaminato e anzi dare origine a diverse patologie.
7. **Danni genetici.** Gli studi sulla genotossicità hanno chiaramente mostrato gli effetti citotossici del metilmercurio, con ricerche che hanno seguito l'esposizione all'inquinante per oltre 20 anni studiando i danni cellulari, in particolare ai cromosomi. È stata dimostrata l'estrema pericolosità del metilmercurio e la sua estrema capacità mutagena, in quanto esso è in grado di provocare sia fusioni sia rotture tra cromosomi.

Per quanto riguarda la cancerogenicità dei composti del mercurio, numerosi studi si sono cimentati nell'argomento, senza tuttavia rilevare evidenze convincenti nel legame tra l'esposizione a mercurio e l'insorgere di tumori negli esseri umani. Il mercurio in tutte le sue forme viene quindi riconosciuto come inquinante estremamente tossico, ma non cancerogeno (Health Protection Agency, 2007).

5 METODI ANALITICI PER LA MISURA DEL MERCURIO IN SUOLI E SEDIMENTI

La speciazione del mercurio in suoli contaminati dipende dalla natura dell'emissione, dalle sue caratteristiche chimiche e fisiche e da alcune caratteristiche del suolo ricettore, quali il pH, il potenziale redox, la capacità di scambio cationico, la concentrazione di materia organica, l'umidità, la granulometria, la mineralogia, la temperatura e l'attività microbiologica (vedi Capitolo 3).

Le principali specie chimiche del mercurio rintracciabili in suoli e sedimenti possono essere classificate in tre gruppi: composti volatili, specie reattive e specie non reattive. Le specie reattive sono il gruppo più complesso e articolato da studiare, perché di questo gruppo fanno parte le forme chimiche tossiche e biologicamente assorbibili. Tali composti rappresentano anche la frazione più piccola rispetto al mercurio presente in ambiente, e difficilmente la loro presenza è associata a una loro emissione diretta da parte di attività antropiche, ma piuttosto sono il risultato di processi di trasformazione che avvengono sia in suoli e sedimenti, sia nell'idrosfera (Skylberg et al., 2006).

I metodi analitici per la determinazione del mercurio in campioni prelevati da suoli e sedimenti sono molteplici e variegati, e constano sempre di due fasi: la prima di separazione o estrazione delle specie del mercurio in esame dal campione, la seconda di analisi vera e propria e rilevazione della concentrazione di mercurio, generalmente con tecniche spettrometriche.

È possibile classificare le varie procedure analitiche in base ai composti del mercurio che il metodo stesso permette di investigare. Le differenze maggiori si individuano nelle fasi di estrazione e separazione, soprattutto nella preparazione del campione e nella scelta dei reagenti di estrazione. L'indagine del complesso di reagenti disponibile per lo studio del comportamento del mercurio porta a classificare i metodi esistenti nel seguente modo:

- Metodi per la determinazione del mercurio totale (TotHg);
- Metodi per la determinazione di singole specie del mercurio;
- Estrazione sequenziale di tutte le specie di mercurio presenti nel medesimo campione.

È risaputo come la determinazione del mercurio totale nei sistemi sia un'informazione di per sé non sufficiente, tanto nell'analisi del comportamento biogeochimico del mercurio quanto nella valutazione del rischio per la salute dell'ecosistema e dell'uomo (Issaro et al., 2009). Infatti, la misura del mercurio totale non può essere certo annoverata tra le analisi di speciazione, poiché utilizza dei procedimenti e dei reagenti che rilevano l'intera quantità di mercurio nel campione, senza nulla dire sulle varie forme chimiche del mercurio presenti. La carenza di informazioni sulla reattività del mercurio in funzione delle condizioni ambientali non permette di conoscere a priori come il mercurio si trasformerà in ambienti contaminati mettendo in relazione tipologia di emissione e caratteristiche del comparto interessato dall'inquinamento. La determinazione del mercurio totale è quindi in sé un dato poco indicativo nella valutazione del rischio.

Malgrado questo fattore, la misura del mercurio totale è in genere sempre effettuata anche laddove l'oggetto principale dell'analisi sia la speciazione, poiché costituisce un riferimento sicuro, dato l'elevato background di conoscenze sull'argomento e sui consolidati metodi di misura.

Per uno studio valido e completo della pericolosità di un sito soggetto a inquinamento da mercurio, si rende quindi necessario approntare metodi e procedure per l'analisi della speciazione del mercurio. Secondo la definizione IUPAC, la speciazione di un elemento consiste nella distribuzione di un elemento nelle sue diverse specie chimiche definite in un sistema, e l'analisi di speciazione non è altro che l'attività analitica di identificazione e/o misura della quantità di una o più singole specie chimiche in un campione. L'analisi della speciazione di un elemento è particolarmente interessante per quelle specie che hanno caratteristiche di tossicità a un certo stato di ossidazione e di non tossicità o minore tossicità ad un altro, come nel caso del cromo o appunto del mercurio. La speciazione chimica governa infatti gli equilibri, le cinetiche e gli aspetti biogeochimici del mercurio e degli altri microinquinanti nei comparti ambientali.

È bene definire a questo punto della trattazione la differenza tra speciazione e frazionamento. I due termini possono essere usati in maniera equivalente e sono intercambiabili, tuttavia definiscono due concetti leggermente diversi. Entrambi i termini si riferiscono alla distribuzione di un elemento in diverse specie chimiche come ad esempio isotopi, composti organici o inorganici, etc.; il termine "speciazione" indica però l'attività analitica di individuazione e quantificazione di una o più specie nel campione, mentre il termine "frazionamento" enfatizza il concetto di suddivisione in più classi della quantità totale di un elemento presente nel campione, concetto che in seguito spesso verrà richiamato (Issaro et al., 2009).

5.1 GLI ASPETTI CRUCIALI DELL'ANALISI DI SPECIAZIONE DEL MERCURIO

Nel campo della speciazione del mercurio nel suolo e nei sedimenti, gli ultimi decenni hanno visto il susseguirsi di innumerevoli studi e ricerche sull'argomento, senza tuttavia raggiungere un completo consenso a livello internazionale sulla procedura da utilizzare e sui reagenti specifici da impiegare per ciascuna, soprattutto in relazione alla carenza di conoscenze e all'enorme complessità della reattività del mercurio.

L'analisi di speciazione necessita di molti passaggi, quali l'estrazione, la derivatizzazione, la purificazione etc. Tra tutti, l'estrazione delle specie è senz'altro la fase critica dell'intero processo, poiché richiede l'isolamento delle varie forme chimiche. Questo step può essere realizzato attraverso varie tecniche, tra cui un'estrazione mediante uno o più reagenti (estrazione singola o sequenziale), la distillazione, l'estrazione termica o la pirolisi (Issaro et al., 2009).

L'estrazione singola è spesso applicata quando costituisce particolare interesse conoscere la concentrazione di un'unica specie chimica del mercurio. In questi casi l'obiettivo è solubilizzare una sola specie ed è richiesto quindi l'utilizzo di un singolo reagente, che sia però particolarmente selettivo nei confronti della specie in esame. L'estrazione singola è diffusamente applicata per lo studio della concentrazione del metilmercurio. È interessante sottolineare che, una volta che siano state determinate le concentrazioni di HgTot e MeHg, la loro differenza consente di stimare con buona approssimazione la concentrazione di tutte le specie Hg^{2+} , di origine sia organica sia inorganica (Hammerschmidt & Fitzgerald, 2004).

L'estrazione sequenziale è invece basata sulla graduale lisciviazione chimica dei composti d'interesse ed è spesso impiegata per determinare la mobilità degli elementi a seconda delle varie tipologie di suolo o sedimento da cui sono state prelevati i campioni. Il meccanismo naturale di diffusione è simulato mediante l'uso di diversi reagenti aventi un potere estrattivo crescente, in modo tale da separare dal campione prima le sostanze legate più debolmente, e quindi potenzialmente più mobili, e successivamente quelle più fortemente legate alla matrice (Issaro et al., 2009). Operando una simile separazione, è ovvio che l'estrazione sequenziale porti a misurare anche le concentrazioni di tutte le specie chimiche di un elemento presenti nei campioni, le quali interagiscono ciascuna in maniera diversa nel terreno. Tale metodo di analisi dei terreni (molto utile in particolare per i metalli in traccia) richiede reagenti diversi a seconda dell'elemento che si vuole investigare, e necessita quindi di ricerche approfondite e spesso molto complicate per stabilirne la giusta sequenza e combinazione. Questo è vero in particolare per il mercurio,

date le sue peculiari proprietà chimiche e la difficoltà nel preparare materiali di riferimento che attestino l'affidabilità del metodo e la sua accuratezza (Kocman et al., 2006).

La ricerca in questo campo sinora si è scontrata principalmente proprio con la non-specificità degli agenti estraenti nel caso del mercurio, che rendono molto difficoltosa l'interpretazione dei risultati senza ambiguità. Gli agenti estraenti, ovvero i reagenti utilizzati nelle procedure di estrazione sequenziale, sono generalmente acidi forti il cui compito è separare il mercurio legato alle varie specie chimiche, rendendolo solubile in soluzione. Ad ogni specie chimica dovrebbe essere associato uno specifico reagente, che sia in grado di separare soltanto quella specie dal resto del campione. Tuttavia, come verrà dimostrato nella trattazione seguente, nel caso del mercurio questo è ancora lontano dall'essere realizzato con sufficiente affidabilità (Biester et al., 2002; Kim et al., 2003). I metodi di estrazione in uso per altri metalli (ferro, magnesio, rame, nichel, cadmio, zinco, etc.) non sono applicabili per il mercurio data la particolarità di alcune sue proprietà, prima fra tutte la tendenza del mercurio a formare legami deboli con altre molecole, piuttosto che i legami forti tipici dei metalli "classici" (Issaro et al., 2009).

Un'ulteriore problematica nella procedura di estrazione delle specie del mercurio è rappresentata dalla reattività delle specie durante i vari passaggi del processo, che causa perdite, trasformazioni indesiderate, contaminazioni e in generale alterazione dei dati. Teoricamente alla fine di ogni step del processo di estrazione si dovrebbe ottenere il recupero di tutte le specie di mercurio che rappresentavano la quantità totale di sostanza, ma difficilmente nella pratica questo si realizza (Issaro et al., 2009).

Infine, un'altra tematica fondamentale nell'analisi di speciazione del mercurio è l'estrema difficoltà nel preparare materiali di riferimento certificati (CRMs). Secondo il Vocabolario Internazionale di Metrologia (VIM, 2007), un materiale di riferimento è un materiale sufficientemente omogeneo e stabile che si è stabilito essere adatto all'uso preposto in una misurazione o nell'esame di proprietà nominali.

I materiali di riferimento sono necessari qualora si voglia tarare uno strumento di misura, validare un metodo di misura o assegnare un valore di riferimento per controlli di qualità (confronti interlaboratorio). I materiali di riferimento devono rispondere alle caratteristiche indicate in una serie di guide dell'ISO (la più recente è l'ISO Guide 35:2006) e devono essere fornite da produttori conformemente alle linee guida contenute nel documento ILAC G9:2005 (International Laboratory Accreditation).

I materiali di riferimento certificati sono quelli più difficili e costosi da ottenere, poiché vengono preparati in condizioni controllate e la certificazione richiede requisiti di

eccezionale esperienza analitica e mediante l'accesso a più tecniche analitiche di elevata affidabilità. L'uso appropriato dei materiali di riferimento certificati è pertanto la valutazione delle prestazioni di nuove tecniche analitiche o delle variazioni introdotte in metodi analitici esistenti. Fra i produttori di materiali di riferimento certificati, i più noti sono lo statunitense NIST, l'europeo JRC-IRMM, la tedesca BAM, gli italiani ISPRA e ISS.

Esistono anche i materiali di riferimento non certificati ma prodotti in collaborazione da un gruppo di parti interessate per uno scopo specifico e di routine, con omogeneità e stabilità documentate. Questi materiali di riferimento sono preparati in quantità relativamente grandi, ma con criteri meno rigorosi rispetto a quelli utilizzati per preparare i materiali di riferimento certificati. I valori sono assegnati da laboratori esperti o attraverso confronti interlaboratorio, e il loro costo è di gran lunga inferiore a quello dei materiali di riferimento certificati. L'uso appropriato per i materiali di riferimento non certificati (RMs) sono i controlli di qualità per la verifica routinaria delle prestazioni analitiche (ILAC, 2005).

La filiera dei controlli di qualità nel campo delle procedure analitiche per la misura del mercurio (e non solo) generalmente utilizza i CRMs per stabilire e verificare le concentrazioni di Hg presenti nei RMs prodotti in laboratorio. Gli RMs possono essere così utilizzati per controlli di qualità di routine sulle procedure adottate da ciascun laboratorio in relazione a specifiche matrici e per tarare la strumentazione (ISO 16772:2004).

L'appropriata selezione di un CRM segue due fondamentali criteri: l'analita deve essere presente in concentrazioni paragonabili a quelle rilevate e la composizione della matrice deve essere simile a quella del campione (Kratka & Bulska, 2005).

Nel caso dell'analisi di suoli e sedimenti contaminati da mercurio, esiste un'intrinseca difficoltà nell'approntare i materiali di riferimento, sia certificati sia non certificati, dovuta alla scarsa conoscenza e prevedibilità dei meccanismi di interazione tra le specie del mercurio ed il terreno. Per quanto riguarda il suolo, i pochi CRMs esistenti hanno concentrazioni variabili tra i $20 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e i $6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, con incertezze comprese tra l'8% e il 31%. Per quanto riguarda invece i sedimenti, la situazione è leggermente migliore ed esistono CRMs sia per il mercurio totale sia per il metilmercurio, ma sono per la maggior parte sedimenti di origine marina. Chiaramente, gli attuali CRMs disponibili non sono sufficienti a soddisfare le richieste per gli studi sul mercurio e per il monitoraggio di aree contaminate dove le concentrazioni di mercurio presenti sono particolarmente elevate (anche nell'ordine delle centinaia di $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Kocman et al., 2006).

A titolo di esempio, alcuni materiali di riferimento certificati sono IAEA 356, IAEA 405, NIST 2710, NIST 2704, BCR 320, come detto riferiti esclusivamente a mercurio totale e metilmercurio (Issaro et al., 2009).

5.1.1 Esempio di preparazione di un materiale di riferimento per misure su campioni di suoli contaminati (Kocman et al., 2006)

Viene di seguito illustrata, a titolo di esempio, una procedura di preparazione e caratterizzazione di un materiale di riferimento promossa dall'IAEA (International Atomic Energy Agency) e condotta nell'ambito di un progetto coordinato di ricerca con la partecipazione di sei laboratori di sei nazioni diverse. La collaborazione tra i laboratori, ciascuno con le proprie tecniche di analisi, permette un confronto dei risultati e un controllo delle performance offerte dalle varie tecniche. Tutti i laboratori si sono occupati di misurare il mercurio totale (Tot-Hg), mentre tre di questi hanno fornito anche la misura del metilmercurio (MeHg) e due hanno utilizzato la tecnica dell'estrazione sequenziale per l'analisi di speciazione. Oltre alle specifiche nozioni sulla preparazione di un CRM, l'analisi delle procedure offre anche una panoramica sulle tecniche adottabili per l'analisi della speciazione del mercurio.

I campioni di suolo analizzati hanno tutti la stessa provenienza, ovvero il sito di Idrijca in Slovenia, contaminato da mercurio a causa della presenza di una vecchia miniera di mercurio ormai chiusa. I campioni sono stati prelevati nei pressi del fiume Idrijca, alcuni chilometri a valle della miniera, in modo tale da avere un campione rappresentativo di un'area dove il trasporto del mercurio e la sua deposizione sono governate dall'idrologia fluviale, una delle modalità tipiche di contaminazione dell'ambiente da parte del mercurio. Il sito di campionamento è stato scelto anche perché è stato soggetto a regolare monitoraggio sin dal 1995 e perché presenta elevatissime concentrazioni di mercurio nel suolo: tra i 40 e i 50 mg·kg⁻¹ di Tot-Hg e tra i 3 e i 5 ng·g⁻¹ di MeHg.

I laboratori hanno compiuto le analisi su campioni di terreno già preparati ed omogeneizzati in precedenza, in modo tale da avere campioni il più possibile uniformi. È da sottolineare come sia impossibile preparare campioni completamente omogenei da suoli minerari per la presenza di minerali sottoforma di piccole pepite. Il materiale rimane dunque relativamente eterogeneo, contribuendo a introdurre un altro fattore di incertezza nelle procedure di misura.

Per la determinazione di HgTot, la procedura più usata tra i sei laboratori è stata la digestione acida (usando H₂SO₄ o HNO₃) del campione seguita dalla tecnica a vapori freddi con misura della concentrazione tramite spettrometro ad assorbimento atomico (CV-AAS) o a fluorescenza atomica (CV-AFS). Un laboratorio ha compiuto le misurazioni anche servendosi della tecnica di decomposizione termica, mentre un altro adottando la tecnica "non-destructive *k₀*-instrumental neutron activation analysis" (*k₀*-INAA), basata sull'esposizione dei campioni a una sorgente di neutroni termici in modo da suscitare una

radioattività indotta, la cui misurazione permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative sugli elementi desiderati.

I valori ottenuti nelle misure sui campioni sono risultati alquanto discordi. Per quanto riguarda HgTot, i valori più bassi sono stati rilevati con la tecnica della digestione acida seguita da CV-AAS; la ragione di questo è da attribuire o a perdite di mercurio per volatilizzazione, oppure all'incompletezza delle reazioni di estrazione dovuta all'uso di acidi (H_2SO_4/HNO_3) troppo deboli per rompere le molecole di cinabro. Di contro infatti, i valori finali più elevati si ottengono utilizzando per la digestione acida HF, un acido molto forte, a indicare la completa estrazione del mercurio. Ottimi risultati si ottengono anche con la k_0 -INAA.

Nel caso del metilmercurio invece, i metodi usati dai laboratori erano praticamente gli stessi ma i risultati hanno differito comunque tra di loro. Il metodo prevede la lisciviazione acida del campione, l'estrazione con solvente organico, la derivatizzazione mediante etilazione e il rilevamento con gas cromatografia, pirolisi e processo CV-AFS. La derivatizzazione è un processo attraverso il quale diverse reazioni (ad esempio metilazione, acetilazione, etilazione) vengono sfruttate in modo da aumentare la volatilità dei composti che si vogliono analizzare mediante gas cromatografia. Le differenze sono probabilmente dovute ad errori intrinseci nel tipo di procedura utilizzata. Ci si avvale infatti di tecniche non robuste, in cui il dosaggio influenza la procedura di estrazione: ciò significa che il protocollo prevede un certo dosaggio in un funzione di un campione standard, ma con campioni simili per quantità e caratteristiche ma non esattamente uguali si ottengono risultati molto diversi. La soluzione teorica a questo problema, in realtà molto dispendiosa, sarebbe quella di trovare di volta in volta per ciascun campione il dosaggio ottimale.

Due laboratori hanno applicato uno schema di estrazione sequenziale per l'analisi della speciazione del mercurio nel campione. La procedura di estrazione sequenziale è molto utilizzata nel campo delle analisi di inquinamento da mercurio, e può prevedere un numero variabile di steps. In questo caso è stata applicata la procedura di Bloom et al., ampiamente approfondita nel Capitolo 5.4.1.

La lettura dei risultati dell'estrazione sequenziale sulla presenza nel campione delle varie specie di mercurio combacia con quella che possiamo aspettarci normalmente da terreni contaminati a valle di una miniera di mercurio, e mostra che il cinabro e il mercurio elementare sono le frazioni con le concentrazioni più elevate, mentre le altre sono presenti in tracce. La somma di tutte le frazioni, da cui si ottiene HgTot, si avvicina ai valori determinati con le tecniche dirette viste in precedenza (si ottengono recuperi compresi tra l'80% e il 105%). Le differenze potrebbero essere dovute sia a piccole perdite

durante l'estrazione (contributo massimo del 5%) sia a mercurio non estraibile che rimane legato alla matrice.

Il confronto dei risultati dei due laboratori che utilizzano la stessa procedura di estrazione sequenziale mostra che esistono sostanziali differenze. Gli stessi ricercatori ammettono però che tali differenze sono difficilmente interpretabili e suggeriscono la necessità di effettuare nuove ricerche per confermare l'opportunità di utilizzare la tecnica dell'estrazione sequenziale nello studio dei suoli contaminati, magari avviando un circuito interlaboratorio appositamente dedicato a questa tematica.

In conclusione, lo studio afferma che solo i materiali di riferimento per HgTot e MeHg sono risultati affidabili e sono stati preparati con successo, benché ponendo attenzioni particolari nelle problematiche illustrate, mentre lo stesso non si può dire sui materiali di riferimento per l'analisi delle specie di mercurio, in cui l'interpretazione dei risultati rimane ambigua.

5.2 METODI ANALITICI PER LA MISURA DEL MERCURIO TOTALE (Tot-Hg)

Per la determinazione del mercurio è possibile utilizzare diversi reagenti, perlopiù soluzioni composte da acidi forti. A livello internazionale esiste una vastissima esperienza in questo campo, e, al contrario dell'analisi di speciazione, ci sono numerosi metodi ufficiali validati. Tuttavia, permangono delle incertezze riguardo la scelta della miglior miscela di reagenti in relazione alle caratteristiche della matrice. Per questo motivo, la scelta dei reagenti appropriati e la definizione delle loro proporzioni e concentrazioni deve essere verificata direttamente sui campioni specifici del sito contaminato, tramite test di recupero. Condizione necessaria perché una procedura sia soddisfacente è che dai test di recupero si ottenga una percentuale non più bassa del 95% rispetto alle quantità di partenza dei materiali di riferimento (Issaro et al., 2009).

Nella determinazione del mercurio nei suoli o nei sedimenti, le procedure sono molto simili tra loro tranne che per le diverse miscele e le diverse proporzioni di reagenti di cui servirsi. Si ha una prima fase di mineralizzazione con reagenti acidi e una seconda di riduzione dei composti ad Hg^0 e rilevazione della concentrazione con tecniche spettrometriche.

Nella maggioranza dei casi, le procedure definite utilizzano come reagente acido nitrico (HNO_3) da solo oppure combinato con acido solforico (H_2SO_4) o acido cloridrico (HCl).

L'uso di acidi minerali concentrati permette di ottenere la mineralizzazione del campione (ossia la distruzione della parte organica della matrice) e la successiva dissoluzione dei composti di interesse, in forma ionica Hg(II).

Alcuni metodi prevedono l'utilizzo nella miscela acida anche di acido fluoridrico (HF), che provoca la disgregazione completa della matrice e quindi un miglior rendimento di dissoluzione. Se è previsto l'utilizzo di acido fluoridrico, al processo di mineralizzazione è necessario far seguire una fase di contatto con H₃BO₃ in soluzione, per evitare il danneggiamento delle apparecchiature causato dall'eccesso di HF (Issaro et al., 2009).

Per coadiuvare la mineralizzazione, il campione viene sottoposto a digestione a caldo, generalmente in un forno a microonde, per un tempo prestabilito. Al termine di questa fase, il surnatante, composto da acidi e mercurio, viene separato dai residui matriciali. È a questo punto che termina la fase di separazione ed estrazione e comincia quella di rilevazione vera e propria della concentrazione di mercurio.

5.2.1 Le principali tecniche di rilevazione della concentrazione di mercurio

Le tecniche analitiche disponibili per misurare le concentrazioni di mercurio sono quelle progettate per lo studio dei metalli presenti in traccia in ambiente. Le tecniche specifiche di rilevazione del mercurio più in voga sono sensibili alla concentrazione di mercurio in stato elementare Hg⁰. Il surnatante estratto dopo la fase di mineralizzazione va quindi trattato con soluzioni dalle alte capacità riduttive, in modo tale che il mercurio in forma Hg(II) si trasformi in mercurio elementare volatile.

Nelle applicazioni più comuni, il mercurio è ridotto allo stato elementare da una soluzione di cloruro di stagno SnCl₂. In questo modo esso volatilizza in un sistema chiuso. Tale procedura è nota col nome "tecnica dei vapori freddi". In tale fase di riduzione, può essere utilizzata anche una soluzione di boroidruro di sodio NaBH₄, ma, essendo questo un composto più reattivo nei confronti di molti elementi presenti abitualmente in campioni di suolo, può in alcune circostanze causare problemi nella misurazione (ISO 16772:2004).

Il mercurio, una volta ridotto allo stato elementare, viene fatto strappare dalla soluzione in un flusso di gas inerte. Il vapore di mercurio passa quindi attraverso una cella di rilevazione spettrometrica che restituisce il valore finale di concentrazione di mercurio totale. Esistono varie tecniche di analisi spettrometrica, e le più comuni sono:

- Spettrometria di assorbimento atomico con vapori freddi (CV-AAS);
- Spettrometria di fluorescenza atomica con vapori freddi (CV-AFS);
- Spettrometria di emissione atomica con plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES) con sistema a idruri;
- Plasma induttivamente accoppiato con rilevatore a spettrometria di massa (ICP-MS).

Per la misura delle concentrazioni di mercurio in campioni di suoli o sedimenti, esistono anche i rilevatori diretti del mercurio, che, oltre agli usi di laboratorio, hanno favorevolissime applicazioni per l'analisi *in situ*. Il funzionamento è basato sulla decomposizione termica del campione secondo un ciclo di riscaldamento predeterminato, formazione di amalgama tramite cattura del mercurio su trappola selettiva in oro e successiva misura con spettroscopio ad assorbimento atomico. L'utilizzo di questo tipo di macchinario è previsto nei metodi ufficiali proposti dall'EPA (EPA Method 7473) e dall'ASTM (ASTM D-6722-01) per l'analisi del mercurio totale in campioni solidi. Esso può essere anche tuttavia utilizzato per lo studio della speciazione del mercurio, se associato ad appropriati metodi di estrazione e separazione delle specie (Kingston et al., 2002).

Eventualmente, è possibile accoppiare alle tecniche spettrometriche di rilevazione ulteriori tecniche cromatografiche (gascromatografia GC o cromatografia liquida ad alte prestazioni HPLC) per una migliore separazione delle varie specie. Alcune tecniche analitiche impiegabili per l'analisi del mercurio e delle sue specie sono ad esempio GC-ICP-MS, HLCP-ICP-MS e GC-AFS.

Tra le tecniche citate, le più sensibili sono sicuramente l'ICP-MS e la CV-AFS. La ICP-MS consente, quando associata a tecniche cromatografiche, di compiere l'analisi di speciazione. Tuttavia, allo stato attuale sono tecniche poco diffuse, soprattutto per i costi delle apparecchiature necessarie.

Le tecniche per la misurazione del mercurio più diffuse rimangono dunque la CV-AFS e l'ICP-AES, in particolare se l'obiettivo della misura è il solo mercurio totale. Per siti contaminati, inoltre, i campioni contengono già in partenza elevate concentrazioni di mercurio, per cui sarebbe inutilmente dispendioso usare tecniche eccessivamente sensibili.

Lo stesso discorso vale per le tecniche cromatografiche, molto sensibili ma anche molto costose. Il loro utilizzo nel campo dello studio del mercurio è giustificato nell'analisi di speciazione su campioni con basse concentrazioni di inquinante, ma non per campioni

provenienti da siti contaminati, dove, date le alte concentrazioni, tale analisi è efficacemente compiuta dalle procedure di estrazione sequenziale (Vereda Alonso et al., 2008) di cui si tratterà nel Capitolo 5.4.

5.2.2 *Panoramica dei metodi standardizzati per la misura del mercurio totale in suoli e sedimenti*

Nel presente capitolo vengono descritti tre metodi standard che costituiscono un riferimento a livello internazionale per la misura del mercurio totale in suoli e sedimenti. I metodi sono stati standardizzati e certificati dalle seguenti organizzazioni:

- ISO (Organizzazione internazionale per la normazione), è la più importante organizzazione a livello mondiale per la definizione di norme tecniche. In Italia le norme ISO vengono recepite, armonizzate e diffuse dall'UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione), il membro che partecipa in rappresentanza dell'Italia all'attività normativa dell'ISO.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency), il principale ente per la protezione ambientale negli Stati Uniti.
- ASTM International (American Section of the International association for Testing Materials), un organismo di normalizzazione statunitense che si occupa di definire materiali e metodi di prova in molti settori industriali, con un quasi monopolio nell'industria petrolifera e petrolchimica. ASTM è tra i maggiori contributori tecnici dell'ISO.

1) *International standard ISO 16772 2004(E): determinazione del mercurio in estratti del suolo con aqua regia mediante CV-AAS o CV-AFS*

Il metodo ISO per la determinazione del mercurio totale in campioni di suolo o sedimento si basa sulla digestione acida, mediante una soluzione estraente composta da aqua regia (soluzione di HCl/HNO₃/H₂O), e sulla successiva rilevazione del mercurio in soluzione con tecnica CV-AAS o CV-AFS. La tecnica analitica CV-AFS ha una sensibilità maggiore rispetto alla CV-AAS (rispettivamente 0,1 pg e 0,02 ng di mercurio).

L'estrazione avviene su 3 g di campione secco con tempi di contatto col reagente estraente di 16 h a temperatura ambiente e 2 h in ebollizione per riscaldamento a

convezione. Allo stesso modo si prepara la prova in bianco usando sabbia decontaminata al posto del campione di suolo.

Prima di effettuare la misurazione, bisogna compiere il test di calibrazione per le prove con CV-AAS e CV-AFS, utilizzando sei soluzioni diverse di calibrazione con concentrazioni di mercurio elementare note, preparate in laboratorio. La prima prova è in bianco per tarare lo zero dello strumento, mentre le altre cinque si effettuano con soluzioni a concentrazione crescente di mercurio (da 2 a 16 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). La prova in bianco serve anche per controllare che i vari solventi, reagenti e materiali (ad esempio la vetreria) coinvolti nell'analisi non interferiscano con la misura. La calibrazione segue passo per passo la procedura di mineralizzazione definita, solamente che i materiali di riferimento contengono concentrazioni di mercurio note. La misura effettuata dallo strumento spettrometrico sui materiali di riferimento è funzionale alla costruzione di una curva di calibrazione che correla l'assorbanza e la concentrazione di mercurio. Registrando di volta in volta le misurazioni dello spettrometro, si compie la taratura dello strumento, che poi è pronto per eseguire i rilevamenti sui campioni.

2) US-EPA Method 7471B: mercurio in rifiuti solidi o semisolidi (tecnica dei vapori freddi) (Revisione 2, 2007)

Il metodo consiste nell'applicazione di una procedura di CV-AAS per misurare il mercurio totale in suoli, sedimenti e fanghi, con fase di mineralizzazione del campione tramite digestione acida. Il limite di rilevamento strumentale per questa tecnica è 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Un campione omogeneizzato di 0,5-0,6 g viene inizialmente posto in contatto con 5 ml di acqua deionizzata e 5 ml di acqua regia (costituita da HCl e HNO₃ in rapporto volumetrico 3:1) a temperatura di 95°C per due minuti. Dopo raffreddamento, si aggiungono 50 ml di acqua deionizzata e 15 ml di soluzione al 5% (m/v) di permanganato di potassio KMnO₄. L'uso di KMnO₄ è teso all'eliminazione di possibili interferenze con solfuri e cloruri. In particolare, è richiesta l'eliminazione completa dei cloruri, poiché il cloro verrebbe altrimenti liberato durante la CV-AAS, ed avendo una radiazione di assorbimento molto vicina a quella del mercurio (254 nm rispetto a 253,7 nm), genererebbe imprecisioni nella misura. La concentrazione limite accettabile di solfuri nel campione è invece di 20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Oltre a cloruri e solfuri, altre interferenze nella misura possono essere causate dalla presenza nel campione di alte concentrazioni di rame (superiori a 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) o di alcune sostanze organiche volatili.

L'aggiunta di soluzione di permanganato conferisce una colorazione porpora, che deve permanere per 15 minuti (nel caso si procede all'ulteriore aggiunta di soluzione di KMnO₄). Dopo miscelazione e successivo riscaldamento per 30 minuti a 95 °C, bisogna

attendere che la soluzione si raffreddi nuovamente e quindi aggiungere 6 ml di solfato di idrossilammina $(\text{HNOH}_3)_2\text{SO}_4$, necessario a rimuovere l'eccesso di permanganato.

Il metodo EPA definisce anche una procedura di digestione alternativa, che prevede l'uso di una soluzione acida di H_2SO_4 e HNO_3 come agente estraente al posto dell'aqua regia. Un'aliquota di 0,5-0,6 g di campione va trattata con 5 ml di H_2SO_4 concentrato e 2 ml di HNO_3 concentrato. Dopo l'aggiunta di 5 ml di KMnO_4 saturo, il campione è quindi posto in un recipiente a pressione e mantenuto a 121 °C di temperatura per 15 minuti. Al termine di questa fase, il campione viene raffreddato e diluito con 100 ml di acqua deionizzata; successivamente, ad esso si aggiungono 6 ml di solfato di idrossilammina per eliminare l'eccesso di permanganato.

Terminata la fase di mineralizzazione, sia essa realizzata col primo set di reagenti o col secondo, la procedura prosegue con la fase di rilevazione tramite l'utilizzo di tecnica CV-AAS. Prima di essere pronto per le misure sui campioni, lo strumento necessita di essere calibrato tramite la preparazione in laboratorio di materiali di riferimento a concentrazione nota di mercurio.

3) US-EPA Method 7473: mercurio in solidi e soluzioni per decomposizione termica, amalgama e spettrometria di assorbimento atomico (Revisione D, 2007)

Il metodo è dedicato alla determinazione delle concentrazioni di mercurio totale in campioni solidi e acquosi e in soluzione, ed è applicabile sia in laboratorio sia *in situ*. L'integrazione della tecnica della decomposizione termica nella preparazione del campione per il rilevamento spettrometrico permette di ridurre notevolmente i tempi della misura, che si aggirano sui 5 minuti circa. La misura del mercurio totale in suoli, sedimenti, rifiuti solidi e liquidi e acqua di falda può essere effettuata senza pretrattamenti chimici obbligatori del campione, eliminando qualsiasi interferenza derivante dalla matrice.

Il riscaldamento controllato in una fornace di decomposizione per ossidazione è applicato per liberare mercurio dai campioni. Il campione secco viene termicamente e chimicamente decomposto durante la sua permanenza nel macchinario. I prodotti di decomposizione sono trasportati da un flusso di ossigeno in una sezione catalitica della fornace, dove si ha il completamento dell'ossidazione e la cattura di prodotti indesiderati quali alogeni e ossidi di azoto e di zolfo. I rimanenti prodotti di decomposizione sono condotti a contatto con una trappola in oro selettiva per il mercurio, con formazione di amalgama. Successivamente, dopo che il flusso di ossigeno ha rimosso ogni prodotto gassoso rimanente, la trappola è rapidamente riscaldata, provocando il rilascio di vapori di mercurio. Un nuovo flusso di ossigeno trasporta il mercurio verso la cella di

misurazione dello spettrometro ad assorbimento atomico, dove si rileva la concentrazione dell'inquinante.

La capacità massima del macchinario è di 0,5 g di campione solido. Il metodo è contraddistinto da un intervallo di lavoro molto ampio, compreso tra 0,05-600 ng, mentre il limite di rilevamento è di 0,01 ng. Questo fa sì che il metodo abbia eccellenti caratteristiche di applicabilità indipendentemente dalle concentrazioni al suolo.

Al contrario del metodo US-EPA 7471 indagato nel precedente paragrafo, in questo caso solfuri, cloruri e composti organici volatili non interferiscono con la misura del mercurio, a causa della selettività della separazione del mercurio dal flusso gassoso complessivo. Un'interferenza alla misura può tuttavia essere determinata dall'effetto memoria di precedenti operazioni, in particolare quando si passa dall'analisi di un campione con alte concentrazioni di mercurio ad un altro con basse concentrazioni. In questo caso, una parte dei vapori di mercurio possono permanere in varie parti del rilevatore, causando sovrastime nei risultati. Per minimizzare l'effetto memoria, bisogna analizzare gruppi di campioni con simili concentrazioni presunte, iniziando ovviamente dai gruppi con basse concentrazioni.

La taratura dello strumento è simile a quello descritto nel precedente capitolo, con l'utilizzo di campioni acquosi standard preparati con concentrazioni di mercurio note crescenti. In alternativa, la calibrazione dello strumento può anche essere realizzata direttamente tramite l'uso di materiali di riferimento solidi certificati (NIST 2709 per i suoli, NIST 8406 per i sedimenti) (PerkinElmer Inc., 2009).

4) ASTM D-6722-01: Standard test method per la misura del mercurio totale nel carbone e nei residui di combustione tramite analisi per combustione diretta (riapprovato nel 2007)

Il metodo standardizzato dall'ASTM International per la misura del mercurio totale in campioni solidi è lo stesso definito dall'US-EPA. In questo caso, però, il metodo è specificatamente riferito all'analisi su carbone e suoi residui, probabilmente in ragione del fatto che uno dei principali campi di applicazione dell'ASTM è proprio l'industria dei combustibili fossili.

5.2.3 Confronto tra i metodi standardizzati per TotHg

Da un confronto interlaboratorio del 2008 sulle procedure analitiche per la misura del mercurio totale che ha coinvolto 25 laboratori, è risultato che la tecnica della decomposizione termica associata a spettrometria ad assorbimento atomico (EPA 7473, ASTM D-6722) è quella che offre più garanzie per campioni di suoli e sedimenti. Anche la separazione mediante mineralizzazione offre ottimi rendimenti, tuttavia leggermente minori, probabilmente per le potenziali interferenze viste per il metodo EPA 7471B. Il confronto tra laboratori che praticano il pretrattamento di mineralizzazione rispetto ai laboratori che non pretrattano il campione porta all'osservazione di una maggiore variabilità dei risultati dei primi, che potrebbe essere indice di maggiori imprecisioni nelle misure, anche se comunque i valori rimangono entro i limiti di accettabilità (Pereira et al., 2008).

Tra i laboratori interessati, alcuni non rispettano i limiti di accettabilità dei risultati. In funzione del tipo di matrice, le performance dei laboratori sono state le seguenti:

- 0% di risultati insoddisfacenti per sedimenti contaminati;
- 6% di risultati insoddisfacenti per sedimenti incontaminati;
- 11% di risultati insoddisfacenti per suolo contaminati;
- 17% di risultati insoddisfacenti per suoli incontaminati.

I risultati mostrano quindi che nell'analisi dei sedimenti le procedure sono molto più affidabili rispetto ai suoli, mentre le alte concentrazioni di inquinante in siti contaminati favoriscono l'attendibilità e il successo delle prove. In particolare, il laboratorio che nell'analisi si avvaleva di mineralizzazione con acqua regia e successiva CV-AAS ha mostrato buoni risultati per suoli e sedimenti contaminati e pessimi nei casi incontaminati (Pereira et al., 2008).

L'unica ulteriore tecnica spettrometrica di cui alcuni laboratori si sono avvalsi è l'ICP-MS, associata a un pretrattamento con mineralizzazione; essa però ha dato risultati di gran lunga peggiori rispetto alla CV-AAS, in particolare nell'analisi dei suoli. Una possibile spiegazione è che l'ICP-MS è soggetta a interferenza dovuta all'uso di acido nitrico nella fase di mineralizzazione. L'uso di questa tecnica non appare quindi giustificato nell'analisi di siti contaminati, e non a caso i metodi standardizzati si basano tutti su tecnica CV-AAS, non solo per i rendimenti, ma anche per la sua velocità, semplicità, bassi costi operativi e ridotte interferenze rispetto ad altre tecniche spettrometriche (Krata & Bulska, 2005).

5.3 METODI ANALITICI PER LA MISURA DI SINGOLE SPECIE DEL MERCURIO

5.3.1 Metilmercurio (MeHg)

Il metilmercurio è una sostanza dotata di elevata mobilità in ambiente e facilmente assimilabile dagli organismi biologici. Esistono molti metodi analitici per la determinazione del MeHg, la maggior parte dei quali è basata, nel primo passaggio, sull'estrazione acida (con l'utilizzo di varie soluzioni estraenti come ad esempio HCl, H₂SO₄/KBr/CuSO₄, HNO₃, etc.) o alcalina (KOH/metanolo o NaOH/cisteina) combinata all'estrazione con solvente (ad esempio benzene, che però pone problemi di sicurezza, oppure CH₂Cl₂ o toluene). La digestione acida o alcalina mobilizza i composti del mercurio, e il successivo utilizzo di solventi organici consente la completa estrazione del mercurio organico (Issaro et al., 2009).

Uno stadio di centrifugazione permette di separare la fase acquosa dalla fase organica, dove si trova il metilmercurio in forma ionica. Successivamente, il solvente organico viene fatto volatilizzare. Infine, la soluzione residua viene trattata adottando un processo che comprende etilazione (o metilazione, processi che, data la volatilità dei prodotti risultanti, permettono di isolare il metilmercurio), trasporto e cattura tramite Carbotrap, separazione tramite gascromatografia e rilevamento con tecnica CVAFS, o più in generale con altre tecniche spettrometriche a seconda della sensibilità della misura richiesta.

La misura del metilmercurio è una procedura standardizzata e validata, e per essa sono disponibili materiali di riferimento certificati. Il sistema viene calibrato tramite etilazione di masse note di MeHg (5-200 pg) contenute in soluzioni standard con concentrazione 10 µg·l⁻¹. Usando la tecnica CVAFS, il limite di rilevamento del sistema è 0,1 pg di inquinante (Bloom et al., 2003).

È possibile anche estrarre il metilmercurio tramite solubilizzazione del mercurio dalla matrice per distillazione. In questo caso è richiesto l'uso di una miscela formata da KCl/H₂SO₄/Cu(NO₃)₂ per generare MeHgCl_(aq), prima della distillazione tramite flusso di aria o azoto. La presenza di Cu(NO₃)₂ è necessaria per isolare il metilmercurio da sostanze leganti contenenti zolfo e ottenere buoni recuperi di MeHg.

Esistono anche altre tecniche per la singola estrazione del metilmercurio, ma è stato dimostrato che la migliore è quella che come estraente usa una soluzione di H₂SO₄/KBr/CuSO₄, poiché negli altri metodi si è sempre registrata la presenza di processi di metilazione indesiderati durante le misurazioni, a causare errori nei risultati (Hintelmann, 1999).

Recentemente, è stata introdotta una nuova tecnica per la determinazione di metilmercurio nei sedimenti, chiamata solid-phase microextraction (SPME). Tale metodo permette recuperi superiori al 97% di mercurio dal campione di partenza, molto più alti rispetto a ciò che avviene nelle tecniche viste poc'anzi; inoltre, aggiungendo al processo di rilevamento una gascromatografia (GC) è anche possibile misurare la presenza di mercurio inorganico (Mishra et al., 2005).

5.3.2 Etilmercurio (EtHg)

Benché la comunità scientifica focalizzi le ricerche sull'analisi del metilmercurio, anche l'etilmercurio è un composto organico del mercurio rintracciabile in ambiente. La presenza di etilmercurio è molto limitata e quindi il livello di ricerca raggiunto in questo campo è abbastanza scarso, tuttavia lo studio di questa sostanza è comunque fondamentale per capire a fondo il ciclo biogeochimico del mercurio.

In modo analogo al MeHg, per l'estrazione di EtHg si usa come reagente la soluzione composta da $\text{CuSO}_4/\text{KBr}/\text{CH}_2\text{Cl}$, dopodiché l'aggiunta del reagente di Grignard (miscela di $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClMg}$ e $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$) converte gli ioni di EtHg estratti in etilbutilmercurio, rendendo possibile il rilevamento di EtHg tramite gascromatografia (Issato et al., 2009).

5.3.3 Mercurio elementare (Hg^0)

La concentrazione di mercurio elementare, sostanza estremamente volatile, viene di norma calcolata come la differenza di concentrazione di mercurio totale prima e dopo che il campione sia stato sottoposto a riscaldamento, con controllo di temperatura e tempo di riscaldamento. Un riscaldamento del campione per 16 ore a 83 °C di temperatura sotto ventilazione è sufficiente per far volatilizzare tutto il mercurio elementare (Windmoller et al, 1996). I reagenti da utilizzare per la buona riuscita della prova sono quindi solamente quelli afferenti la misura di HgTot.

Questa determinazione indiretta può talvolta portare a risultati molto incerti, in particolare dove sia dimostrata la presenza di altre forme volatili del mercurio, come ad esempio Hg_2Cl_2 o HgCl_2 . Il problema sarebbe ancora gestibile se riguardasse solo queste forme del mercurio comunque abbastanza rare da trovarsi in ambiente, ma è stato dimostrato che anche il mercurio legato alla materia organica possiede una certa volatilità. Il rischio di utilizzare queste tecniche di riscaldamento è quindi la sovrastima della concentrazione di mercurio elementare nei campioni, un errore che a seconda della composizione del terreno può assumere anche molta rilevanza (Issaro et al., 2009).

Il mercurio elementare può essere in alternativa misurato in un processo di estrazione sequenziale utilizzando come reagente acido nitrico; anche questo procedimento si presta però ad ambiguità e necessità sempre di interpretazioni dei risultati a seconda della tipologia di terreno e di inquinamento (Bloom et al., 2003).

5.3.4 Mercurio legato a composti organici (org-Hg)

La frazione del mercurio legato organicamente nel suolo e nei sedimenti è quella che possiede il maggior potenziale di trasformazione in forme del mercurio bioassimilabili. Allo scopo di estrarre org-Hg, è possibile usare reagenti ossidanti o altri tipi di reagenti noti per la capacità di estrarre sostanze umiche, come ad esempio NaOH o $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; in particolare, quest'ultimo è consigliato e ampiamente adottato nel campo della ricerca geochimica (Issaro et al., 2009).

Un metodo molto efficace consiste nell'utilizzare una soluzione contenente 0,1 M di $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e 0,1 M di NaOH (pH 13) che separi il mercurio legato sia ad acidi fulvici sia ad acidi umici; parallelamente, una soluzione contenente 0,1 M di H_2SO_4 viene usata per estrarre solamente il mercurio legato ad acidi fulvici. La differenza tra le due quantità dà come risultato la concentrazione di mercurio legato ad acidi umici (Kot et al., 2001).

Un tipico reagente ossidante da poter utilizzare per l'estrazione di org-Hg è l'acqua ossigenata H_2O_2 , che è in grado di lisciviare la frazione di materia organica rompendo i legami con gli ioni di mercurio. Recenti studi hanno però dimostrato che l'acqua ossigenata non completa la totale separazione tra materia organica e mercurio, poiché alcuni legami chimici sono refrattari; in particolare, il mercurio legato a composti contenenti zolfo è solo parzialmente separato dalla matrice (Bloom et al., 2003).

È importante notare che l'estrazione della frazione di mercurio legata alla sostanza organica dipende non solo dalle forme di mercurio presenti, ma anche dalla composizione del terreno; ad esempio, in suoli o sedimenti argillosi oppure ricchi di ossidi di ferro il mercurio instaura dei legami molto forti. A seconda delle caratteristiche del terreno in esame quindi, si avranno diverse concentrazioni di reagente da utilizzare perché l'estrazione del mercurio dia risultati soddisfacenti (Issaro et al., 2009).

5.3.5 Mercurio legato ad idrocarburi

In corrispondenza di aree industriali, spesso accade che la contaminazione di un sito sia multipla, e riguardi contemporaneamente l'inquinamento generato da un mix di sostanze tossiche che interagiscono tra loro. L'interazione tra mercurio e idrocarburi non causa di per sé la formazione di prodotti particolarmente nuovi o inaspettati rispetto a quelli visti

sino a questo punto della trattazione, poiché si tratta sempre di sostanze organiche. Tuttavia, la presenza di una maggior concentrazione di materia organica provoca l'aumento della reattività del mercurio e delle relative cinetiche di reazione, originando di conseguenza una crescita in percentuale della frazione organica dei composti del mercurio (Renneberg & Dudas, 2001).

Una tecnica che permette di stimare la concentrazione di mercurio legata a idrocarburi è il processo di estrazione Soxhlet, in cui il campione viene posto in contatto per 16 ore con un solvente organico (ad esempio diclorometano) che funge da reagente di estrazione; l'analisi si conclude con una fase di digestione acida mediante una soluzione di HNO_3 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, seguita da rilevamento con tecnica CV-AAS (Issaro et al., 2009).

5.3.6 Cinabro (HgS)

Il cinabro è una forma del mercurio dotata di scarsissima mobilità nell'ambiente, a causa della bassa solubilità del composto, ma è anche il composto del mercurio maggiormente rintracciabile nei suoli e sedimenti. Malgrado la sua ridotta reattività, in alcune condizioni ambientali anche il cinabro può scomporsi e rendersi mobile e biodisponibile, e l'analisi del suo comportamento diventa quindi necessaria nello studio del ciclo biogeochimico del mercurio. Nonostante nel suolo e nei sedimenti si instaurino generalmente deboli condizioni riducenti, la presenza di H_2S o HS^- può influire sulla stabilità del cinabro, rendendo il mercurio bioassimilabile in particolare dagli organismi vegetali (Bloom et al., 2003). Inoltre è stato dimostrato che, in presenza di elevate concentrazioni di cinabro e di particolari specie batteriche solfato-riducenti, il cinabro, teoricamente non solubile, può diventare solubile e formare composti acquosi con solfuri, nonché essere soggetto a reazioni di metilazione (Jay et al., 2000).

Per estrarre il cinabro e determinare la sua concentrazione in un campione di suolo o sedimento, si usa una soluzione satura di solfito di sodio (Na_2S), che provoca la formazione di polisolfiti di mercurio. Tale metodo si applica in genere dopo un'estrazione sequenziale degli altri composti del mercurio, quindi su un campione in cui teoricamente la frazione residua è costituita solamente da cinabro. La determinazione del cinabro avviene dunque su un campione in cui tutte le altre specie di mercurio (più mobili) sono già state solubilizzate e separate tramite l'uso di concentrazioni crescenti di soluzione acide concentrate (ad esempio di HNO_3). La soluzione acida di HNO_3 va usata con accortezza, poiché durante la fase di contatto si può avere la produzione di gas ossidanti che causano la precoce dissoluzione del cinabro. Per separare il cinabro dalle altre forme di mercurio, la metodologia correntemente applicata consiglia di eseguire estrazioni con 20 ml di soluzione di HNO_3 al 40% su 1 g di campione per un tempo di contatto di due ore.

Una volta operata la dissoluzione delle altre forme di mercurio, il residuo del campione viene messo in contatto con Na_2S (o HCl) per la determinazione diretta della concentrazione di cinabro. Eventualmente si può anche effettuare una determinazione indiretta, in cui si calcola la concentrazione di HgS come differenza tra la concentrazione di HgTot e la concentrazione di mercurio estratto con acido nitrico. È importante evidenziare che la presenza nel campione di alcuni composti, come ad esempio KI , KCl o FeCl_3 , possono disturbare il processo di lisciviazione con HNO_3 e alterare i risultati, poiché tali composti sono in grado di aumentare la solubilità del cinabro in HNO_3 (Issaro et al., 2009).

5.4 METODI ANALITICI PER LA MISURA DELLA SPECIAZIONE: L'ESTRAZIONE SEQUENZIALE

L'estrazione sequenziale è una metodologia analitica consolidata nello studio della speciazione dei metalli "classici" presenti in traccia nell'ambiente, come ad esempio il rame, il cobalto, il nichel, l'alluminio, il cadmio, lo zinco e tanti altri. L'obiettivo che negli ultimi anni la comunità scientifica internazionale si è proposta è quello di applicare tale metodologia anche nell'analisi della speciazione del mercurio, tuttavia ancora senza ottenere risultati pienamente soddisfacenti.

Al contrario degli altri metalli presenti in traccia infatti, che presentano proprietà biogeochimiche relativamente affini e che quindi necessitano di procedure analitiche simili, il mercurio possiede caratteristiche esclusive che portano a differenze radicali nei metodi di misura, in particolare nella scelta dei reagenti adatti. La principale caratteristica che differenzia il mercurio dagli altri metalli è la tipologia di legami che si instaurano nel comparto: le specie dei metalli formano preferibilmente legami forti con gruppi funzionali contenenti ossigeno, mentre il mercurio in genere instaura legami deboli soprattutto con materia organica e gruppi funzionali contenenti zolfo.

Un altro rilevante aspetto che rende difficoltosa l'estrazione sequenziale delle specie di mercurio è l'elevata capacità di ri-adsorbimento, in cui il mercurio rilasciato in un certo passaggio grazie all'utilizzo di uno specifico reagente può facilmente ritrovarsi nelle fasi successive dell'estrazione. A ciò si aggiunga la difficoltà vista anche in precedenza nel trovare reagenti particolarmente selettivi nei confronti di una specie di mercurio piuttosto che di un'altra, che provoca elevate imprecisioni nelle misure, spesso difficilmente interpretabili (Issaro et al., 2009).

Per questi motivi, la procedura standard di estrazione sequenziale per i metalli presenti in traccia non è applicabile al caso del mercurio, ed è necessario sviluppare nuove metodologie. Decine di istituti scientifici in tutto il mondo hanno promulgato a partire dagli anni '80 studi in tale settore di ricerca. Di seguito si offre una panoramica sui metodi di estrazione sequenziale più conosciuti.

5.4.1 Procedura di Bloom, Preus, Katon e Hiltner (2003)

La procedura di Bloom et al. è uno dei metodi più affermati nel campo dell'estrazione sequenziale delle specie del mercurio da campioni di suoli o sedimenti. Essa, attraverso una serie di estrazioni selettive, permette di stimare il frazionamento del mercurio inorganico nei campioni di terreno.

L'equipe di scienziati svolse numerose sperimentazioni sui più rilevanti composti puri del mercurio (HgSe , HgS , HgAu , HgSO_4 , HgO , Hg^0 , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , Hg in sostanza umica, CH_3Hg , $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{O}_4$), in genere dispersi in una matrice di caolinite, confrontando i risultati ottenuti in funzione sia dei solventi utilizzati, sia del tempo di estrazione, sia del rapporto solido/liquido. Attraverso queste considerazioni, si giunse a stabilire una procedura che consta di cinque fasi per la separazione dei vari composti del mercurio. Con questo rimane implicita una considerazione, ovvero che la procedura non consente di completare l'analisi di speciazione, ma piuttosto di compiere un frazionamento delle specie del mercurio in cinque classi comportamentali in funzione della solubilità in acido agente estraente (sei considerando la frazione residua). Ognuna delle classi sarà quindi formata da più specie di mercurio che hanno una simile capacità di mobilità nei suoli.

Le cinque classi di frazionamento, con relativi mezzi di lisciviazione previsti, sono le seguenti:

- F1: frazione solubile in acqua, prevede l'uso di acqua deionizzata.
- F2: frazione solubile negli acidi gastrici dello stomaco umano, prevede l'uso di una miscela acida a pH 2 composta da 0,01 M di HCl e 0,1 M di CH_3COOH .
- F3: frazione organo-chelata, prevede l'uso di una soluzione estraente formata da 1 M di KOH (85% KOH, 15% acqua).
- F4: frazione del mercurio elementare in forma metallica, usa come reagente una soluzione 12 M di HNO_3 .
- F5: frazione dei solfati di mercurio, in cui si usa come agente estraente l'acqua regia.

- F6: frazione residua, prevede l'uso di una miscela di acido fluoridrico, acido cloridrico e acido nitrico. In genere questo step non è previsto nella normale procedura poiché l'acqua regia riesce nella maggioranza dei casi ad estrarre ogni composto residuo del mercurio. Gli unici casi in cui tale step viene considerato sono quelli in cui nel campione si ha la presenza di composti metallici cristallini, come la bauxite o l'ematite.

La Tabella 5.1 riassume la suddivisione in classi effettuata, indicando anche le specie del mercurio estratte in ciascuna frazione.

| Step | Tipologia frazione Hg estratta | Specie Hg estratte | Reagenti |
|------|----------------------------------|--|------------------------------|
| F1 | Solubile in acqua | HgCl ₂ , HgSO ₄ | H ₂ O deionizzata |
| F2 | Solubile in acidi gastrici umani | HgO, HgSO ₄ | HCl/CH ₃ COOH |
| F3 | Organo-chelati | Hg in acidi umici, Hg ₂ Cl ₂ | 1 M KOH |
| F4 | Elementare | Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂ | 12 M HNO ₃ |
| F5 | Cinabro | HgS, m-HgS, HgSe, HgAu | Acqua regia |
| F6 | Residui | | HF/HCl/HNO ₃ |

Tabella 5.1 – Estrazione sequenziale prevista nella procedura di Bloom et al.

La somma delle frazioni F1 e F2, ovvero quelle a maggior solubilità, può essere ragionevolmente assunta come la frazione di mercurio inorganico bioaccessibile per gli organismi. La bioaccessibilità è un concetto diverso da quello di biodisponibilità: mentre quest'ultima esprime la concentrazione di mercurio effettivamente presente negli organismi ricettori, la biodisponibilità è legata alla potenzialità di alcune forme di mercurio di essere assimilata nel comparto biologico.

La biodisponibilità può essere valutata solo effettuando test su campioni organici, mentre per valutare la bioaccessibilità si possono usare test quali l'estrazione TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, un procedimento che determina la mobilità di analiti sia organici sia inorganici, certificato nell'EPA Test Method 1311) e l'estrazione simulata in

vitro dello stomaco umano. Il confronto dei risultati ottenuti con queste due tecniche e con l'estrazione sequenziale di F1 e F2 ha dimostrato sperimentalmente come essi siano paragonabili. Di conseguenza la somma di tali frazioni corrisponde con buona approssimazione alla frazione di mercurio inorganico bioaccessibile.

Per quanto riguarda le singole specie potenzialmente estraibili con la procedura di Bloom et al., bisogna porre in evidenza una considerazione sull'estrazione di Hg_2Cl_2 . L'inquinamento da Hg_2Cl_2 non è molto comune, anche se, dove è presente, esso è molto evidente e il composto è rintracciabile sempre in quantità rilevanti. In ogni caso, esso viene emesso solo da particolari processi di lavorazione manifatturieri o industriali localizzati, e quindi generalmente la frazione F3 restituisce solo la concentrazione di mercurio associato ad acidi umici, ovvero alla materia organica del suolo, mentre la frazione F4 restituisce solo la concentrazione di mercurio elementare in forma metallica.

La Figura 5.1 mostra i "fingerprints" di estrazione di 10 composti puri del mercurio, ovvero il comportamento di tali composti principali in condizioni ideali. I composti sono stati estratti da una matrice di caolinite polverizzata in cui erano dispersi, utilizzando la procedura di Bloom et al.. I composti erano stati dispersi nella matrice in concentrazioni variabili, e il grafico mostra la percentuale di mercurio totale estratto in ognuna delle cinque frazioni.

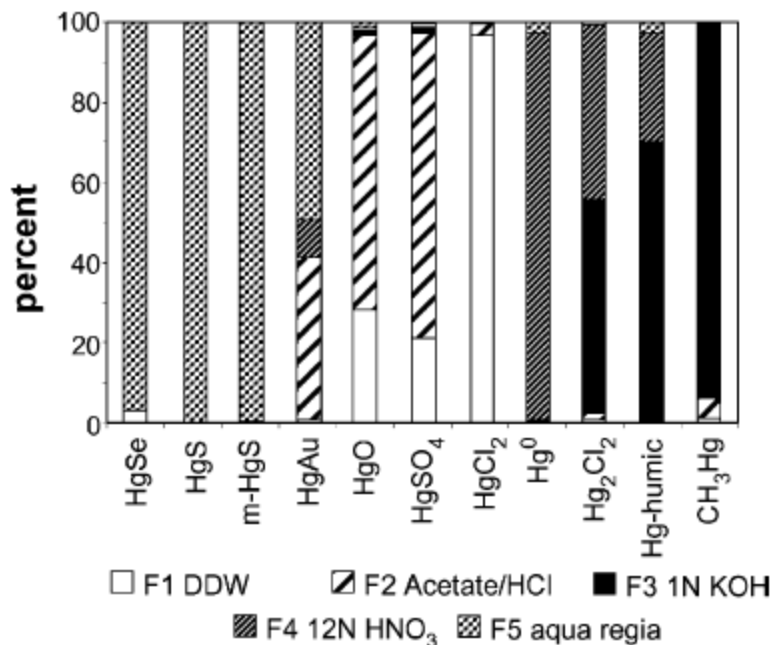


Figura 5.1 – Fingerprint di estrazione per 10 composti del mercurio (Bloom et al., 2003)

L'estrazione sequenziale vera e propria avviene con una procedura in cascata dei 5 passaggi sopracitati su campioni di 0,40 g di suolo secco, o l'equivalente massa di sedimenti umidi. Per ogni step della procedura, il contatto tra campione e soluzione estraente avviene in appositi contenitori sottoposti ad agitazione e successiva centrifugazione. I tempi di queste ultime due fasi sono variabili a seconda dello step della procedura in cui ci si trova, ma in genere i tempi di agitazione sono di circa 18 ore, mentre quelli di centrifugazione si aggirano intorno ai 30 minuti. I contenitori vengono quindi lasciati a riposo per un certo periodo di tempo, dopodiché si ha la rimozione della soluzione surnatante che verrà in seguito sottoposta ad analisi tramite le note tecniche disponibili (CV-AAS, CV-AFS, ICP-MS, etc.).

I tempi di contatto e le quantità di reagenti estraenti da utilizzare in rapporto al peso del campione sono stati scelti nella procedura di Bloom et al. in base a molteplici esperimenti, condotti su composti puri del mercurio, campioni naturali e materiali di riferimento certificati.

La durata ottimale della fase di estrazione è stata trovata confrontando per ogni step del processo le percentuali di composti del mercurio estratte al variare del tempo, e trovando un compromesso tra un buon rendimento di estrazione e un non eccessivo dilungarsi della procedura. Negli esperimenti, in cui si è operato con durate di 50 ore, si è registrata una rapida estrazione di composti del mercurio nelle prime ore, seguita da un rallentamento sempre più accentuato al passare del tempo. Dato che per la maggior

parte delle prove il 70-90% dei composti del mercurio veniva estratto tra la dodicesima e la ventiquattresima ora, la durata ottimale della fase di estrazione è stata fissata in 18 ± 4 ore.

Per cercare il rapporto solido/liquido ottimale (ovvero il rapporto tra la massa del campione su cui effettuare l'estrazione e il volume di reagente), sono invece state condotte serie di misurazioni a rapporti variabili per ciascuna frazione, valutando il rendimento di lisciviazione. Lo studio dimostra che il rapporto solido/liquido riveste particolare importanza laddove è necessario usare reagenti relativamente deboli per estrarre composti di bassa o moderata solubilità (è il caso di Hg_2Cl_2 , HgO , Hg^0): in questi casi è opportuno avere un rapporto basso per essere sicuri di separare efficacemente i composti di interesse. Nel caso invece di reagenti forti e composti con solubilità molto alta o molto bassa (ad esempio HgCl_2 o HgS), la quantità di mercurio estratta ha una minor dipendenza dal rapporto solido/liquido.

Per un buon rendimento di estrazione in tutte le categorie di composti definite, gli esperimenti condotti hanno portato a sancire un rapporto solido/liquido ideale di 1:100. Con tale rapporto, infatti, la quantità di mercurio estratto tende a stabilizzarsi per tutte le specie, indicando l'avvenuta estrazione di buona parte del mercurio nel campione. La procedura di Bloom et al. stabilisce quindi l'utilizzo di 400 mg di campione omogeneizzato con 40 ml di soluzione estraente.

La terza variabile che può influenzare il rendimento di estrazione, oltre al tempo e al rapporto solido/liquido, è la concentrazione di analita nel campione. Sono stati eseguite sperimentazioni utilizzando concentrazioni variabili di composti del mercurio a solubilità differente: HgCl_2 (molto solubile), Hg_2Cl_2 (moderatamente solubile) e HgS (scarsamente solubile). Nel complesso, è stato dimostrato che, al diminuire della concentrazione di mercurio totale, è più difficile attribuire senza ambiguità la frazione estratta di mercurio ad un certo passaggio della procedura ad una particolare specie. Indicativamente, è da ritenersi bassa una concentrazione di mercurio totale minore di $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

La causa di questa affermazione è da ricercarsi soprattutto nell'elevata reattività del mercurio nel suolo, un comportamento che, rapportato alla concentrazione di mercurio totale presente, diventa più accentuato quando essa decresce. In generale, indipendentemente dalle concentrazioni delle singole specie presenti inizialmente, al diminuire della concentrazione di mercurio totale si ritrova più mercurio nelle frazioni F3 e F4; questo perché il mercurio presente nelle specie solubili, durante le fasi dell'estrazione e prima della separazione tra surnatante e campione residuo, viene riadsorbito dal substrato argilloso. Tale porzione di mercurio, che inizialmente apparteneva a una specie solubile, nei risultati finali sarà attribuita a frazioni come la F3 o la F4. Il processo di riadsorbimento ha un peso elevato solo se trattiamo campioni con

basse concentrazioni di mercurio, ed è per questo che i risultati in questi casi vengono influenzati e si commettono errori sistematici nel rilevare le concentrazioni effettive delle varie frazioni.

L'influenza della reattività dei composti sul risultato finale è maggiore per le specie più solubili che per quelle meno solubili; nonostante ciò, anche le specie scarsamente solubili possiedono una certa reattività nel terreno, che per lo stesso discorso effettuato poc'anzi assume una maggiore rilevanza al diminuire delle concentrazioni di analita.

Ogni step della procedura, eccetto l'ultimo, prevede nella fase finale, a separazione già avvenuta, un risciacquo del campione tramite l'agente estraente che verrà introdotto nello step successivo. Il surnatante separato, invece, necessita di essere trattato con un ossidante prima di essere inviato alla fase analitica per la determinazione della concentrazione di mercurio; per questo motivo, esso viene posto in contatto con una soluzione di 0,2 M di BrCl, in quantità proporzionate al potere di neutralizzazione del surnatante (1,25 ml per le frazioni F1, F2, F4; 10 ml per la frazione F3). Questo processo causa una consistente produzione di alogeni volatili, per cui è necessario che esso si svolga sotto cappa; la stessa precauzione è da applicare laddove sia previsto l'uso di acqua regia o singolarmente di acido cloridrico.

L'acqua regia estrae tutte le specie del mercurio presenti nella maggioranza dei campioni, così, nella procedura di Bloom et al., il suo uso è previsto anche nella determinazione del mercurio totale, su campioni secchi del peso di 2 g.

Nella procedura di Bloom et al., vengono eseguite anche analisi sulla determinazione della concentrazione di mercurio elementare e metilmercurio nei campioni.

Anche se minima, il mercurio elementare Hg^0 è caratterizzato da una certa solubilità in acqua (vedi Tabella 3.1), con concentrazione di saturazione di $50 \mu g \cdot l^{-1}$. In casi particolari di elevata contaminazione del suolo da Hg^0 (ad esempio in siti minerari), si raggiunge la concentrazione di saturazione nel comparto acquoso; esso può quindi essere rintracciato sia disciolto in fase acquosa, sia presente in "pepite", ovvero in forma metallica libera liquida a temperatura ambiente.

Il mercurio elementare disciolto in soluzione viene direttamente determinato nella fase F1 tramite mineralizzazione del campione e successiva rilevazione spettrometrica, con la stessa misura strumentale adottata per TotHg (Capitolo 5.2). La sola differenza è che il surnatante è immesso nel bollitore contenente una soluzione all'1% di HCl in acqua deionizzata, senza l'aggiunta di $SnCl_2$, dato che in questo caso non è di interesse la riduzione dei composti estratti.

Se il mercurio elementare misurato in questa fase raggiunge o si avvicina alla concentrazione di saturazione di $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, avremo la certezza che è presente mercurio elementare anche in forma libera e in elevate quantità. Quando questo fatto è confermato, la concentrazione di mercurio totale misurata della fase F4 della procedura di estrazione sequenziale viene assunta con buona approssimazione come misura della concentrazione di mercurio elementare metallico (anche se la presenza di composti Hg(I) può interferire nella misura).

Il metilmercurio CH_3Hg viene invece estratto dai campioni di suoli o sedimenti tramite una miscela di KBr , H_2SO_4 e CuSO_4 , in soluzione con CH_2Cl_2 , come spiegato nel capitolo 5.3.1. Il processo adottato necessita di una sensibilità molto alta, dato che solitamente il metilmercurio si palesa in concentrazioni assai ridotte nei campioni di suolo e sedimento: per questo motivo, si consiglia di utilizzare come tecnica spettroscopica di rilevazione la CVAFS.

Generalmente, la frazione di mercurio predominante nei campioni di terreno è la F3 (escludendo il caso dei campioni provenienti da miniere d'oro, in cui la frazione largamente preponderante è sempre la F5), ovvero quella principalmente associata alla materia organica, di cui suoli e sedimenti sono spesso ricchi. La frazione F3 è anche quella più fortemente correlata al potenziale di metilazione dei sedimenti. In terreni con basse concentrazioni di mercurio totale, la frazione F3 include di solito dall'80% al 95% del mercurio totale. Allo stesso modo, se l'estrazione sequenziale per la misurazione di mercurio viene applicata a campioni biologici, il risultato è sempre un'evidente predominanza dei composti associati alla frazione F3, addirittura fino all'80% rispetto al mercurio totale. La differenza tra i campioni di terreno e i campioni biologici è però nel tipo di composti associati alla frazione F3: nel primo caso avremo soprattutto composti inorganici, mentre nel secondo caso composti organici. Lo stesso metilmercurio è compreso nella frazione F3 ma, soffermandosi sul caso dei suoli e dei sedimenti, esso è rintracciabile in concentrazioni talmente basse (comprese tra lo 0,01% e l'1% del mercurio totale) da richiedere un processo di misura proprio e ad elevata sensibilità.

Per i motivi spiegati in precedenza, la procedura di Bloom et al. fornisce risultati molto precisi solo per elevate concentrazioni di mercurio totale nel terreno, superiori a $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Tuttavia, tali livelli di contaminazione si possono rintracciare solo in siti particolarmente inquinati, come ad esempio nel caso del sito di Rosignano Solvay (Appendice D). A bassi livelli di mercurio invece, la procedura va utilizzata con più prudenza e i risultati considerati con maggior cautela.

5.4.2 Procedura di Renneberg e Dudas (2001)

La procedura di Renneberg e Dudas, predisposta in particolare all'analisi di suoli contaminati sia da mercurio sia da idrocarburi, prevede la separazione dei composti del mercurio in 10 frazioni tramite estrazione sequenziale. Le fasi del processo sono le seguenti (per ogni fase è implicita la determinazione del mercurio tramite CV-AAS):

1. Mercurio legato ad idrocarburi, usando un estrattore Soxhlet;
2. Mercurio elementare, tramite riscaldamento del campione;
3. Mercurio presente in fase acquosa, quantifica la concentrazione di mercurio presente sottoforma di specie solubili o legato a materia organica solubile o sospesa;
4. Mercurio soggetto a scambio ionico, usando come reagente di estrazione 1 N $MgCl_2$;
5. Hg^+ legato ad acidi organici, usando come reagente 0,2 N NaOH;
6. Hg^{2+} legato ad acidi organici, usando come reagente 0,5 N NaOH;
7. Hg^+ legato a basi organiche, usando come reagente 0,5 N CH_3COOH ;
8. Hg^+ legato a materia organica residua, tramite digestione con 3% H_2O_2 (pH=2) a 85 °C per 2 ore;
9. Hg^{2+} legato a materia organica residua, tramite digestione con 30% H_2O_2 (pH=2) a 85 °C per 5 ore;
10. Mercurio associato a minerali, tramite digestione con una soluzione di HNO_3 e $K_2S_2O_8$ a 85 °C per 3 ore.

5.4.3 Procedura di Kingston, Han, Boylan, Rahman, Shah, Richter, Link e Bhandari (2002)

Un terzo tipo di procedura di estrazione sequenziale, nota come "metodo di Kingston", si prefigge invece di separare tre frazioni differenti delle specie di mercurio:

1. Mercurio "mobile", usando una soluzione estraente composta da 2% (v/v) di HCl e 10% (v/v) di etanolo; il campione viene estratto mediante ultrasuoni a 60 °C di temperatura per 30 minuti.
2. Mercurio "semi-mobile", usando una soluzione estraente composta da 1:2 (v/v) di HNO_3 :acqua deionizzata; il campione viene riscaldato sino a 95 °C per 40 minuti.

3. Mercurio “non-mobile”, usando una soluzione estraente composta da 1:6:7 (v/v/v) di HCl:HNO₃:acqua deionizzata; il campione viene nuovamente mantenuto a una temperatura di 95 °C per 40 minuti.

Il metodo di Kingston include inoltre una sub-speciazione della frazione di mercurio “mobile” che separi le specie organiche (MeHg⁺, EtHg⁺) e le specie inorganiche (Hg²⁺); la tecnica usata per raggiungere lo scopo è l'estrazione in fase solida (SPE), in cui si ha una filtrazione del surnatante con dei filtri di fibra di cotone naturale attivata con acido mercaptoacetico (sulfydryl cotton fiber, SCF) disposti lungo delle microcolonne. Il contatto tra i filtri e il surnatante causa il trattenimento delle specie del mercurio, che viene separato dal resto del surnatante. A questo punto, per separare le specie solubili organiche da quelle inorganiche, le colonne vengono attraversate da un fluido eluente specifico prima per le specie organiche e poi per quelle inorganiche. Il primo eluente trascina sul fondo delle microcolonne solamente le specie organiche, mentre il secondo asporta dai filtri le rimanente specie inorganiche. I due eluati vengono inviati quindi al rilevatore che mediante spettrometria restituisce la concentrazione delle varie frazioni del mercurio.

L'eluente per le specie organiche del mercurio è costituito da una miscela di HCl, acqua deionizzata e NaCl (1 mol·l⁻¹ HCl + 1 mol·l⁻¹ NaCl). L'eluente finale per le specie inorganiche è invece composto da una miscela di HCl, NaCl, CuCl₂ e acqua deionizzata (6 mol·l⁻¹ HCl + 0,1% CuCl₂ + NaCl a saturazione).

La SPE è una tecnica separativa molto approssimativa e grossolana paragonata ad altre tecniche per l'analisi di speciazione, in particolare alla cromatografia; durante la fase di contatto, infatti, le perdite di mercurio organico (ossia la frazione non trattenuta) sono molto elevate. Tuttavia, il metodo ha il pregio dei bassi costi e della semplicità realizzativa, e può essere efficacemente utilizzato soprattutto quando le concentrazioni delle specie di mercurio differiscono di almeno uno o due ordini di grandezza (Fernandez-Martinez, 2004).

Un altro fattore su cui porre particolare attenzione è la possibile trasformazione delle specie organiche in specie inorganiche durante l'applicazione della procedura, in particolare durante la fase di separazione SPE. Lo studio individua nello specifico una trasformazione critica, che avviene sistematicamente a pH bassi e in presenza di Fe³⁺. Il pH ideale per la procedura SCF SPE sarebbe compreso tra i 2 e i 5, tuttavia per contrastare la reattività del metilmercurio si preferisce mantenere un pH compreso tra 4 e 6. A questi valori di pH, lo ione Fe³⁺ precipita come Fe(OH)₃, un composto che viene poi rimosso mediante filtrazione.

Lo studio di Kingston et al. ha sviluppato un metodo dalle grandi potenzialità per le analisi in-situ. Infatti, l'estrazione delle tre frazioni di mercurio seguita da separazione con tecnica SCF-SPE, se combinata al rilevamento diretto (US-EPA 7473; ASTM D-6722-01), permette di realizzare efficacemente la procedura anche fuori dai laboratori, data la compattezza dei macchinari, la loro semplicità di trasporto e la rapidità della misura. Lo studio stabilisce quindi la validità di tale soluzione, e indica in alternativa per le analisi di speciazione del mercurio in laboratorio l'utilizzo della tecnica HPLC-ICP-MS, che al posto di suddividere le specie in organiche e inorganiche quantifica direttamente la concentrazione delle singole specie (MeHg^+ , EtHg^+ e Hg^{2+} nello specifico).

Un test aggiuntivo che in alcuni casi viene effettuato a monte delle prove di estrazione sequenziale, sia nel metodo di Kingston sia in altre procedure, è il test dei cloruri. La presenza di ioni cloruro nel campione di suolo o sedimento può infatti aumentare la solubilità delle specie di mercurio "non-mobile", in particolare del cinabro (HgS), falsando comprensibilmente le misure in sequenza. Il test dei cloruri consiste nell'aggiungere acqua in determinate quantità al campione a seconda del suo peso, centrifugare il campione e separare il surnatante. Successivamente, al surnatante si aggiungono poche gocce di una soluzione di 0,1 M AgNO_3 : se si osserva la formazione di un precipitato bianco o torbidità, il test va ripetuto sino a che il surnatante non rimanga trasparente anche dopo l'aggiunta della soluzione.

Il test è utile per la rimozione dei cloruri, ma non può essere ripetuto troppe volte, né effettuato con grosse quantità di reagente AgNO_3 . Tale avvertenza è giustificata da due ragioni: la prima è che l'aggiunta della soluzione di AgNO_3 provoca un innalzamento del pH che invece deve rimanere relativamente basso per le successive fasi di estrazione sequenziale, mentre la seconda è che si ha la formazione di idrossidi metallici la cui elevata presenza renderebbe difficile ottenere una buona separazione del surnatante. È consigliato quindi non applicare il test dei cloruri per più di tre volte sul singolo campione (Fernandez-Martinez et al., 2004).

5.4.4 Commento all'applicabilità dei metodi di estrazione sequenziale

Nei metodi di speciazione, idealmente ogni step dovrebbe consentire l'estrazione di un'unica specie di analita presente nel campione. In realtà, i metodi sin qui visti e peculiari per il mercurio non sono mai così specifici, perché alcune specie di mercurio sono separate quasi completamente dal campione entro un unico passaggio, mentre altre sono estratte lungo più fasi del processo, e infine un'alta percentuale di mercurio viene determinata come frazione residua, su cui nulla si può dire sul tipo di legami forti che la

caratterizzavano. Inoltre, guardando i risultati dei numerosi laboratori che hanno approntato procedure di estrazione sequenziale, esistono sempre divergenze tra la somma delle frazioni di mercurio ottenute con estrazione sequenziale e il mercurio totale ottenuto con le procedure standard; tali divergenze in alcuni casi arrivano anche al 50% rispetto al totale. Tutto questo ci fa capire come l'analisi della speciazione del mercurio conduca a risultati ambigui e difficilmente interpretabili (Issaro et al., 2009).

Le performance delle procedure di estrazione sequenziale sono generalmente valutate tramite dei test che effettuano prove di laboratorio su definite specie di mercurio per misurare la loro estraibilità in ogni step della procedura. Questi test evidenziano come più di una specie possa venire estratta in ogni step, causando sovrapposizioni nei risultati non quantificabili. Come principale utilità dell'estrazione sequenziale rimane quindi non tanto la precisa quantificazione delle specie di mercurio presenti in un campione di suolo o sedimento, bensì la valutazione della solubilità di tali composti e quindi della loro mobilità. Anche in questo caso, è tuttavia importante notare come l'incredibile quantità di sperimentazioni inerenti al tema dell'estrazione sequenziale lasci intendere l'effettiva mancanza di una procedura ufficiale e condivisa a livello globale.

5.5 LA TECNICA DELLA PIROLISI NELL'ANALISI DI SPECIAZIONE DEL MERCURIO (Biester & Scholz, 1997)

L'applicazione di tecniche basate sulla pirolisi dei campioni di suoli o sedimenti è stata recentemente sviluppata, a partire dalle ricerche di Biester e Scholz, pubblicate nel 1997. La scelta di percorrere questa strada alternativa parte proprio dai difetti e nelle lacune che si sono riscontrate nella sperimentazione dei metodi di estrazione sequenziale, che hanno portato alla definizione di un grande numero di procedure diverse di autori diversi, col risultato di produrre anche una larghissima quantità di dati non comparabili.

Le tecniche di pirolisi non sono basate sulla lisciviazione acida delle varie specie del mercurio, ma sulla determinazione dei composti di interesse in base al loro caratteristico comportamento di desorbimento indotto termicamente. La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica, ottenuto mediante applicazione di calore e in assenza o carenza di ossigeno. In tal modo, il materiale subisce la scissione dei legami chimici originari con formazioni di molecole più semplici. Le reazioni che giungono a compimento variano a seconda della quantità di calore a cui il materiale è sottoposto.

Il vantaggio principale nell'utilizzo di questa tecnica risiede nella possibilità di operare direttamente sul campione solido, senza alcun tipo di pretrattamento o digestione,

evitando in questo modo perdite e contaminazioni. Il metodo era già in uso prima dello studio di Biester e Scholz, ma solamente per l'analisi della concentrazione di mercurio totale, e non per la valutazione di diverse forme del mercurio.

Lo studio di Biester e Scholz confrontò una delle tante procedure di estrazione sequenziale definite negli ultimi decenni (in particolare quella di Di Giulio e Ryan, 1987) con la tecnica di pirolisi del mercurio a diverse temperature e determinazione continua del mercurio volatile rilasciato dal campione.

Il processo di pirolisi del mercurio viene realizzato in una macchina schematizzata in Figura 7.2. Il recipiente contenente il campione solido viene collocato in una fornace elettrica che è direttamente connessa a una cella in quarzo riscaldata; alle due estremità della cella sono localizzate due unità di spettrometria ad assorbimento atomico, che misurano la concentrazione del mercurio presente nel flusso gassoso. Il campione viene riscaldato con un aumento costante di temperatura di $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ed è percorso da un flusso di N_2 che trasporta le sostanze che volatilizzano dal campione nella cella al quarzo. Tutti i composti del mercurio rilasciati durante il riscaldamento del campione sono trasformati in Hg^0 attraverso una riduzione termica in cella, in cui viene mantenuta una temperatura costante di $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gli spettrometri misurano quindi le concentrazioni di mercurio elementare.

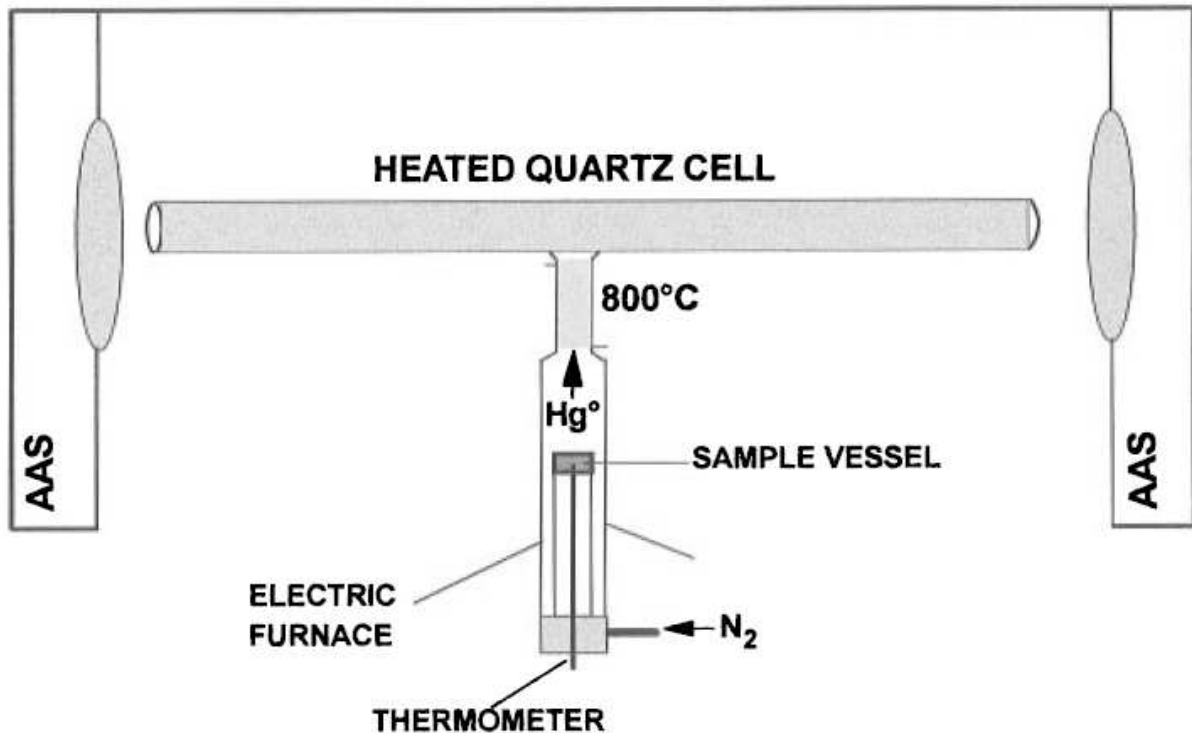


Figura 7.2 – Schema dell'apparecchio di pirolisi del mercurio (Biester & Scholz, 1997)

Il processo di pirolisi del mercurio così descritto ha un limite minimo di rilevamento di 40 ng per un campione di massimo 200 mg di peso. Per tale motivo, il metodo è adatto per analizzare suoli contaminati da concentrazioni molto alte di mercurio. L'analisi di campioni con basse concentrazioni di mercurio richiederebbe infatti l'uso di fornaci larghe che siano capaci di trattare masse di campioni maggiori.

Per dimensionare il processo, sono stati usati campioni a composizione già nota, in particolare per quanto riguarda i composti del mercurio presenti. La composizione veniva definita mediante l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale richiamata poc'anzi. Attraverso il confronto dei risultati delle due procedure, è stato possibile stabilire la temperatura di rilascio dei composti standard del mercurio, attraverso l'analisi delle curve di rilascio (Hg rilasciato in funzione della temperatura). L'analisi dei picchi correlata alle concentrazioni note di composti del mercurio nei vari campioni ha permesso di stabilire che:

- Il picco di rilascio per Hg^0 è di 100 °C.
- Il picco di rilascio per HgCl_2 è di 200 °C.
- Il picco di rilascio per Hg legato ad acidi umici è di 260 °C.

- Il picco di rilascio per HgS è tra i 300 e i 320 °C.

L'unico picco non chiaramente distinguibile rimane quello del mercurio legato a ossidi di metalli (come ad esempio il ferro) e a minerali argillosi, che si sovrappone a quello del mercurio legato a componenti organiche del suolo (acidi umici e fulvici). In questo caso, lo studio si avvale della considerazione che, nella maggioranza dei suoli, gli acidi umici e fulvici sono i maggiori assorbenti chimici di mercurio (Andersson, 1979). Nel caso dimostrato di forte presenza di ossidi o sostanze argillose, è necessario raggruppare tali composti in un'unica categoria, ovvero quella del mercurio legato alla matrice generica.

L'analisi delle sperimentazioni effettuate mostrò inoltre che le temperature specifiche di rilascio delle varie forme di mercurio non erano influenzate dalle diverse composizioni delle matrici del suolo. Il processo di pirolisi del mercurio è quindi in grado di distinguere e quantificare i composti del mercurio presente in un campione di suolo o sedimento. Tuttavia, i risultati del metodo permettono di ottenere informazioni solo sulla forza dei legami in relazione alla temperatura, ma non consentono di effettuare considerazioni sulla mobilità del mercurio nella fase liquida del terreno.

In ogni caso, comparando le caratteristiche procedurali delle tecniche ad estrazione sequenziale, la tecnica della pirolisi offre una veloce e attendibile valutazione delle forme del mercurio in tutti i materiali solidi provenienti da siti contaminati. In aggiunta all'analisi delle caratteristiche del mercurio rilasciato durante il processo, la quantificazione del mercurio totale e di molti composti del mercurio può essere ottenuta dopo una calibrazione del sistema con materiali di riferimento appositamente prodotti.

6 CONCLUSIONI

L'attività antropogenica è responsabile dell'emissione in ambiente di ingenti quantitativi di mercurio. L'emissione può avere sia una componente globale, la quale rende il mercurio un inquinante transfrontaliero diffuso in tutto il mondo e presente in ogni comparto, sia una componente locale, a seconda del tipo di attività inquinante presente in un territorio.

Una volta depositato al suolo, il mercurio va incontro a processi biogeochimici in prossimità della superficie che realizzano la speciazione dell'elemento. I meccanismi di speciazione modificano le caratteristiche di solubilità, mobilità, biodisponibilità e tossicità dell'emissione di partenza. Essi dipendono, oltre che dalla concentrazione di mercurio presente nel sito, da molteplici fattori legati alle caratteristiche di partenza del suolo soggetto a contaminazione, quali il pH, il potenziale redox, la capacità di scambio cationico, la concentrazione di materia organica, l'umidità, la granulometria, la mineralogia, la temperatura e l'attività microbiologica.

L'esposizione al mercurio e ai suoi composti da un sito contaminato si realizza con caratteristiche croniche, a basse dosi e lunghi tempi di esposizione. Una corretta analisi di rischio in siti contaminati da mercurio dovrebbe trattare ogni specie del mercurio come se fosse un inquinante singolo, dato che ognuna di esse ha caratteristiche, in termini di esposizione e tossicità, radicalmente diverse. Nella pratica, si considerano solo le specie più pericolose per la salute, ovvero il mercurio elementare, i composti inorganici divalenti del mercurio e le forme metilate. Esse sono responsabili di un pericolo più o meno maggiore per la salute umana a seconda del tipo di esposizione e della dose assunta giornalmente. Nel campo dello studio della tossicità del mercurio, si segnalano necessità di perfezionamento delle nozioni riguardanti il comportamento delle specie di mercurio all'interno dell'organismo, le loro cinetiche di assorbimento e trasformazioni metaboliche.

Lo studio della speciazione e delle interazioni con suoli e sedimenti per il mercurio e i suoi composti presenta ancora molte carenze nella base di conoscenze. Le principali esigenze di ricerca per conoscere meglio la chimica del mercurio nei suoli concernono in particolare le cinetiche di assorbimento e rilascio del mercurio da parte dei vegetali, le cinetiche di metilazione, demetilazione e riduzione, il trasporto biogeochimico del mercurio, i coefficienti di adsorbimento sulla fase solida, il ruolo degli ossidi di ferro e manganese nel modificare le caratteristiche di lisciviazione delle specie di mercurio e la formazione di composti con la materia organica.

Le lacune esistenti nella completa comprensione delle interazioni tra mercurio e suolo, unite alle peculiari e uniche proprietà chimico-fisiche del mercurio, generano numerose criticità nello stabilire una procedura standard per l'analisi di speciazione. I metodi analitici per l'analisi di speciazione dovrebbero permettere di misurare esattamente la concentrazione di ciascuna specie di mercurio in un campione omogeneo. Attualmente però, gli unici metodi di misura affidabili, consistenti e riferibili sono quelli per la concentrazione di mercurio totale del campione e di metilmercurio. Non esiste ancora ad oggi, a livello internazionale, una procedura analitica standardizzata per lo studio della speciazione del mercurio nei suoli e nei sedimenti.

I principali metodi per l'analisi di speciazione sono costituiti da una procedura di estrazione sequenziale. L'estrazione sequenziale è basata sulla graduale lisciviazione chimica delle specie con solubilità decrescenti, tramite l'uso di reagenti acidi a reattività crescente. La problematica principale risiede proprio nella fase di separazione delle varie specie dal campione, ovvero nella scelta dei reagenti di estrazione: reagenti così specifici da permettere di estrarre e separare ogni singola specie al momento non sono disponibili.

Le procedure di estrazione sequenziale per l'analisi di speciazione del mercurio puntano quindi alla stima del frazionamento del mercurio, definendo classi di composti con solubilità simile. Si presuppone infatti che le frazioni estratte con i reagenti più blandi siano quelle più mobili e quindi più pericolose dal punto di vista ambientale e sanitario, poiché rappresentano la porzione di inquinante più agevolmente rilasciata dal suolo e che più facilmente viene assorbita dai ricettori.

Su questo principio si basa ad esempio la procedura di Bloom et al. (accoppiata all'utilizzo di tecniche spettroscopiche quali CV-AAS o ICP-AES), una delle procedure di estrazione sequenziale più note, che divide le specie del mercurio in cinque classi a seconda della loro solubilità. Sono numerosissime però le procedure di questo tipo, che mantengono sostanzialmente la stessa struttura ma usano reagenti diversi, alla ricerca della combinazione migliore di agenti estraenti. Finora però gli aspetti critici della tematica non sono ancora stati risolti.

Il principale problema legato a questo tipo di procedure è la non selettività dei reagenti, che produce forti ambiguità nei risultati delle analisi. Un altro punto critico è il re-adsorbimento e la redistribuzione del mercurio durante le varie fasi della procedura. Inoltre, data la complessità della geochimica del mercurio, un'ulteriore difficoltà risiede nella preparazione di materiali di riferimento certificati, soprattutto per campioni di suoli e sedimenti provenienti da siti contaminati da elevate concentrazioni di mercurio. Questo fa sì che i risultati ottenuti nel campo della ricerca applicando diverse procedure di estrazione non possano essere direttamente raffrontati.

La procedura di Kingston et al. compie sempre una separazione per frazionamento delle specie di mercurio, utilizzando però come tecnica di separazione l'estrazione in fase solida (SCF-SPE). In questo caso, la procedura di estrazione sequenziale è ancora più semplificata, poiché le classi di raggruppamento delle specie sono solamente tre. Questa procedura è meno affidabile rispetto all'estrazione sequenziale mediante reagenti acidi, ma ha il pregio di essere applicabile *in situ*, data la compattezza dei macchinari.

Nonostante il criticismo di cui sopra per l'applicazione delle procedure di estrazione sequenziale su qualsiasi campione di terreno, si vuole rimarcare il fatto che tali procedure sembrano dare buoni risultati nell'analisi di speciazione dei siti contaminati, dove le concentrazioni di mercurio totale nel suolo sono più alte rispetto al normale. Il motivo è che la reattività del mercurio in un suolo, rapportata alla concentrazione di mercurio totale, è maggiore quando la concentrazione decresce. Durante la procedura di estrazione sequenziale, quindi, i fenomeni di re-adsorbimento e redistribuzione nel campione delle specie estratte durante i vari passaggi sono meno accentuati se le concentrazioni di mercurio totale sono più elevate.

Per determinare la concentrazione delle varie specie del mercurio e valutare l'impatto ambientale presso siti contaminati da inquinamento di mercurio, è tuttavia riduttivo e scarsamente fruttuoso scegliere di avvalersi di una singola tecnica. Per un'analisi di rischio che possa portare a dei buoni risultati è richiesta la combinazione di varie tecniche, come ad esempio procedure di estrazione (singole o sequenziali), analisi di desorbimento termico e tecniche spettroscopiche. A questo proposito, allo scopo di ottenere una completa e dettagliata analisi sulla presenza del mercurio, prima di applicare qualsiasi procedura, è sempre necessario esaminare accuratamente le caratteristiche fisico-chimiche e mineralogiche del sito in esame e le relative condizioni ambientali, per poi individuare la corretta combinazione di tecniche.

APPENDICE A: La domanda di mercurio e le sorgenti di emissione

La strategia europea sul controllo delle emissioni di mercurio

La strategia comunitaria sul mercurio per gli stati membri dell'Unione Europea è stata emanata nel 2005 nel documento "COM (2005) 20 definitivo" della Commissione della comunità europea (noto con l'acronimo ExIA, Extended Impact Assessment), in seguito a una richiesta del Consiglio. Nel dicembre 2002, infatti, la Commissione presentò al Consiglio una relazione concernente il mercurio proveniente dall'industria dei cloro-alcali (più comunemente cloro-soda). Tale documento, il COM (2002) 489, esaminava il destino di una quantità, compresa tra 12 e 15.000 tonnellate, di mercurio eccedente derivante dalla conversione del settore che abbandona il processo basato sulle celle a mercurio. A seguito di tale comunicazione, il Consiglio ha reagito invitando la Commissione a presentare una "una strategia coerente [...] con misure per tutelare la salute umana e l'ambiente dalle emissioni di mercurio mediante un approccio basato sul ciclo di vita, tenendo conto della produzione, dell'uso, del trattamento dei rifiuti e delle emissioni".

Un obiettivo chiave è ridurre i livelli di mercurio nell'ambiente e quelli dell'esposizione umana, dovuti principalmente al metilmercurio presente nei pesci. Per eliminare il problema del metilmercurio nei pesci, tuttavia, ci verrebbero probabilmente decenni anche, utopicamente, azzerando completamente le emissioni antropogeniche di mercurio. I livelli attuali sono infatti dovuti ad emissioni verificatesi in passato la cui eliminazione richiederà molto tempo, anche in assenza di ulteriori emissioni di questo tipo. La Comunità Europea ha già adottato, anche negli anni precedenti all'emanazione del documento, numerose misure per ridurre le emissioni e l'utilizzazione del mercurio. Ciò non significa, tuttavia, che non si possa fare di più, ma è importante che gli Stati membri applichino correttamente le misure esistenti e che si registrino progressi a livello planetario.

La strategia persegue gli obiettivi seguenti:

- Riduzione delle emissioni di mercurio;
- Riduzione dell'entrata in circolazione del mercurio diminuendo l'offerta e la domanda nel mercato;
- Soluzione della situazione a lungo termine delle eccedenze di mercurio e delle riserve della società (in prodotti ancora in uso o immagazzinati);

- Protezione contro l'esposizione al mercurio;
- Approfondimento della comprensione della problematica del mercurio e delle sue soluzioni;
- Sostegno e promozione dell'azione internazionale sul mercurio.

Nell'ExIA le aree di intervento selezionate per introdurre azioni volte alla riduzione delle emissioni sono le seguenti:

- Riduzione dell'offerta e del commercio di mercurio grezzo;
- Destinazione del surplus di mercurio dall'industria cloro-soda;
- Regolamentazione dell'uso di strumenti di misura a mercurio;
- Combustione di carbone;
- Cremazione.

Gli Stati Membri dell'Unione Europea sono e saranno i primi a livello mondiale a regolamentare e ridurre l'uso del mercurio nelle attività antropogeniche. Tuttavia in questi anni si iniziano a vedere i primi importanti risultati anche a livello mondiale.

Il 20 Febbraio 2009, a Nairobi (Kenya), durante il 25° Meeting del Consiglio Governativo dell'UNEP (United Nations Environment Programme), i ministri dell'ambiente di 140 paesi stipularono un trattato internazionale sul mercurio (il "World Governments Support Breakthrough Agreement on Mercury") per iniziare a negoziare un patto sul controllo dell'inquinamento globale di mercurio. Il patto includerà azioni per ridurre l'offerta di mercurio, il suo uso in prodotti a processi e le emissioni atmosferiche di mercurio, in modo da diminuire l'esposizione umana a mercurio in tutto il mondo.

La preparazione per i negoziati del patto è iniziata nel 2009, ed esso dovrebbe essere completato nel 2013. Il comunicato stampa che illustra i risultati del Meeting UNEP sottolinea anche come la stipulazione dell'accordo sia stata possibile grazie all'inversione di rotta delle politiche statunitensi con l'amministrazione Obama, rispetto alle politiche messe in atto dall'amministrazione Bush.

Estrazione e applicazioni del mercurio

Il mercurio è un elemento raro nella crosta terrestre, presente in piccole concentrazioni, in media comprese tra 0,02 e 0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; la concentrazione aumenta in sedimenti argillosi e nel carbon fossile (Environment Agency, 2009). Tuttavia, malgrado le ridotte concentrazioni, a causa di una sua relativa inerzia nel combinarsi con gli altri elementi chimici della crosta terrestre, i suoi minerali ne sono particolarmente ricchi, arrivando a contenere mercurio fino al 2,5%. Persino i giacimenti più poveri hanno una concentrazione di mercurio dello 0,1%, 12.000 volte maggiore della concentrazione media. Ciò permette al mercurio di essere uno dei metalli meno onerosi da purificare. L'estrazione di mercurio a scopi commerciali ha raggiunto il suo picco negli anni '70; da allora la produzione mondiale annua dell'industria estrattiva del mercurio è scesa da 9.000 tonnellate all'anno alle attuali 3.000-3.900 tonnellate all'anno (Agarwal et al., 2006; Maxson, 2006).

I maggiori produttori odierni sono la Spagna, il Kirghizistan, l'Algeria, la Cina e il Tagikistan ("COM 2005 20 final"). Dalle miniere di Huancavelica, in Perù, sono state estratte nel corso di tre secoli oltre 100.000 tonnellate di mercurio, sin dall'apertura delle miniere nel 1563. Molte delle miniere che in Italia, Slovenia, Stati Uniti e Messico contribuivano alla maggior parte della produzione mondiale sono oggi esaurite o comunque non più impiegate in quanto antieconomiche. L'Italia con le miniere del Monte Amiata in Toscana ha avuto fino agli anni '50 del secolo scorso un ruolo predominante nella produzione del mercurio.

Il mercurio è commerciato liberamente nel mercato mondiale, e l'Unione Europea è il principale esportatore mondiale. Attualmente, la domanda di mercurio viene soddisfatta da cinque fonti di produzione principali (Maxson, 2006):

- Recupero di mercurio da impianti cloro-soda convertiti ad altri processi o definitivamente chiusi.
- Scorte di mercurio accumulate negli anni e precedentemente inutilizzate.
- Miniere di mercurio (estrazione primaria)
- Mercurio ottenuto come intermedio di reazione da processi di estrazione mineraria di alcuni metalli ferrosi o non ferrosi (ad esempio zinco, oro, argento) o di purificazione del gas naturale.
- Mercurio riciclato (ad esempio da lampade a fluorescenza).

In Figura A.1 è mostrata l'offerta mondiale di mercurio nel 2005 per ciascuna area geografica, mentre in Figura A.2 sono stati raccolti i dati relativi alla domanda globale di mercurio dal 1981 al 2005, mettendo in evidenza la provenienza del metallo rispetto alle cinque fonti di produzione citate.

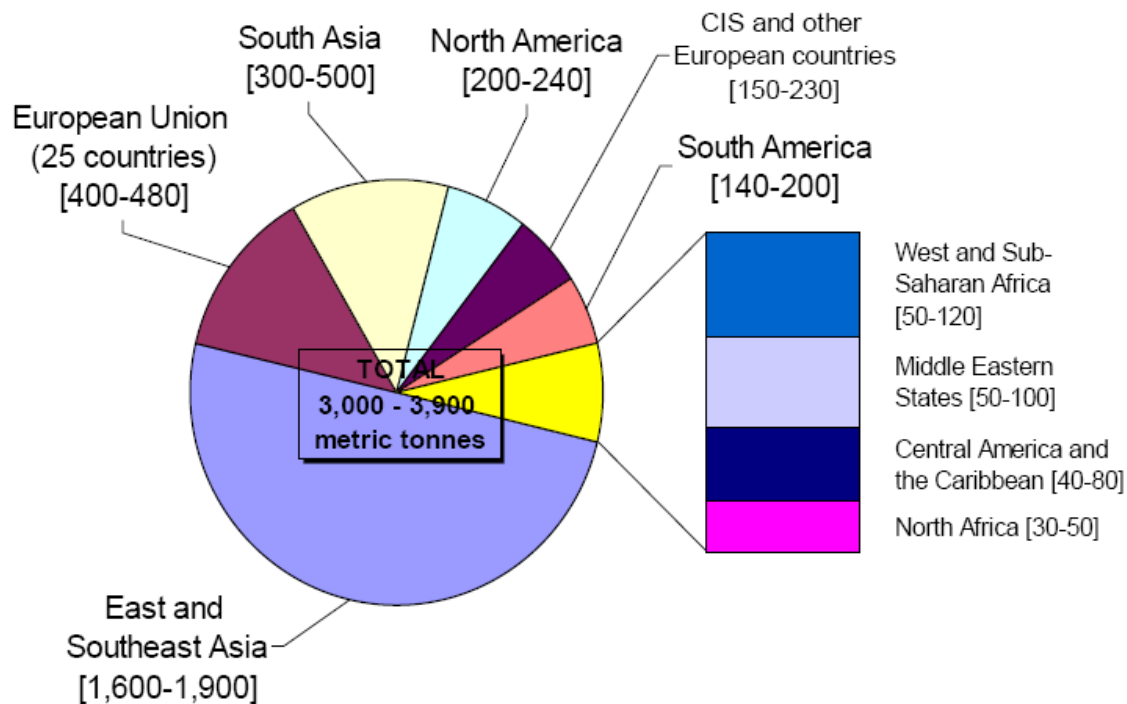


Figura A.1 – Offerta mondiale di mercurio (Agarwal et al., 2006).

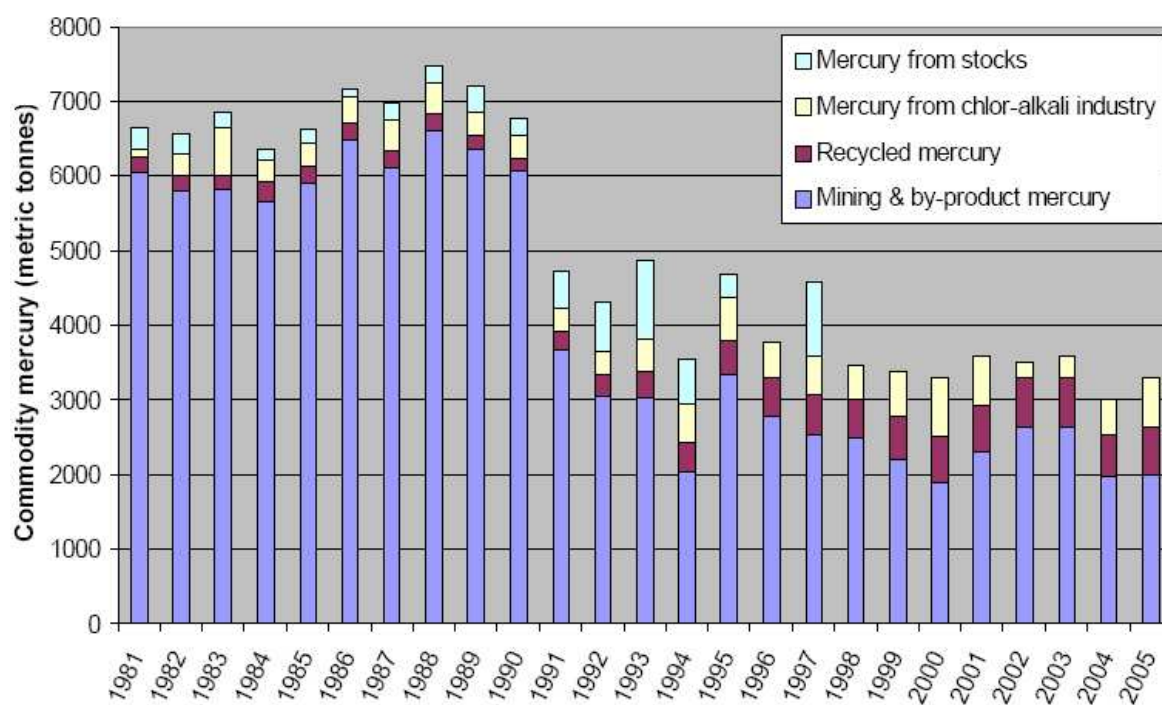


Figura A.2 – Domanda mondiale di mercurio divisa per fonte di produzione (Agarwal et al., 2006)

Di seguito si propone un'analisi dei principali settori caratterizzati da una consistente domanda di mercurio e di suoi composti, prendendo in considerazione le politiche adottate a riguardo in Italia e in Europa.

1) Domanda di mercurio in campo strumentale ed elettronico

Il mercurio in stato metallico trova principale impiego nella preparazione di prodotti chimici industriali e in campo elettrico ed elettronico. Viene abbondantemente usato nel campo dell'equipaggiamento di misurazione e controllo, ad esempio in termometri di vecchia generazione, barometri, sfigmomanometri, coulometri, pompe a diffusione e molti altri strumenti da laboratorio. Esso viene scelto perché liquido, opaco e di alta densità. Data l'esistenza di validi strumenti alternativi che non si basano sull'utilizzo del mercurio, gli strumenti a mercurio scompariranno progressivamente dal commercio della comunità europea. La direttiva della Commissione Europea 2007/51/EC sugli strumenti di misura è stata adottata nel 2007 e include la messa al bando dei termometri al mercurio per qualsiasi uso (sia domestico sia professionale) a partire dall'aprile 2009, in favore dei termometri digitali. In Italia la direttiva europea è stata recepita tramite il Decreto Ministeriale del 30 Luglio 2008. La messa al bando include anche tutti gli strumenti di misura e controllo funzionanti a mercurio per la vendita al grande pubblico. Attualmente, l'opportunità di sostituire anche tali apparecchiature nel campo professionale (industriale, scientifico e sanitario) sta venendo vagliata, soprattutto per quanto riguarda lo studio della completa affidabilità degli strumenti alternativi (Lind et al., 2009).

Tra i suoi impieghi in campo elettrico ed elettronico rientrano la realizzazione di interruttori, elettrodi, pile, mentre nel campo dell'illuminazione esso viene usato in neon, lampade a fluorescenza e lampade a basso consumo di energia (Maxson, 2006).

2) Domanda di mercurio in campo sanitario

In campo dentistico, l'amalgama di mercurio con altri metalli veniva comunemente usata per realizzare le otturazioni dentali, anche se da tempo ci si interroga sui possibili danni alla salute dovuti al suo utilizzo e progressivamente nei singoli stati si sta sostituendo il prodotto con altri prodotti alternativi. In Europa, le amalgame dentali sono considerate un rifiuto pericoloso sin dalla direttiva comunitaria 91/689/EEC del 1991. Data l'incertezza sui danni alla salute umana, la strategia europea sul mercurio pubblicata nel 2005 (COM (2005) 20 definitivo) prevedeva in merito soltanto l'approfondimento della questione consultando vari organi sanitari europei, in modo da giungere il più presto possibile a una conclusione condivisa e definitiva sulla pericolosità del prodotto. Ad esempio, uno studio del SCENIHR ha sottoposto ad analisi tossicologiche l'amalgama di mercurio e i suoi

eventuali sostituti, mettendo in evidenza che tutti i materiali analizzati possono essere utilizzati in maniera sicura e che il loro uso è associato a blandi effetti dannosi, senza evidenze in merito a danni dovuti a esposizione cronica. Inoltre, si sottolinea che i prodotti alternativi, a base di resine sintetiche, sono comunque costituiti da sostanze chimiche e potenzialmente pericolose per l'organismo, e che quindi la sostituzione dei prodotti contenenti mercurio con altri prodotti non va presa alla leggera (SCENIHR, 2008).

Per il momento quindi, la posizione ufficiale dell'Unione Europea non è ancora chiara, ma sembra che, finché non sarà dimostrata l'incontrovertibilità degli effetti cronici dannosi dell'amalgama di mercurio in campo dentistico, a livello comunitario il prodotto non verrà vietato. Nel frattempo, però, vari stati hanno già vietato l'uso del materiale sul suolo nazionale (come la Danimarca, la Svezia e la Norvegia nell'aprile 2008), mentre altri conducono campagne di informazione sui rischi per la salute che comporta l'uso del materiale, soprattutto gli Stati Uniti, il Canada e molti stati europei.

Il 10 novembre 2007, un gruppo di scienziati, ricercatori, medici specializzati in medicina ambientale e dentisti, così come politici, ONG e gruppi di pazienti si sono incontrati, sotto il patrocinio del Ministero della Salute del Lussemburgo, per puntare l'attenzione sui rischi seri per la salute e per l'ambiente derivanti dal mercurio delle amalgame dentali. Dopo questa conferenza internazionale, il gruppo ha lanciato all'unanimità un appello urgente rivolto alla commissione Europea, al Parlamento Europeo e a tutte le autorità sanitarie nazionali dentro e fuori l'Europa per la messa al bando del mercurio delle amalgame dentali (Huss et al., 2008).

In Italia, l'uso di amalgame dentali non preparate sotto forma di capsule predosate (grazie a cui l'esposizione a mercurio è minore) è vietato per legge dal 2001. Inoltre è richiesto ai dentisti di realizzare la fresatura e lucidatura dell'amalgama sempre sotto raffreddamento, aspirazione e isolamento con diga di gomma, e di "evitare per prudenza la posa e la rimozione dell'amalgama in pazienti con allergie per l'amalgama, in gravidanza, in allattamento, su bambini sotto i 6 anni d'età, su pazienti con gravi nefropatie". I dentisti devono preoccuparsi anche del corretto smaltimento degli scarti, che sono a tutti gli effetti catalogati come rifiuto pericoloso e non possono quindi essere dispersi in ambiente (Decreto Ministeriale 10 Ottobre 2001).

In campo medico, il mercurio è ancora presente sotto varie forme in medicinali e vaccini (ad esempio, il Thiomersal è un conservante per vaccini e prodotti farmaceutici contenente mercurio, in particolare etilmercurio), poiché l'incertezza riguardo gli effetti a breve e lungo termine e la reale pericolosità non ha ancora dato luogo ad una presa di posizione netta sulla loro messa al bando da parte della comunità internazionale.

3) Domanda di mercurio negli impianti cloro-soda e in altri settori chimici

Negli impianti cloro-soda si adoperano le cosiddette "celle a mercurio", in cui viene utilizzato un elettrodo di mercurio liquido per condurre l'elettrolisi del cloruro di sodio in acqua, per produrre cloro gassoso e idrossido di sodio. L'Unione Europea (intesa come stati EU-25) ospita sul suo territorio un elevato numero di impianti cloro-soda, addirittura il 53% rispetto al totale globale (Maxson, 2006). In Italia sono presenti nove impianti cloro-soda, di cui otto basano il loro funzionamento sull'utilizzo della cella a mercurio. Tuttavia in questi ultimi 15 anni, in particolare a partire dal rapporto COM (2002) 489 definitivo della Commissione Europea, la tecnologia delle celle a mercurio sta progressivamente scomparendo dagli impianti cloro-soda in favore dei processi "mercury-free", ovvero che non utilizzano mercurio durante il completamento delle reazioni. La tecnologia della cella a mercurio per la produzione di cloro non è infatti considerata la tecnologia migliore disponibile, e non rientra nell'elenco delle BAT nella direttiva IPPC.

Lo smantellamento delle celle a mercurio ha portato e porterà all'introduzione sul mercato di un consistente surplus di mercurio riciclato (tra le 12.000 e le 15.000 tonnellate), che può essere riutilizzato o definitivamente stoccato (COM (2005) 20 definitivo). Lo smantellamento delle celle a mercurio negli impianti cloro-soda rientra nella strategia comunitaria europea sul mercurio del 2005, compresa la destinazione del surplus di mercurio dagli impianti dismessi.

Ancora più vasti sono gli utilizzi dei composti chimici del mercurio: essi possono potenzialmente riguardare la produzione di catalizzatori, cloruro di vinile, coloranti, insetticidi, fungicidi, antisettici e molte altre categorie di prodotti chimici (Maxson, 2006). Molti degli usi comuni in passato, compresi erbicidi, cosmetici e farmaci, sono stati abbandonati a causa della tossicità del mercurio.

4) Domanda di mercurio nell'estrazione dell'oro e dell'argento

Il mercurio trova impiego anche nella purificazione dei minerali di oro e argento, attraverso la formazione di amalgama. Sostanzialmente, il mercurio permette di separare ottimamente piccole quantità di scaglie d'oro o argento da grandi volumi di suoli o sedimenti (Peplow & Augustine, 2007). Eseguendo il bilancio del mercurio nell'amalgamazione, risulta che per 100 parti di concentrato d'oro viene utilizzata una parte di mercurio (Lacerda, 1997). Questo utilizzo, altamente inquinante e nocivo per l'ambiente e i minatori, è ancora diffuso in campo minerario nei paesi in via di sviluppo, in particolare nel bacino del Rio delle Amazzoni. Tale pratica, unita alla deforestazione che genera una forte erosione del suolo, la quale riguarda anche i composti stabili del

mercurio nel terreno, sta costantemente accrescendo le concentrazioni di mercurio nell'ecosistema amazzonico già in forte stato di stress.

5) Domanda di mercurio mondiale ed europea riferita al 2005

In tabella A.1 sono raccolti i dati della domanda di mercurio globale ed europea (relativa agli stati della sola Unione Europea), riferiti al 2005. Si possono notare importanti differenze: ad esempio, il settore di utilizzo del mercurio preponderante in Europa è legato agli impianti cloro-soda, mentre nel resto del mondo esso viene usato maggiormente in miniere d'oro (artigianali e su piccola scala) e per la produzione di cloruro di vinile, settori altamente inquinanti presenti quasi unicamente nei paesi in via di sviluppo.

| Domanda Hg | Globale ton·anno⁻¹ | EU-25 ton·anno⁻¹ |
|-----------------------------------|--|--|
| Impianti cloro-soda | 619 | 190 |
| Amalgama dentale | 270 | 90 |
| Illuminazione | 120 | 35 |
| Prodotti elettrici ed elettronici | 140 | 35 |
| Misurazione e controllo | 150 | 35 |
| Batterie | 400 | 20 |
| Miniere d'oro | 1000 | 5 |
| Produzione cloruro di vinile CVM | 700 | - |
| Altri usi | 40 | 30 |
| | 3439 | 440 |

Tabella A.1 – Confronto tra la domanda di mercurio globale e degli stati EU-25 nel 2005 (Maxson, 2006).

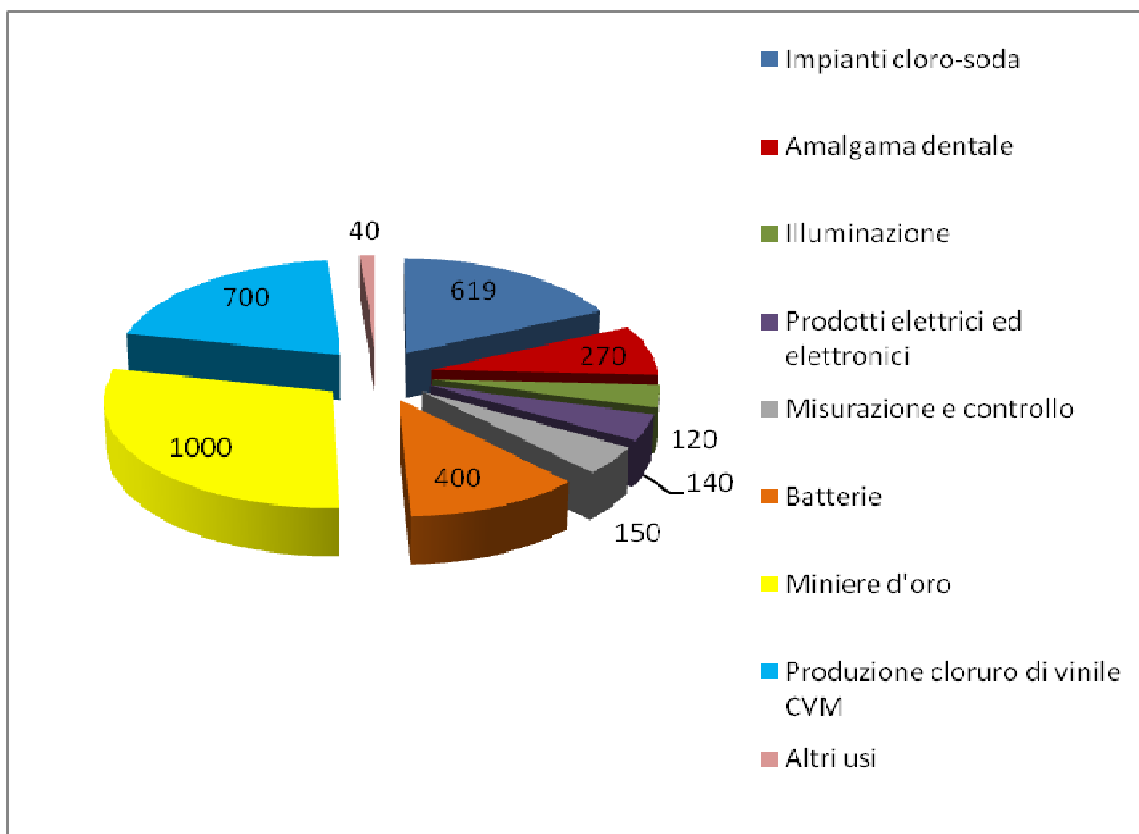


Figura A.3 – Domanda di mercurio globale nel 2005 (ton-anno⁻¹) divisa per settore di applicazione.

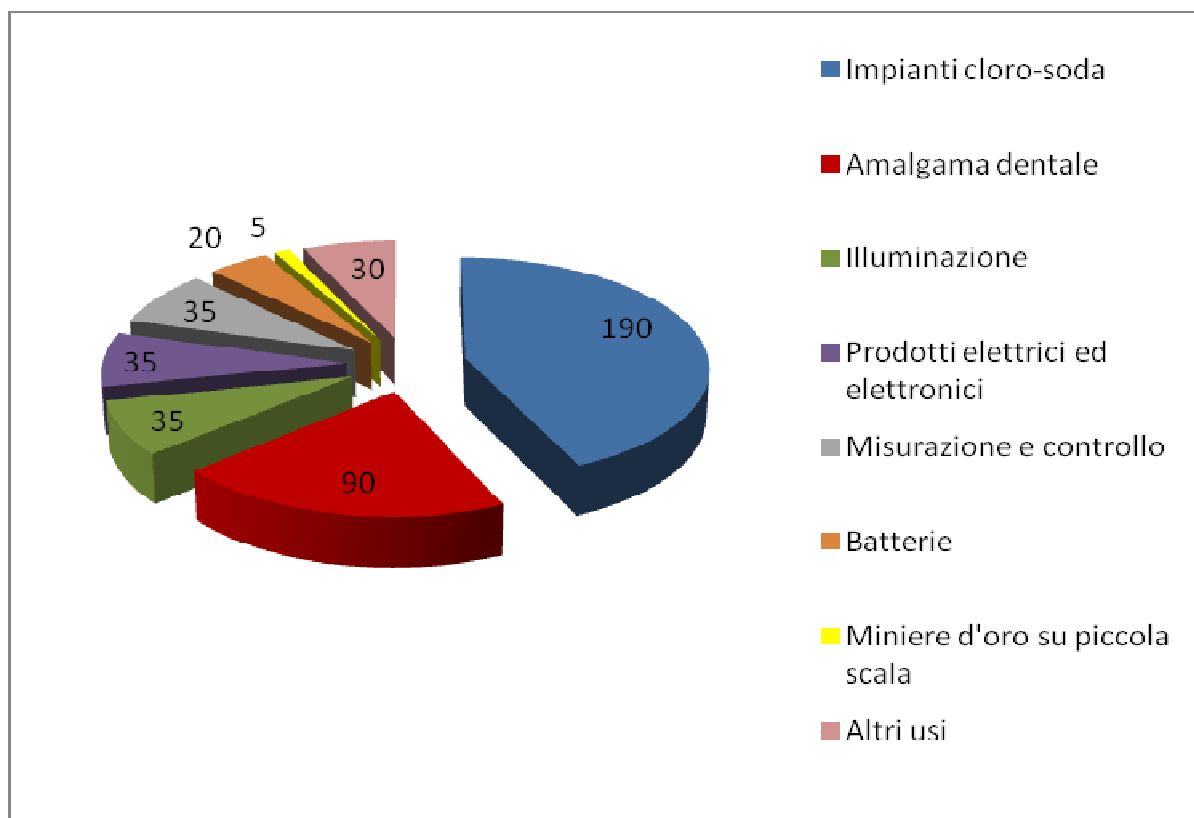


Figura A.4 – Domanda di mercurio negli stati EU-25 nel 2005 (ton-anno⁻¹) divisa per settore di applicazione

I dati relativi all'Unione Europea sono destinati a cambiare radicalmente nei prossimi anni. Il 22 ottobre 2008, è stato infatti approvato il Regolamento (CE) n. 1102/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio relativo al divieto di esportazione e allo stoccaggio in sicurezza del mercurio metallico. Il regolamento vieta l'esportazione di mercurio e dei suoi composti a partire dal marzo 2011, per ridurre l'offerta mondiale e contrastare così la minaccia che rappresenta per la salute e l'ambiente. Esso definisce anche le condizioni di stoccaggio del mercurio e prevede che, nel 2010, sarà valutata l'opportunità di bandirne anche l'importazione nell'Unione Europea. I paesi in via di sviluppo saranno assistiti nel passaggio a tecnologie alternative

Più precisamente, a partire dal 15 marzo 2011 sarà vietata l'esportazione di mercurio metallico, di cinabro, il cloruro e ossido di mercurio e delle miscele di mercurio metallico con altre sostanze, incluse le leghe di mercurio, con un tenore di mercurio metallico pari almeno al 95% in peso. Il divieto, tuttavia, non si applica alle esportazioni dei composti destinati alla ricerca e a usi medici o di analisi. E' peraltro precisato che è vietata la miscelazione di mercurio metallico con altre sostanze «finalizzata unicamente all'esportazione» del primo. Fino al 15 marzo 2011, d'altra parte, gli Stati membri

potranno mantenere le misure nazionali che limitano l'esportazione o l'importazione di mercurio metallico (e delle altre sostanze citate) adottate in conformità alla legislazione comunitaria prima dell'adozione del regolamento in esame.

Inoltre, a decorrere dal 15 marzo 2011, il mercurio metallico non più utilizzato dall'industria dei cloro-alkali, quello proveniente dalla purificazione del gas naturale e dalle operazioni di estrazione e di fusione di metalli non ferrosi e quello estratto dal cinabro dopo quella data, dovrà essere considerato un rifiuto e smaltito conformemente alle disposizioni della pertinente direttiva europea (2006/12/CE) «secondo modalità sicure per la salute umana e per l'ambiente».

In proposito, il mercurio metallico considerato rifiuto potrà, «in condizioni di adeguato contenimento», essere stoccato temporaneamente per più di un anno o essere stoccato permanentemente in miniere di sale adatte o in formazioni di roccia dura profonde e sotterranee che offrano un livello di sicurezza e confinamento equivalente a quello delle miniere di sale. Oppure potrà essere stoccato temporaneamente per più di un anno in impianti in superficie «attrezzati allo scopo», ma «in condizioni che permettano il recupero».

Gli Stati Uniti hanno adottato il 14 Ottobre 2008 un documento simile, il “Mercury Export Ban Act”, che sostanzialmente ricalca la strategia europea del vietare le esportazioni di mercurio e stoccare definitivamente le scorte di mercurio attuali.

Sorgenti di emissione

Negli studi di settore, rimane ancora una certa dose di incertezza nel definire il carico annuale di mercurio, e in particolare il rapporto di emissione tra fonti naturali e fonti antropogeniche resta materia controversa. Fino ad alcuni decenni fa si riteneva che fossero nettamente più rilevanti le fonti naturali rispetto a quelle antropogeniche (addirittura in percentuale di 80 contro 20). Alcune stime più aggiornate indicano invece che approssimativamente 10.000 tonnellate di mercurio all'anno provengono da emissioni naturali della crosta terrestre, mentre circa 20.000 tonnellate all'anno sarebbero quelle immesse da attività antropogeniche (Hansen & Dasher, 1997). I dati riportati in Tabella A.2, ovvero le stime riguardanti i flussi più rilevanti di mercurio in ambiente, fanno riferimento a numeri ancora diversi, con una stima di emissione totale compresa tra le 5000 e le 6000 tonnellate annue

| | FLUSSI Hg 10 ³ ton·anno ⁻¹ |
|------------------------------------|---|
| Deposizioni Hg da atmosfera | 5 - 6 |
| Emissioni Hg in atmosfera | |
| <u>Antropogeniche</u> | 2 |
| <u>Naturali</u> | 3,6 |
| Vulcani | 0,06 |
| Altre fonti continentali | 1 - 2 |
| Degassamento crosta terrestre | |
| Incendi foreste | |
| Mobilizzazione biologica | |
| Erosione | |
| Fonti oceaniche | 1,2 |
| Pacifico equatoriale | 0,2 |
| Altri oceani | 1 |
| Input Hg in fiumi | 0,2 |

Tabella A.2 – Bilancio globale del mercurio (Fitzgerald & Clarkson, 1991)

Ricerche più recenti confermano quantomeno l'ordine di grandezza dei dati riportati in Tabella A.2. Secondo uno studio condotto in Cina nel 2009, le emissioni naturali di mercurio sono comprese tra le 1800 e le 5800 tonnellate all'anno (800÷2600 ton·anno⁻¹ dagli oceani, 1000÷3200 ton·anno⁻¹ da fonti terrestri), mentre le emissioni antropogeniche (riferite al 2000) sono valutate in 2190 ton·anno⁻¹, per un totale globale compreso tra 4000 e 8000 ton·anno⁻¹ (Li et al., 2009). Un altro studio, questa volta polacco, stima le emissioni antropogeniche attuali in 1930 ton·anno⁻¹ e quelle totali in 4300 ton·anno⁻¹ (Glodek & Pacyna, 2009).

Le fonti naturali di contaminazione del mercurio includono il degassamento della crosta terrestre attraverso attività vulcanica, l'evaporazione dagli oceani, gli incendi forestali, la

mobilizzazione biologica e l'erosione delle rocce da parte degli agenti atmosferici e dei fiumi.

Le fonti antropogeniche di mercurio possono invece suddividersi in fonti primarie e secondarie. Le fonti primarie sono quelle in cui il mercurio di origine geologica viene mobilizzato e rilasciato in ambiente. Le due principali fonti primarie sono l'attività mineraria (sia di mercurio sia di altri minerali, quali rame e zinco) e l'estrazione e combustione di combustibili fossili che contengono mercurio come contaminante in traccia. Le fonti secondarie sono invece quelle in cui l'emissione è causata dall'uso intenzionale di mercurio, come nel caso di certi prodotti, processi industriali, applicazioni dentali e nelle miniere d'oro artigianali e su piccola scala.

Nelle fonti primarie, a parte l'estrazione mineraria di mercurio, l'emissione di mercurio avviene sempre come intermedio di processo, laddove il mercurio è presente come impurità. La sorgente più rilevante di mercurio in atmosfera è costituita dalle emissioni di impianti elettrici alimentati a carbone o (in parte molto minore) a petrolio, seguita dalle emissioni degli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi, degli impianti cloro-soda, dei processi di fusione per la produzione di rame, piombo e zinco e dei cementifici (Fitzgerald & Clarkson, 1991; Mlakar et al., 2010). Una fonte primaria di mercurio in atmosfera ancora poco indagata è quella che riguarda il processo produzione del monomero cloruro di vinile, in cui il cloruro mercurico viene usato come catalizzatore. Si tratta di un processo in forte espansione soprattutto in Cina, ma non è ancora chiaro l'ammontare dei flussi di mercurio emessi sia dai fumi sia durante la rigenerazione dei catalizzatori impoveriti. Si stima che i flussi di mercurio emessi siano nell'ordine di alcune centinaia di tonnellate all'anno (Pacyna et al., 2010).

Tra le fonti secondarie, l'estrazione su scala ridotta di oro (e in minor parte di argento) rimane il settore di principale utilizzo del mercurio; essa contribuisce all'incremento delle quantità di mercurio disperse in ambiente, anche se in questo caso l'emissione avviene non nel comparto atmosferico, bensì nel comparto acque, con un inquinamento del suolo di carattere localizzato, quasi sempre in siti lontani dalle aree più densamente popolate. Altre fonti secondarie di inquinamento includono (Pacyna et al., 2010):

- l'uso di mercurio e dei suoi composti in settori industriali (ad esempio produzione cloruro di vinile, lavorazione del legno (Bollen et al., 2008), produzione di vernici, etc.), agricoli e farmaceutici;
- la cremazione (a causa delle otturazioni dentali negli individui deceduti);
- l'inadeguata eliminazione di prodotti contenenti mercurio, soprattutto in campo medico, scientifico (termometri, sfigmomanometri, etc.) e domestico (termostati, batterie, lampade a fluorescenza).

In particolare, le lampade a fluorescenza compatte (CFL) sono un'importante tecnologia per la riduzione della domanda di energia elettrica, con una diminuzione anche del flusso di mercurio emesso dalla combustione del carbone, ma di contro, in caso di non corretto smaltimento (le lampade a fluorescenza sono a tutti gli effetti rifiuti speciali), aumentano le concentrazioni di vapori di mercurio in atmosfera. Attualmente, lo standard di riciclaggio delle lampade a fluorescenza è ancora molto basso, anche se si tratta ormai di un prodotto a larghissima diffusione: secondo una ricerca giapponese, il 58% viene inviato a incenerimento, il 35% in discarica e solo il 7% viene correttamente smaltito, col riciclaggio del mercurio contenuto in esse. Le emissioni di mercurio dalle lampade a fluorescenza si sommano a quelle degli altri rifiuti domestici sopracitati, e si stima che a loro sia imputabile tra il 25 e il 50% delle emissioni totali della categoria (Asari et al., 2008).

In Tabella A.3 sono raccolti i dati riferiti ad alcuni studi sul contributo delle lampade a fluorescenza alle emissioni di mercurio totale. Malgrado la relativamente piccola quantità di mercurio contenuto in ognuna di esse, il grande mercato in cui sono coinvolte, in espansione negli ultimi anni, fa sì che questo tipo di lampade rappresenti una categoria significativa negli inventari delle emissioni di mercurio. Ad esempio, nei soli Stati Uniti si stima che in circolazione ce ne siano 4,2 miliardi, di cui 700 milioni da smaltire annualmente (Eckelman et al., 2008).

| <i>Aree geografiche</i> | [kgHg] | [%] |
|--------------------------------|---------------|------------|
| Cina | 24.520 | 4,6 |
| Giappone | 1.100 | 4,1 |

| | | |
|-------------------|--------|-----|
| Messico | 229 | 0,7 |
| USA | 1.400 | 1 |
| Nord-est USA | 227 | 5 |
| Europa | 210 | 0,1 |
| Federazione Russa | 550 | 1,3 |
| Globale | 66.400 | 3 |

Tabella A.3 – Contributo delle lampade a fluorescenza alle emissioni totali di mercurio (Eckelman et al., 2008).

Nel mondo, molti paesi hanno adottato diverse interessanti politiche riguardanti le lampade a fluorescenza. I settori principali in cui si va a regolamentare sono il limite di contenuto di mercurio, l'aumento del riciclaggio del prodotto e la restrizione nell'uso delle lampadine ad incandescenza. In Europa, la Direttiva 2002/95/CE vietava a partire dal luglio 2006 di commercializzare apparecchiature elettriche ed elettroniche contenenti sostanze tossiche quali piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente, bifenili polibromurati (PBB) o etere di difenile polibromurato (PBDE). Tuttavia, dato l'importantissimo risparmio energetico offerto dall'uso delle lampade a fluorescenza compatte, la Direttiva esentava da tale obbligo la vendita di tali lampade per un quantitativo massimo di mercurio pari a 5 mg per lampada (Eckelman et al., 2008).

Un'ulteriore fonte documentata di emissione di mercurio in ambiente sono le acque reflue urbane, anche dopo trattamento ai fanghi attivi. Anzi, è provato che il trattamento a fanghi attivi può aumentare il rischio legato alla contaminazione di mercurio, dando origine a forme alchilmercuriali più tossiche di quelle di partenza. Durante tale trattamento, infatti, l'intensa attività batterica necessaria alla depurazione delle acque avvia anche dei processi di metilazione indesiderati che portano ad un aumento della percentuale di metilmercurio rispetto alla concentrazione di mercurio totale. Questo fenomeno causa un'emissione diretta nel comparto acque e si traduce in un aumento delle concentrazioni di metilmercurio nei sedimenti fluviali e marini, nonché in un incremento della bioaccessibilità del mercurio (Shoham-Frider et al., 2007).

L' Environmental Protection Agency (EPA) statunitense nel 1997 ha pubblicato uno studio (il "Mercury Study Report to Congress") che qui si cita come esempio per comprendere l'importanza relativa delle principali fonti di mercurio in un'economia industriale

avanzata. Nel terzo volume di questo studio (“Fate and transport of mercury in the environment”) si stabiliva che le emissioni atmosferiche da mercurio di origine antropica negli Stati Uniti erano così suddivise:

- Impianti termoelettrici a carbone 32,6%
- Impianti termoelettrici a petrolio e gas 0,13%
- Incenerimento di rifiuti urbani 18,7%
- Incenerimento di rifiuti ospedalieri 10,1%
- Caldaie 18%
- Altre fonti di combustione 7,5%
- Impianti cloro-soda 4,5%
- Processo di fusione del piombo 0,06%
- Processo di fusione del rame 0,04%
- Altro 8,3%

Nel complesso, secondo l’EPA, l’87% delle emissioni in ambiente è attribuito a sorgenti che utilizzano fonti di combustione. Lo studio dell’EPA precisa però che la determinazione delle emissioni di mercurio conserva ancora molte incertezze, e ammette che altre ricerche hanno fornito diverse stime delle emissioni, anche usando metodi simili tra loro.

Aldilà dei valori precisi, tuttavia è interessante confrontare la ripartizione delle emissioni negli Stati Uniti con quelle della Cina, in cui l’economia è ancora in forte sviluppo e quindi si hanno grosse differenze tra i settori industriali primari. Uno studio di Jiang, Shi e Feng del 2006 suddivide la percentuale di emissioni di mercurio imputabile a vari settori nel seguente modo:

- Lavorazione di metalli non ferrosi (in particolare estrazione di oro e mercurio) 45%
- Impianti termoelettrici a carbone 38%
- Altre attività industriali (principalmente nel settore dell’industria chimica) 17%

L'inventario più aggiornato delle emissioni di mercurio antropogeniche, non solo negli Stati Uniti e in Cina ma a livello globale, è quello effettuato dall'UNEP (United Nations Environment Programme) e dall'AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) nel 2008. La stima delle emissioni, riferite all'anno 2005 e divise per settori e aree geografiche, è raccolta nelle Tabelle A.5 (fonti primarie), A.6, A.7 e A.8 (fonti secondarie). In Tabella A.6 e A.7 i valori indicati corrispondono a stime rispettivamente conservative e in eccesso. La categoria "Sud America" comprende anche le emissioni del Centro America e della zona caraibica.

| Emissioni [ton] | Combustione combustibili fossili | Produzione metalli non ferrosi | Produzione ghisa e acciaio | Produzione cemento | Produzione oro su grande scala | Produzione mercurio | Impianti cloro-soda |
|------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| Africa | 37,3 | 2,1 | 1,6 | 10,9 | 8,9 | 0,0 | 0,1 |
| Asia | 622,1 | 90,0 | 24,1 | 137,7 | 58,9 | 8,8 | 28,7 |
| Europa | 76,6 | 9,4 | 9,4 | 18,8 | 0,0 | 0,0 | 6,3 |
| Russia | 46,0 | 5,2 | 2,6 | 3,9 | 4,3 | 0,0 | 2,8 |
| Nord America | 71,2 | 5,7 | 14,4 | 10,9 | 12,9 | 0,0 | 6,5 |
| Sud America | 8,0 | 13,6 | 1,8 | 6,4 | 16,2 | 0,0 | 2,2 |
| Oceania | 19,0 | 6,1 | 0,8 | 0,4 | 10,1 | 0,0 | 0,2 |
| Totale | 880,2 | 132,0 | 54,8 | 189,0 | 111,3 | 8,8 | 46,8 |

Tabella A.5 – Emissioni di mercurio come sottoprodotto da fonti primarie in atmosfera nel 2005 (Pacyna et al., 2010).

| Emissioni [ton] | Batterie | Strumenti di misura e controllo | Illuminazione | Strumenti elettrici | Altro | Totale |
|------------------------|-------------|---------------------------------|---------------|---------------------|-----------|----------|
| Asia | 12,1 – 21,3 | 17 - 41 | 5,4 - 15 | 10 - 19 | 7,5 - 17 | 52 – 114 |
| Europa e Russia | 2,9 - 4 | 6,9 - 11 | 3 - 6 | 4 - 6 | 11 - 19 | 27 – 45 |
| Africa | 0,7 – 1,2 | 3 - 6 | 0,7 - 2 | 1,5 - 3 | 1,3 – 1,7 | 6 – 12 |
| Nord America | 2 - 2 | 5 - 9 | 2 - 4 | 9 - 14 | 9 - 17 | 27 – 45 |

| | | | | | | |
|-------------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sud America | 0,8 – 1,3 | 3 - 8 | 1,4 – 2,4 | 1,6 – 3,6 | 1,5 – 2,5 | 8 – 15 |
| Oceania | 0,1 – 0,2 | 0,3 - 1 | 0,1 – 0,2 | 0,3 – 0,4 | 0,2 – 0,3 | 1 – 2 |
| Totale | 20 - 31 | 33 - 74 | 13 - 28 | 26 - 47 | 29 - 58 | 120 - 237 |

Tabella A.6 – Emissioni di mercurio per uso intenzionale da fonti secondarie nel 2005 per tipologia di prodotto (Pacyna et al., 2010).

| Emissioni [ton] | Rottura | Incenerimento rifiuti | Discarica | Scarto Hg metallico | Riciclo rifiuti | Totale |
|------------------------|-----------|--------------------------|-----------|------------------------|--------------------|-----------|
| Asia | 2,7 - 8 | 20,3 – 22,3 | 24 - 72 | 2,4 – 3,4 | 3,1 – 10,3 | 53 – 121 |
| Europa e Russia | 1,3 - 5 | 17 - 18 | 6 - 18 | 1,3 – 1,3 | 1,2 – 2,4 | 27 – 45 |
| Africa | 0,3 – 0,6 | 3 - 4 | 3 - 8 | 0,1 – 0,1 | 0 – 0,1 | 6 – 12 |
| Nord America | 1 - 4 | 14 - 16 | 6 - 18 | 4 - 4 | 1 - 4 | 27 – 45 |
| Sud America | 0,5 – 1,5 | 2 - 2 | 5 - 15 | 0,4 – 0,4 | 0 – 0,2 | 8 – 19 |
| Oceania | 0,1 – 0,2 | 0,4 – 0,4 | 0,3 - 1 | 0,2 – 0,2 | 0,1 – 0,2 | 1 – 2 |
| Totale | 6 - 18 | 57 - 62 | 45 - 133 | 7 – 7 | 5 - 16 | 120 - 236 |

Tabella A.7 – Emissioni di mercurio per uso intenzionale da fonti secondarie nel 2005 per tipologia di sorgente (Pacyna et al., 2010).

| Emissioni [ton] | Cremazione | Miniere d'oro artigianali e su piccola scala |
|------------------------|------------|---|
| Asia | 18,52 | 264 |
| Europa e Russia | 3,75 | 4 |
| Africa | 0,5 | 8 |
| Nord America | 1 | 6 |
| Sud America | 1,4 | 69 |

| | | |
|---------|------|-----|
| Oceania | 0,01 | 0,2 |
| Totale | 26 | 350 |

Tabella A.8 – Emissioni di mercurio da cremazione e miniere d'oro artigianali e su piccola scala nel 2005 (Pacyna et al., 2010).

In dati dell'inventario delle emissioni antropogeniche di mercurio in atmosfera sono riassunti nelle Figure A.5 e A.6, che si riferiscono ai dati globali divisi rispettivamente per settore e area geografica.

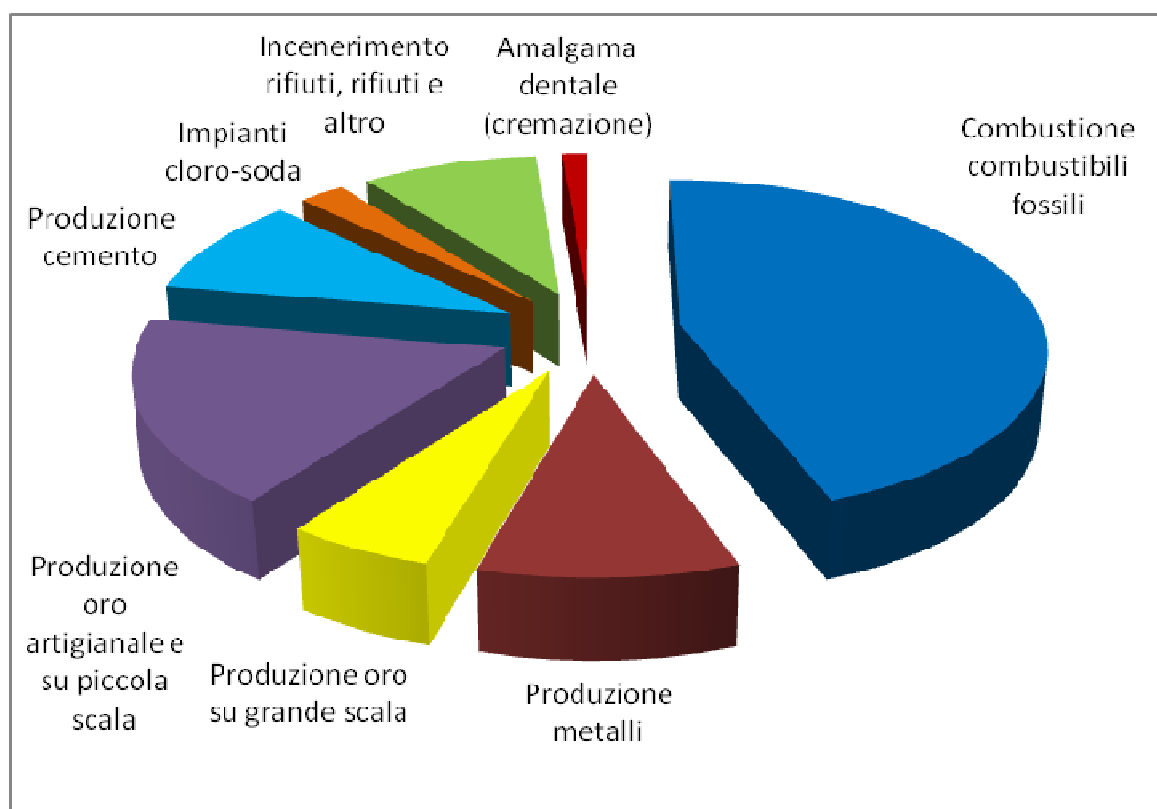


Figura A.5 – Emissioni antropogeniche globali di mercurio in atmosfera nel 2005 divise per settore.

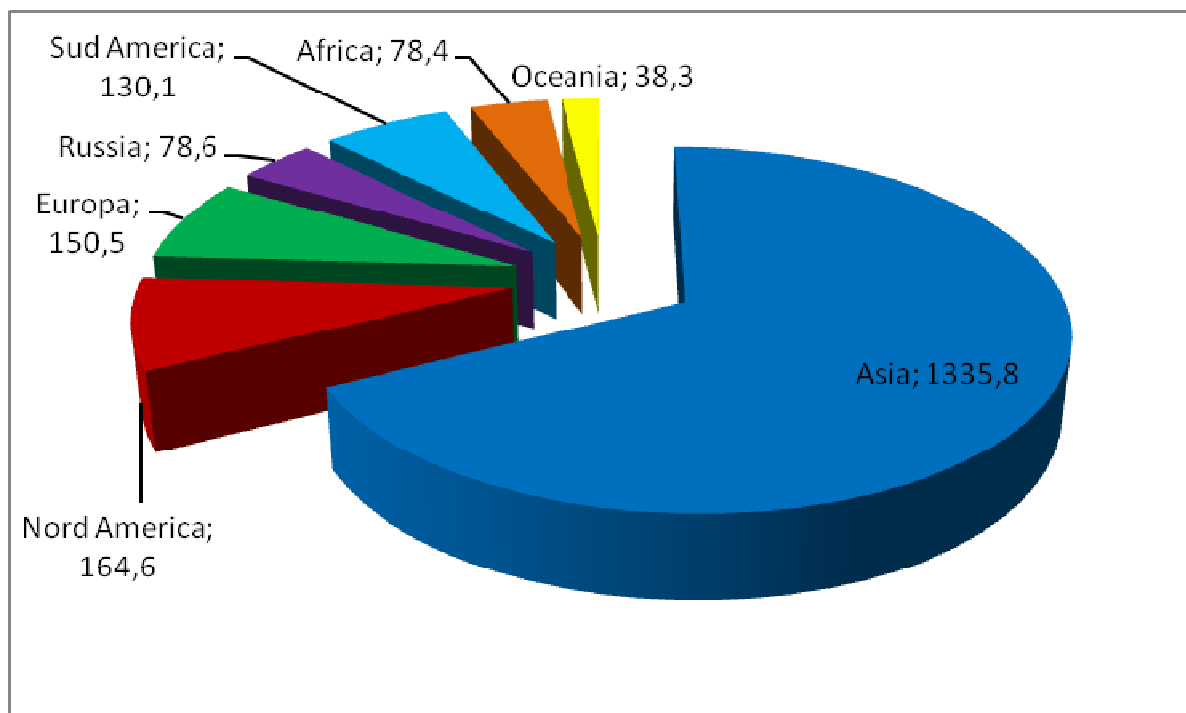


Figura A.6 – Emissioni antropogeniche globali di mercurio in atmosfera nel 2005 divise per area geografica.

Secondo l’inventario dell’AMAP/UNEP, la Cina, l’India e gli Stati Uniti, sono responsabili da soli del 60% delle emissioni di mercurio mondiali (1115 tonnellate emesse su 1930 tonnellate totali). La sola Cina contribuisce al 40% delle emissioni totali (Pacyna et al., 2010). Un altro studio stima invece che la Cina sia responsabile addirittura del 54-56% delle emissioni mondiali di mercurio (Li et al., 2009).

Si tratta in ogni caso di una percentuale molto alta, che oltretutto è destinata ad aumentare, visto il forte slancio dell’economia cinese e confrontando questo dato con quelli passati (ad esempio, nel 1990 la stima delle emissioni cinesi rispetto al totale mondiale era del 30%). In particolare, la sorgente di emissione destinata a crescere a dismisura sarà quella degli impianti a carbone, poiché lo sviluppo economico della Cina sta causando una levitazione del fabbisogno energetico. Questo problema per le economie occidentali ha una rilevanza minore, dato che si ricorre maggiormente a impianti termoelettrici a petrolio o gas (che emettono pochissimo mercurio) rispetto agli impianti a carbone. Inoltre, rispetto a un’economia come quelle statunitense o europea, al di là delle differenze nei settori industriali più importanti, c’è anche una drammatica difformità nei processi e nelle tecniche di controllo dell’inquinamento a spiegare l’enorme fetta di emissioni globali di mercurio attribuite alla Cina (Jiang, Shi & Feng, 2006).

Il caso della Cina è il più evidente, ma l'inquinamento da mercurio è un problema che desta forte preoccupazione in tutte le economie asiatiche in via di sviluppo: casi di siti contaminati da elevato inquinamento da mercurio sono documentati anche in Giappone, India, Corea del Sud, Kazakistan e Filippine (Li et al., 2009). A livello mondiale, si stima che le emissioni di mercurio dovute alle attività umane aumentino del 5% ogni anno (Zhang et al., 2002).

L'inventario dell'AMAP/UNEP del 2005 comprende anche uno studio sulla distribuzione globale delle emissioni antropogeniche di mercurio, che qui è riportato in Figura A.7. La stima è stata effettuata utilizzando una griglia di 259.200 celle per rappresentare la superficie terrestre. Ad ogni cella della griglia corrisponde un valore di kg di mercurio emesso, contrassegnato da colori sempre più scuri per valori crescenti.

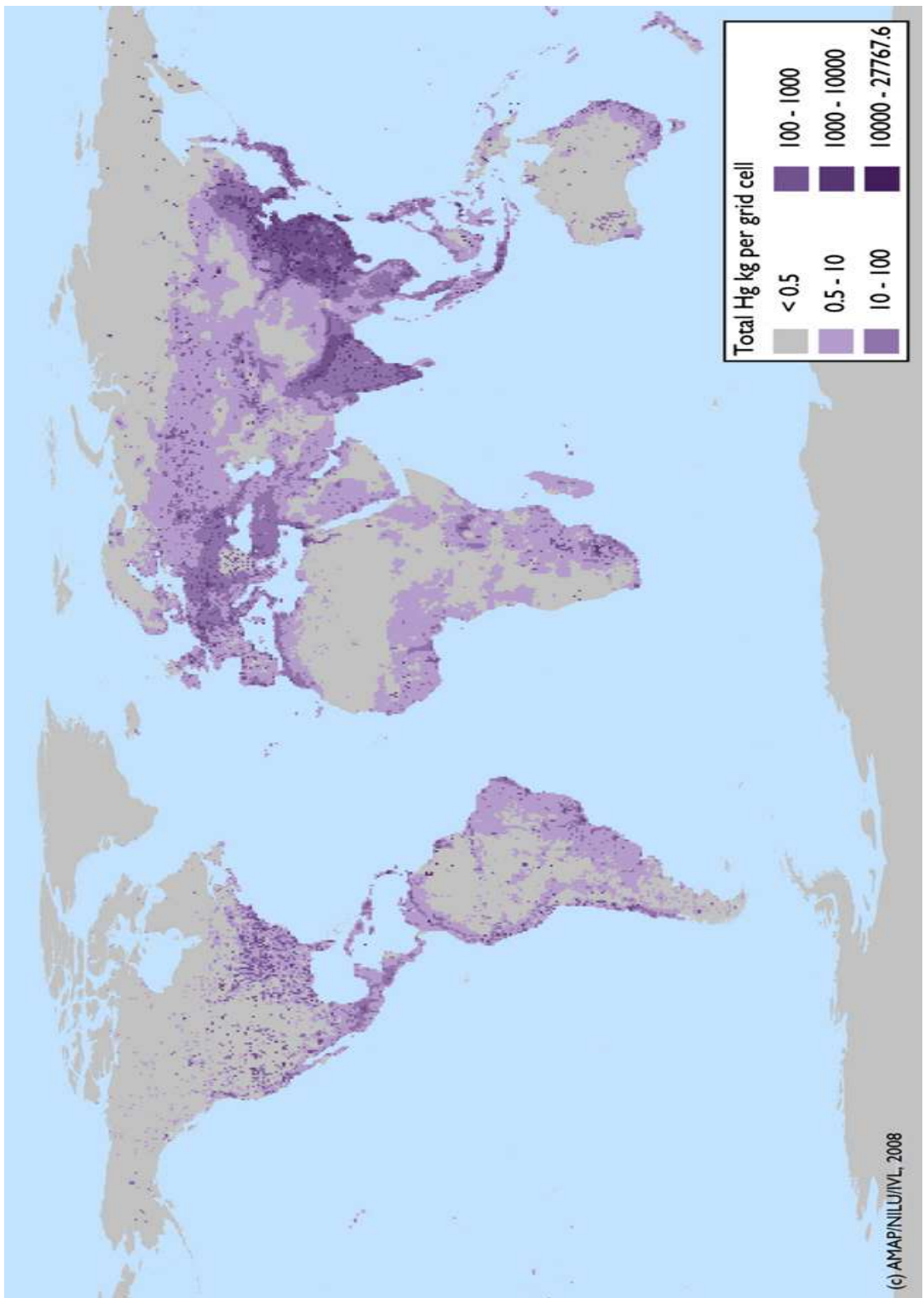


Figura A.7 – Distribuzione globale delle emissioni di mercurio antropogeniche nel 2005
(Pacyna et al., 2010)

APPENDICE B: Esposizione a MeHg dovuta al consumo di pesce

La tematica dell'analisi di rischio per suoli e sedimenti contaminati da mercurio è affrontata in numerosi studi, poiché si tratta di un settore di ricerca con ancora enormi margini di miglioramento nella base di conoscenze. Tuttavia, l'esposizione a mercurio presente nei suoli ha rilevanza esclusivamente dal punto di vista locale, poiché le concentrazioni di fondo dovute alle emissioni globali di mercurio non generano un rischio sanitario rilevante. Quindi, a livello internazionale, la tematica tossicologica maggiormente oggetto di studio inerente al mercurio è di gran lunga la valutazione del rischio sanitario per esposizione a metilmercurio dovuta a consumo di pesce.

Il maggior interesse della comunità scientifica nello studio dell'esposizione a metilmercurio rispetto alle altre forme è giustificato anche dal fatto che esso è la specie più tossica per l'uomo e in generale per gli ecosistemi tra tutte le specie del mercurio. Mentre però nel terreno il metilmercurio è presente sempre in piccole concentrazioni, nei pesci può raggiungere picchi di concentrazione particolarmente elevati e preoccupanti.

Anche in questo caso, il parametro usato per definire il rischio di esposizione e la relazione dose-risposta è la dose di riferimento giornaliera (RfD), ovvero la dose massima a cui un individuo può essere esposto giornalmente senza che intervengano effetti dannosi per la salute. Il "Mercury study report to congress" effettuato dall'US EPA nel 1997 esclusivamente sulla popolazione americana definisce un RfD per il metilmercurio di $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (kg di peso corporeo) (Vol. IV, US-EPA, 1997; Reis et al., 2009).

Dagli studi risulta che il consumo di pesce è senz'altro la via di esposizione principale al metilmercurio. Gli aspetti più importanti nel quantificare l'esposizione per l'uomo sono:

- La quantità di pesce consumato
- Il peso corporeo dell'individuo consumatore di pesce
- I livelli di metilmercurio in diverse specie di pesce commestibili
- La frequenza del consumo di pesce

Data la grande variabilità di questi importanti aspetti, che possono essere profondamente diversi da un individuo all'altro, la procedura che si usa nella valutazione del rischio all'esposizione di metilmercurio consiste nel dividere la popolazione in classi di consumatori (quanti assumono $1 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ di pesce, quanti ne assumono 2, etc.) e studiare la

relazione dose-risposta tra quantità di pesce assunto e concentrazioni di mercurio nel sangue o nei capelli in un campione di individui. La funzione dose-risposta è usata in ogni classe di consumatori, e la somma dei risultati permette di stimare il rischio totale per la popolazione (Sullivan et al., 2001).

Le specie ittiche commerciali in cui si registrano le maggiori concentrazioni medie di metilmercurio sono lo sgombro ($0,73 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), lo squalo ($0,99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), il pesce spada ($0,97 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e il pesce azzurro ($1,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Hansen and Dasher, 1997). Per completezza, e per sottolineare ancora una volta l'incertezza dominante negli studi sul mercurio, riportiamo i valori proposti da un altro studio (Health Canada, 2007), diversi da quelli appena citati, ma che comunque mantengono ordini di grandezza e rapporti tra specie simili:

- Tonno: da $0,06$ a $0,93 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (a seconda della specie)
- Squalo: da $0,64$ a $1,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (a seconda della specie)
- Pesce spada: $1,82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
- Barracuda: $0,77 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
- Luccio: $0,37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Le concentrazioni di metilmercurio sono invece molto più basse in altre specie di grande consumo, quali ad esempio il merluzzo (tra $0,06$ e $0,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e i gamberi ($0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Il consumo di pesce dipende dalla dieta tipica delle varie popolazioni e, data la grande varietà di gruppi etnici presenti sul suolo degli Stati Uniti, lo studio dell'EPA divide la popolazione in tre macrogruppi: bianchi non ispanici, neri non ispanici e altri. Una delle maggiori difficoltà nello stimare la relazione dose-risposta nello studio del metilmercurio è proprio la grande variabilità dell'esposizione da individuo a individuo, dovuta alle differenze nel consumo abituale di pesce: nella popolazione americana, le quantità di pesce consumato variano tra 0 e $300 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$. Dalle ricerche effettuate è risultato che il gruppo che consuma meno pesce è quello dei bianchi non ispanici ($73 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$), seguiti dai neri non ispanici ($97 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$) e dalla categoria "altri" ($123 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$). Nel gruppo "altri" rientrano ad esempio le etnie asiatiche, quelle delle isole del pacifico e quelle caraibiche, che notoriamente sono popolazioni nella cui dieta il consumo di pesce è preponderante.

Basandosi su queste statistiche, lo studio arriva a stimare che il 9% della popolazione americana supera il valore di RfD definito poc'anzi. Se si considerano però soltanto i dati

relativi ai bambini tra i 3 e i 6 anni, si calcola che approssimativamente il 25% del campione supera l'RfD, e che il 5% la oltrepassa addirittura di 2÷3 volte. Il motivo è che il consumo da parte dei bambini di quantità di pesce pari a quelle degli adulti ha una incidenza molto più elevata sulla loro salute, dato il ridotto peso corporeo (Vol VII, US-EPA, 1997). Ad esempio, prendendo il caso del consumo di pesce spada (una delle specie ittiche con maggiori concentrazioni di metilmercurio nel corpo) e considerando la dose media giornaliera propria di ciascuna classe di età, un adulto assume $0,67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ di metilmercurio, un bambino tra i 5 e gli 11 anni assume $0,97 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ di metilmercurio e un bambino tra gli 1 e i 4 anni assume $1,27 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ di metilmercurio, sebbene le dosi consumate siano statisticamente minori per le ultime due categorie (Health Canada, 2007).

L'RfD definito dall'EPA è stato stimato usando come bioindicatori le concentrazioni di mercurio rilevato nel sangue e nei capelli della popolazione americana (sebbene nel "Mercury study report to congress" si sottolinei la carenza di dati a riguardo e la mancanza di studi su campioni pienamente rappresentativi) e come indicatori di riferimento sugli effetti neurotossici i dati relativi alle popolazioni irachene soggette a esposizione ad alte dosi di metilmercurio negli anni '70. La concentrazione media stimata di mercurio nel sangue tra la popolazione americana è minore di $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, con valori di picco fino a $30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentrazione media stimata di mercurio nei capelli è invece minore di $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, con valori di picco oltre i $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. L'RfD stabilito dall'EPA è associato a concentrazioni di mercurio nel sangue di $4\div 5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ e nei capelli di circa $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, quindi è lecito affermare che la popolazione statunitense è esposta a contaminazione di mercurio oltre i livelli di guardia (Vol. VII, US-EPA, 1997).

Per valutare la gravità dell'esposizione a metilmercurio tramite il consumo di pesce bisogna calcolare l'indice di rischio HI_{MeHg} , dato dal rapporto tra la dose cronica giornaliera di metilmercurio (CDI_{MeHg}) e l' RfD_{MeHg} . La formula per la determinazione della CDI è del tutto simile a quella per la contaminazione dei suoli (Capitolo 2), tuttavia con alcune differenze:

$$CDI_{\text{MeHg}} = \frac{C_{\text{MeHg}} \cdot CR \cdot BF}{BW}$$

dove C_{MeHg} è la concentrazione di metilmercurio (o di mercurio totale) nei tessuti delle specie ittiche più diffuse nelle diete ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), CR è il fattore di contatto, inteso come la quantità di pesce consumata giornalmente ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), BF è il fattore di biodisponibilità (assunto per il metilmercurio al 100%, minore se si usano i dati di mercurio totale) e BW è il peso del corpo umano (kg). Il rapporto tra CDI_{MeHg} e RfD_{MeHg} ci restituisce l'indice di

rischio HI_{MeHg} , ossia una percentuale esplicativa di quanto la soglia massima a cui sicuramente non si hanno effetti negativi (rischio zero) viene superata.

Secondo una ricerca del ministero della salute canadese effettuata nel 2004 sulla popolazione nazionale, per gli adulti le uniche specie che consumate regolarmente portano a un HI_{MeHg} maggiore di 1 (in cui quindi la dose assunta è maggiore della dose massima consentita) sono lo squalo (1,06) e il pesce spada (1,43). Per le donne in stato di gravidanza e i bambini, invece, il consumo regolare di numerose altre specie di pesce porta sistematicamente a un pericoloso superamento della soglia di rischio zero; il dato più eclatante è quello relativo al consumo di pesce spada nei bambini tra gli 1 e i 4 anni, in cui si ha un ER di 6,3 (Health Canada, 2007).

Il limite massimo di pesce assumibile giornalmente (CR) è dato da:

$$CR_{\max} = \frac{RfD_{MeHg} \cdot BW}{C_{MeHg}}$$

Spesso, a fini divulgativi, ha più senso calcolare la quantità di pesce assumibile settimanalmente, semplicemente moltiplicando per 7 il valore di CR. Uno studio commissionato dal governo dello stato canadese di Alberta e pubblicato nel 2009 sulla valutazione di rischio all'esposizione di metilmercurio dovuto al consumo di pesce fissa il valore di CR per gli adulti sui $480 \text{ g} \cdot \text{wk}^{-1}$, anche se si tratta solo di un'indicazione, dato che andrebbero considerate le specie di pesce di cui ci si nutre coi loro diversi livelli di metilmercurio nei tessuti. Naturalmente, per le donne in stato di gravidanza e per i bambini la dose massima consentita per avere rischio zero è ancora più bassa (rispettivamente $170 \text{ g} \cdot \text{wk}^{-1}$ per le donne incinte, tra i 40 e i $74 \text{ g} \cdot \text{wk}^{-1}$ per i bambini a seconda dell'età). Si può notare che questi valori sono molto bassi rispetto alla dose di pesce mediamente assunta dalla popolazione canadese, calcolata su base statistica e in linea coi valori dello studio dell'EPA del 1997 sulla popolazione americana riportati in precedenza nel presente capitolo (Government of Alberta, 2009).

La valutazione del rischio per un'inquinante viene ovviamente stravolta se cambiamo il valore di RfD. Purtroppo, la determinazione dell'RfD per il metilmercurio (e in generale per tutte le forme contaminanti di mercurio) non è condivisa e molti studi adottano valori diversi tra loro, arrivando a conclusioni radicalmente diverse. Si è visto come il valore proposto dall'EPA sia di $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ di metilmercurio; ma, ad esempio, lo studio in Alberta del 2009 utilizza i seguenti valori di RfD, definiti dal Bureau of Chemical Safety (BCS) nel 2004:

- $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ per donne in stato di gravidanza e bambini entro gli 11 anni;

- $0,47 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ per adulti.

Il BCS si occupa di valutare periodicamente le ricerche sul metilmercurio per aggiornare e modificare nella maniera appropriata l'RfD, prendendo in considerazione ogni nuova scoperta sulla tossicità del metilmercurio (la stessa cosa fa per tutte le sostanze chimiche inquinanti). In generale, si può notare come il grado di prudenza e di consapevolezza sulla pericolosità di questo tipo di esposizione sia costantemente in crescendo: il valore di RfD diminuisce infatti sempre più col passare degli anni, anche se la sua definizione è diversa a seconda delle organizzazioni che la propongono. Nel 1972, l'OMS aveva stimato un RfD pari a $0,71 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, mentre attualmente la stessa OMS lo fissa a $0,23 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (sancito nel 2003). Tale valore è però ancora diverso da quelli definiti dall'EPA e dal BCS visti in precedenza; questo fatto è un'ulteriore dimostrazione della grande incertezza che percorre lo studio del mercurio (Health Canada, 2007).

A partire dagli anni '70, molte nazioni hanno condotto campagne di prevenzione e informazione sui danni da intossicazione cronica di mercurio dovuti al consumo di pesce, oltre che tentare di ridurre le emissioni antropiche. Molti enti governativi, come la Environmental Protection Agency (EPA) e la Food and Drug Administration (FDA) negli Stati Uniti, la Health Canada, il Dipartimento Generale per la Salute e i Consumatori dell'Unione Europea, l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) e l'Organizzazione per l'Alimentazione e l'Agricoltura (FAO) delle Nazioni Unite hanno fornito delle linee-guida al fine di limitare l'esposizione al metilmercurio dovuta al consumo di pesce. Oltre quindi al controllo delle sorgenti e agli interventi per la restrizione del carico di mercurio in ambiente, la principale strategia di riduzione dell'esposizione per gli esseri umani rimane la diminuzione del consumo di pesce.

Secondo una ricerca dell'OMS sulla popolazione di Honk Kong, la concentrazione limite di mercurio nel pesce destinato al consumo alimentare è $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e superato questo valore il pescato non dovrebbe essere venduto (Dickman and Leung., 1998).

Nella normativa dell'Unione Europea, i livelli massimi di mercurio consentiti per la vendita del pescato sono indicati nel Regolamento (CE) n. 1881/2006. La concentrazione massima ammissibile è anche in questo caso di $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ad esclusione di alcune specie ittiche (compresi tonni, pesci spada e squaloidi) il cui livello massimo è di $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Studi canadesi giungono alla stessa conclusione ($0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), precisando che comunque il consumo di specie ittiche contenenti concentrazioni di metilmercurio comprese tra $0,1$ e $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ andrebbe in ogni caso limitato (Government of Alberta, 2009).

La realtà dei fatti ci continua a dire però che la relazione tra dose e effetto non è ancora chiara né priva di controversie. Vari studi su popolazioni affette da contaminazione cronica da mercurio sono stati effettuati e confrontati tra loro, tuttavia sempre con scarso successo nel trovare dei riferimenti certi. I principali studi di monitoraggio di tali popolazioni sono stati effettuati a Minamata, in Iraq, nelle Isole Fær Øer, nelle Isole Seychelle e in Brasile nella foresta amazzonica. Nessuno di questi ha però fornito dei criteri di valutazione del rischio univoci, sia per la diversità delle condizioni di esposizione e delle vie di ricezione, sia per i differenti metodi di determinazione dell'esposizione. In particolare, per esigenze specifiche da caso a caso sono stati utilizzati diversi bioindicatori: in alcuni studi le concentrazioni di metilmercurio sono state calcolate su campioni di capelli, in altre su sangue di adulti o sangue intrauterino per studiare i livelli di contaminazione del feto (Silbergeld & Devine, 2000).

Attualmente, la maggior parte degli interventi preventivi è mirata a proteggere lo sviluppo del feto; in futuro si potrebbero avere ulteriori indicazioni riguardo al rischio cardiovascolare. In genere questi consigli tendono a comunicare il messaggio che il pesce è una buona fonte di nutrimento, che apporta significativi vantaggi per la salute, ma che i consumatori, e in particolare le donne in gravidanza o che prevedono di avere una gravidanza, le donne che allattano e i bambini piccoli dovrebbero evitare di cibarsi di quelle specie di pesci che si trovano ai vertici della catena trofica e che per tale motivo contengono livelli elevati di metilmercurio, limitare il consumo di pesce con livelli moderati di metilmercurio, e consumare pesce con bassi livelli di metilmercurio non più di due volte alla settimana.

APPENDICE C: Parametri per l'analisi di rischio in siti contaminati da mercurio stimati dall'Environment Agency

L'istituzione di una banca dati condivisa per i parametri necessari alla valutazione del rischio sanitario per l'esposizione a mercurio è ben lontana dal realizzarsi, in particolare per suoli contaminati in cui bisogna considerare l'importanza delle diverse specie. Gli sforzi profusi in questo campo negli ultimi decenni si sono inevitabilmente scontrati con le intrinseche carenze del "knowledge" relativo all'argomento, in particolare nel quantificare le dosi di esposizione giornaliera, le dosi di riferimento giornaliere, le concentrazioni soglia di contaminante e nel definire gli effetti dannosi dell'esposizione a basse dosi.

Un importante contributo allo studio dell'analisi di rischio per siti contaminati da mercurio lo ha dato l'Environment Agency, un organo che collabora coi governi inglese e gallesse e che si occupa della protezione ambientale e di tracciare le linee guida per un'attenta regolamentazione in materia. Nel 2009 ha presentato lo studio "Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans - Mercury", che contiene specifiche e aggiornate informazioni sulla tossicità del mercurio e dei suoi composti e sull'esposizione da siti contaminati.

In esso, oltre a considerare le molteplici vie di esposizione del mercurio da un sito contaminato, si forniscono dei valori di riferimento per i principali parametri utili all'analisi di rischio stimati per specie diverse di mercurio. In realtà non vengono considerate tutte le possibili forme in cui il mercurio può essere rintracciato nei suoli e nei sedimenti, bensì tre categorie di composti del mercurio, tra le più diffuse nei suoli e tra le più tossiche per l'uomo. Le categorie riguardano l'esposizione a mercurio elementare, a mercurio inorganico divalente e a mercurio metilato.

Lo studio si divide in tre parti fondamentali:

- La determinazione degli HCV (Health Criteria Values) per le forme chimiche principali del mercurio rintracciabili nei suoli contaminati;
- La determinazione dei contributi di esposizione attribuibili a ogni via di esposizione per ogni tipologia di uso del suolo;

- La determinazione degli SGV (Soil Guideline Values) per le forme chimiche principali del mercurio a seconda dell'uso del suolo.

Ciascuna tematica viene di seguito approfondita.

1) Determinazione degli HCV (Environment Agency, 2009)

Gli Health Criteria Values (HCV) definiti dall'Environment Agency descrivono i livelli a cui l'esposizione per l'uomo a lungo termine a inquinanti del suolo è tollerabile o pone un rischio minimo. Sono quindi valori assimilabili agli RfD.

Essi sono ricavati separatamente per ciascuna forma chimica del mercurio (mercurio elementare, forme inorganiche divalenti e forme metilate), tenendo conto delle differenze nei tipi di esposizione, nelle cinetiche e nella tossicità. Le vie di esposizione considerate sono quelle più importanti in siti contaminati da mercurio, ovvero l'ingestione e l'inalazione.

A livello generale, per stabilire l'RfD è necessario utilizzare dei bioindicatori che permettano di capire come la concentrazione di mercurio nel corpo viene influenzata a seconda dell'esposizione. Negli studi tossicologici, i bioindicatori utilizzabili per l'uomo sono cinque: sangue, urine, unghie, capelli e denti. Nel campo della tossicologia del mercurio, non vengono mai utilizzati come indicatori le unghie (perché sono troppo spesso contaminate per contatto dermico con altre vie di esposizione), i denti (per la scarsa disponibilità di campioni), e l'urina (per la complessità della procedura da usare). La concentrazione di mercurio nel sangue viene spesso utilizzata come indicatore, ma la misura è valida e consistente solo per esposizioni recenti, e quindi si tratta di un indicatore poco adatto per uno studio di esposizione cronica e a basse dosi. Il bioindicatore migliore per studiare gli effetti a lungo termine dell'inquinamento da mercurio sull'uomo è quindi l'esame del capello, che inoltre è un indicatore di semplice reperibilità tra la popolazione (Peplow & Augustine, 2007). Tuttavia, date le difficoltà e le incertezze nel definire le relazioni dose-risposta riscontrate fino ad oggi nella tossicologia del mercurio, la stima dei valori di RfD per le varie specie presenta ancora parecchie incertezze.

L'Environment Agency definisce anche delle stime indicative delle dosi di esposizione medie giornaliere di fondo per gli adulti, ovvero i valori di ADI ("Average Daily Intake", $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$). L'ADI è pari al prodotto tra la concentrazione di inquinante per una specifica via di esposizione ($C_{j,i}$) e fattore di contatto per l'inquinante (CR_i), o altresì al prodotto tra CDI e peso corporeo. Per stimare le CDI per adulti e bambini, è stato considerato un peso medio

per adulto di 70 kg e un peso medio per bambino di 20 kg. Gli HCV sono raccolti in Tabella C.1, confrontati con le CDI di background stimate.

| Parametro | | Health Criteria Values (HCV) | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------|--------|
| | | Hg ⁰ | Hg ²⁺ | MeHg |
| RfD _{ing} | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | non ricavato | 2 | 0,23 |
| ADI _{ing} | μg·d ⁻¹ | trascurabile | 1 | 0,5 |
| CDI _{ing} adulti | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | - | 0,014 | 0,007 |
| CDI _{ing} bambini | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | - | 0,037 | 0,019 |
| RfD _{inal} | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | 0,06 | (0,06) | (0,23) |
| ADI _{inal} | μg·d ⁻¹ | 0,05 | - | - |
| CDI _{inal} adulti | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | 0,0007 | - | - |
| CDI _{inal} bambini | μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | 0,002 | - | - |

Tabella C.1 – Confronto tra HCV e MDI (Environment Agency, 2009).

L' RfD_{ing} per il mercurio elementare non è stato ricavato, poiché tale via di esposizione per Hg⁰ viene considerata trascurabile. Viceversa, secondo lo studio dell'Environment Agency non esistono dati sulla tossicità di mercurio inorganico e metilato per inalazione. I valori di RfD_{inal} per queste due forme di mercurio sono quindi stati stimati pari rispettivamente all' RfD_{inal} del mercurio elementare e all'RfD_{ing} dello stesso metilmercurio.

Inoltre, nello stabilire gli HCV per le forme di mercurio potenzialmente presenti in un sito contaminato non è stata considerata la via d'esposizione per contatto dermico. Benché infatti esistano indicazioni per cui il mercurio inorganico e i composti metilati possono essere assorbiti dall'organismo attraverso la pelle, non sono disponibili ancora dati sufficientemente affidabili per una buona stima degli HCV. La linea seguita dall'Environment Agency per stabilire successivamente gli SGV (Soil Guideline Values, ovvero le concentrazioni massime accettabili per decretare l'assenza di rischio sanitario) è stata quella di comparare l'esposizione per contatto dermico con quella per ingestione.

2) Determinazione dei contributi delle singole vie di esposizione all'esposizione (Environment Agency, 2009)

A seconda delle specie di mercurio presenti in un sito contaminato, le vie di esposizione con cui un ricettore umano può entrare in contatto con l'inquinante sono molto diverse. L'Environment Agency ha individuato i contributi delle singole vie di esposizione rispetto all'esposizione totale, per tre tipologie standard di uso del suolo: residenziale, agricolo e commerciale. Conoscendo le vie di esposizione preferenziali di ciascuna forma di mercurio, si può arrivare alla determinazione degli SGV nei suoli.

L'esposizione a mercurio elementare non è conteggiata per gli usi agricoli e commerciali del suolo, poiché in questo caso il valore di SGV non può superare quello del limite di saturazione di vapore nel suolo.

Le tabelle C.2, C.3 e C.4 sono divise in due parti: la prima sezione illustra, per ogni forma di mercurio, i rapporti dell'esposizione media giornaliera ADE (Average Daily Exposure) per ingestione e inalazione; la seconda sezione indica invece il contributo di ogni singola e rilevante via d'esposizione rispetto all'esposizione totale (espressi in percentuale). Le tre tabelle contengono i dati per suoli ad uso rispettivamente residenziale, commerciale e agricolo. I valori tabellari sono stati calcolati dall'Environment Agency usando il modello CLEA.

| Via di esposizione | Rapporti ADE | | |
|---|--|------------------|------|
| | Hg ⁰ | Hg ²⁺ | MeHg |
| ADE ingestione | | 0,93 | 0,82 |
| ADE inalazione | 1,00 | 0,07 | 0,18 |
| | Contributo all'esposizione totale per usi residenziali del suolo (%) | | |
| | Hg ⁰ | Hg ²⁺ | MeHg |
| Ingestione di suolo e polveri indoor | | 66,7 | 36,1 |
| Consumo di prodotti da coltivazioni in proprio (e di suolo attaccato) | | 30,1 | 16,3 |
| Contatto dermico (indoor) | | 0 | 0,7 |
| Contatto dermico (outdoor) | | 0 | 17,9 |
| Inalazione di polveri (indoor) | 0 | 0,2 | 0,1 |
| Inalazione di polveri (outdoor) | 0 | 0 | 0 |
| Inalazione di vapori (indoor) | 94,9 | 0 | 17,0 |
| Inalazione di vapori (outdoor) | 0 | 0 | 0 |
| Ingestione di fondo | | 3,0 | 12,0 |
| Inalazione di fondo | 5,1 | | |

Tabella C.2 – Contributi all'esposizione totale al mercurio di ogni rilevante via di esposizione espressi in %, relativi ad uso del suolo residenziale (Environment Agency, 2009)

| Via di esposizione | Rapporti ADE | |
|---|--|------|
| | Hg ²⁺ | MeHg |
| ADE ingestione | 1,00 | 0,99 |
| ADE inalazione | | 0,01 |
| | Contributo all'esposizione totale per usi agricoli del suolo (%) | |
| | Hg ²⁺ | MeHg |
| Ingestione di suolo e polveri indoor | 8,0 | 6,9 |
| Consumo di prodotti da coltivazioni in proprio (e di suolo attaccato) | 89,2 | 76,8 |
| Contatto dermico (indoor) | | |
| Contatto dermico (outdoor) | 0 | 3,4 |
| Inalazione di polveri (indoor) | | |
| Inalazione di polveri (outdoor) | 0 | 0 |
| Inalazione di vapori (indoor) | | |
| Inalazione di vapori (outdoor) | 0 | 0,6 |
| Ingestione di fondo | 2,8 | 12,2 |
| Inalazione di fondo | 0 | 0 |

Tabella C.3 – Contributi all'esposizione totale al mercurio di ogni rilevante via di esposizione espressi in %, relativi ad uso del suolo agricolo (Environment Agency, 2009)

| Via di esposizione | Rapporti ADE | |
|---|---|------|
| | Hg ²⁺ | MeHg |
| ADE ingestione | 0,83 | 0,96 |
| ADE inalazione | 0,17 | 0,04 |
| | Contributo all'esposizione totale per usi commerciali del suolo (%) | |
| | Hg ²⁺ | MeHg |
| Ingestione di suolo e polveri indoor | 98,5 | 79,5 |
| Consumo di prodotti da coltivazioni in proprio (e di suolo attaccato) | | |
| Contatto dermico (indoor) | 0 | 5,3 |
| Contatto dermico (outdoor) | 0 | 7,8 |
| Inalazione di polveri (indoor) | 0,6 | 0,5 |
| Inalazione di polveri (outdoor) | 0 | 0 |
| Inalazione di vapori (indoor) | 0 | 3,1 |
| Inalazione di vapori (outdoor) | 0 | 0,7 |
| Ingestione di fondo | 0,9 | 3,1 |
| Inalazione di fondo | 0 | 0 |

Tabella C.4 – Contributi all'esposizione totale al mercurio di ogni rilevante via di esposizione espressi in %, relativi ad uso del suolo commerciale (Environment Agency, 2009)

La modellizzazione suggerisce quindi che, per le forme inorganiche e metilate del mercurio, se il suolo contaminato è adibito ad usi residenziali o commerciali la principale via di esposizione è l'ingestione di suolo e di polveri indoor; se il suolo è invece adibito ad usi agricoli, la via di esposizione principale è rappresentata dal consumo di prodotti coltivati nel sito.

3) Determinazione degli SGV (Environment Agency, 2009)

I Soil Guideline Values (SGV) sono dei valori di riferimento consigliati per le concentrazioni massime accettabili di inquinanti in suoli adibiti ad usi differenti, in una valutazione del rischio a lungo termine. Essi sono concettualmente simili alle CSC introdotte dal Dlgs

152/06, ma in aggiunta sono state definite dall'Environmental Agency distintamente per mercurio elementare, forme inorganiche divalenti e forme metilate.

Per gli usi residenziale e agricolo del suolo, la determinazione degli SGV è basata su stime rappresentative dell'esposizione per bambini piccoli, poiché, a parità di contaminazione del suolo, sono i soggetti che assumono le dosi maggiori di inquinante, in relazione al loro ridotto peso corporeo.

Gli SGV per le tre forme chimiche del mercurio prese in considerazione differiscono significativamente l'una dall'altra per due ragioni principali: innanzitutto per la diversa tossicologia di ciascun composto, con mercurio elementare e mercurio metilato che sono le forme più tossiche rispettivamente per inalazione e ingestione; in secondo luogo per i diversi contributi all'esposizione precedentemente illustrati.

In Tabella C.5 sono raccolti i valori di SGV divisi per forma del mercurio e uso del suolo, stimati dall'Environment Agency con l'utilizzo del modello CLEA. I valori di concentrazione sono riferiti al terreno secco.

| Uso suolo | SGV mg·kg ⁻¹ | | |
|--------------|----------------------------|------------------|------|
| | Hg ⁰ | Hg ²⁺ | MeHg |
| Residenziale | 1 | 170 | 11 |
| Agricolo | 26 | 80 | 8 |
| Commerciale | 26 | 3600 | 410 |

Tabella C.5 – Soil Guideline Values: concentrazioni limite di riferimento per siti contaminati da mercurio (Environment Agency, 2009)

L'SGV per il mercurio elementare considera solo la via di esposizione per inalazione, che, come si è visto nella determinazione degli ADE, è molto importante in siti residenziali, meno per siti agricoli o commerciali. L'intrusione di vapori negli edifici è il principale percorso di esposizione. L'assunzione di mercurio elementare dovuto a ingestione è invece estremamente limitata, e inoltre le cinetiche di assorbimento nell'apparato digerente per Hg⁰ sono molto lente.

Dato che, per usi agricoli e commerciali, le vie preferenziali per l'esposizione sono di gran lunga quelle per ingestione, il rischio sanitario dovuto alla presenza di Hg⁰ in questi siti è molto ridotto. In questo caso, il valore di SGV proposto (26 mg·kg⁻¹) corrisponde alla

concentrazione limite di saturazione di vapore nel suolo, poiché non può essere maggiore.

La determinazione degli SGV per mercurio inorganico e metilmercurio prende in esame invece tutte le principali vie di esposizione, ovvero l'ingestione, l'inalazione e il contatto dermico. Le evidenti differenze tra i valori di SGV, a volte anche di due o tre ordini di grandezza, fa comprendere l'importanza dell'analisi di speciazione nel valutare l'insorgere di possibili rischi per la popolazione.

I valori di SGV stimati dall'Environment Agency sono indicativi di un potenziale inquinamento, ma sono solo il punto di partenza di una valutazione del rischio. Essi stabiliscono un livello di guardia da non superare, oltre il quale è necessario avviare una procedura di analisi di rischio sanitario.

APPENDICE D: Un esempio di analisi di rischio condotta in un sito contaminato da mercurio: il caso di Rosignano Solvay (Gibicar et al., 2009)

Rosignano Solvay è una frazione del comune di Rosignano Marittimo in provincia di Livorno. La frazione prende il nome dallo stabilimento chimico dell'industria belga "Solvay", fondata nel 1914 e un tempo dedita alla produzione di soda caustica, bicarbonato e carbonato di sodio. Negli anni il complesso chimico è stato ampliato notevolmente, tant'è che oggi in aggiunta produce cloruro di calcio, cloro, acido cloridrico, cloro metani, materie plastiche e perossido di idrogeno.

In Toscana, il mercurio è storicamente presente in ambiente come prodotto di consistenti fonti naturali. I giacimenti di cinabro (HgS) del Monte Amiata sono la principale fonte di mercurio in ambiente nella zona centrale della Toscana. Numerose sono ovviamente anche le fonti antropogeniche. L'estrazione mineraria di mercurio in quest'area era già praticata in epoca etrusca, ed è cessata definitivamente soltanto nel 1980. Alti livelli di background di mercurio sono così rintracciabili in suolo, vegetazione, aria, pesce e prodotti da agricoltura e allevamento.

Altre sorgenti di mercurio nella regione sono gli impianti di produzione di energia geotermica, che mobilizzano il mercurio naturale presente nel sottosuolo, e due importanti impianti cloro-soda, uno a Rosignano Solvay e l'altro a Saline di Volterra, vicino a Cecina.

L'impianto cloro-soda della Solvay è uno dei più grandi d'Europa e, dal 1940, utilizza processi cloro-soda a celle di mercurio, provocando elevate emissioni di mercurio nell'ambiente circostante, in particolare nel Mar Tirreno. L'impatto ambientale dovuto agli scarichi di mercurio nella zona sono oggetto di studio sin dagli anni '70. Prima del 1973, si stima che lo stabilimento scaricasse nelle acque costiere tra i 12.500 e i 14.500 kg di mercurio ogni anno. Negli anni 1975-1976, dopo che vennero installate per legge nuove strutture di trattamento degli scarichi, l'emissione era stata ridotta a 350-750 kg all'anno. Nel 2001, la stima della quantità di mercurio scaricata in ambiente dall'impianto era di 400-500 kg all'anno.

Il principale obiettivo dello studio di Gibicar et al. è stato quello di analizzare l'impatto delle emissioni di mercurio dall'impianto cloro-soda di Rosignano Solvay sull'ambiente locale. Per fare questo, l'equipe ha dovuto determinare le concentrazioni delle specie di mercurio presenti in atmosfera nei paesi circostanti, la deposizione di mercurio gassoso

proveniente dall'impianto, i livelli di mercurio totale e di metilmercurio nel suolo e nei vegetali cresciuti nelle vicinanze. I risultati sono stati poi confrontati con quelli rilevati in un'area rurale di riferimento distante 20 km dall'impianto. In aggiunta, sono stati determinati anche i livelli di mercurio totale e metilmercurio presenti nel pesce sia direttamente pescato in alcune località della zona costiera toscana (Rosignano Solvay, Castiglion della Pescaia, Piombino e Isola d'Elba), sia comprato nei mercati locali.

Per determinare l'esposizione a mercurio da diverse vie, sono stati calcolati i valori di dose cronica giornaliera CDI (nello studio chiamati PDI, "Probably Daily Intake") per inalazione (CDI_{inal}) e per ingestione (CDI_{ing}), che sommati danno il CDI_{tot} . I CDI sono stati stimati per esposizione a mercurio elementare, inorganico, metilato e totale, e i risultati sono stati rapportati ai relativi RfD (nello studio denominati PTDI, "Provisional Tolerably Daily Intake"), per la determinazione dell'indice di rischio HI.

In Tabella D.1 sono riassunti i risultati dello studio a Rosignano Solvay e nell'area di riferimento per quanto riguarda:

- le concentrazioni in atmosfera di mercurio gassoso totale (TGM, Total Gaseous Mercury), mercurio inorganico divalente (RGM, Reactive Gaseous Mercury) e mercurio associato a materia particolata (TPM, Total Particulate Mercury);
- le concentrazioni di mercurio totale TotHg e mercurio in forma metilata MeHg (nonché il loro rapporto) rilevato in precipitazioni, suolo e piante provenienti dalle coltivazioni agricole.

| | | | Rosignano Solvay | Area di riferimento |
|----------------------------|----------------------|---|-------------------------|----------------------------|
| Aria | TGM invernale | $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ | 8,0-8,7 | 1,5-5,5 |
| | TGM estivo | $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ | 2,8-4,2 | |
| | RGM | $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 277-691 | 87-326 |
| | TPM | $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 25-70 | 13-26 |
| Pioggia | TotHg | $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ | 6-15 | 4,6-5,5 |
| Suolo | TotHg | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso secco | 30,1-2919 | 30,4-341 |
| | MeHg | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso secco | 0,02-3,88 | 0,03-0,88 |
| | MeHg/TotHg | % | 0,51 | 0,28 |
| | Tasso Vaporizzazione | $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ | 0-45 | 0-2,5 |
| Prodotti agricoli vegetali | TotHg | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso secco | 0,05-111 | 0,22-54,7 |
| | | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso fresco | 0,01-24 | 0,03-17,1 |
| | MeHg | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso secco | 0,03-1,18 | 0,0-0,72 |
| | | $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso fresco | 0,002-0,348 | 0,01-0,29 |
| | | % | 1,87 | 1,63 |

Tabella D.1 – Concentrazioni di mercurio rilevate in aria, pioggia, suolo e prodotti agricoli (Gibicar et al., 2009)

I dati sul comparto atmosferico consentono di rilevare concentrazioni nelle vicinanze dell'impianto almeno doppie rispetto all'area di riferimento. Le emissioni gassose generate dall'impianto sono state stimate in $285 \text{ kg} \cdot \text{anno}^{-1}$. I risultati mostrano che solo il 4,2% di tali emissioni sono nella forma RGM, e solo l'1% nella forma TPM, mentre il resto delle emissioni gassose è composto da mercurio elementare.

I modelli di dispersione e deposizione del mercurio emesso in atmosfera dall'impianto consentono di affermare che solo il 14% si deposita entro un raggio di 5 km dall'impianto. Il rimanente 86% viene trasportato lontano dall'area e si disperde negli strati più alti dell'atmosfera, andando a contribuire all'inquinamento globale da mercurio.

Per quanto riguarda i dati sul suolo, le concentrazioni medie nei suoli nell'area della Solvey non si discostano molto dai valori dell'area di riferimento, anche se comunque si mantengono sempre più alti. L'unica punta ($2919 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) si trova in un sito di prelievo del campione molto prossimo all'impianto, in direzione ovest. I rapporti MeHg/TotHg nel suolo sono relativamente bassi, ma le reazioni di metilazione dipendono principalmente oltre che dalle concentrazioni di mercurio totale, dalla combinazione di alcune caratteristiche del suolo quali natura della materia organica, attività microbiologica, e pH.

La valutazione dello studio compiuta confrontando i dati raccolti sul campo e alcuni valori di riferimento per il suolo sulle concentrazioni limite di mercurio accettabili indica che comunque il livello di contaminazione del suolo non è pericoloso per un'esposizione diretta da parte di ricettori umani. I dati relativi al comparto non vengono infatti considerati nella successiva stima della dose cronica giornaliera.

Le concentrazioni presenti nelle culture agricole sono molto diverse tra diverse specie di piante, e dipendono dalle caratteristiche di assorbibilità delle varie culture. I prodotti agricoli sono comunque responsabili di una bassa esposizione per ricettori umani, e rivestono una certa importanza nell'analisi di rischio solo per quanto riguarda l'esposizione a mercurio inorganico.

Le concentrazioni di mercurio totale nei campioni di pesci indicano invece un alto livello di contaminazione. Il 39% delle specie analizzate eccede la concentrazione limite di $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ stabilita dall'Unione Europea (vedi Appendice B). In realtà, il problema della contaminazione della fauna ittica ha una grossa componente dovuta alle emissioni globali. In particolare, in tutta la fauna ittica del Mar Mediterraneo si riscontrano concentrazioni di metilmercurio superiori rispetto a quelle delle popolazioni oceaniche. Pare infatti che alcune caratteristiche ambientali del Mediterraneo (tra cui l'alta temperatura delle acque) favoriscano le reazioni di metilazione. Si sottolinea tuttavia che una ricerca condotta sulle specie ittiche del Mar Adriatico e Mar Ionio portò a stabilire che il 20% delle specie superava il limite dell'UE, circa la metà rispetto alla zona di mare interessata dall'inquinamento della Solvay.

L'analisi di esposizione nell'area di Rosignano Solvay effettuata nello studio ha portato a scoprire che la via di esposizione primaria a mercurio per la popolazione locale e per i dipendenti dello stabilimento chimico è l'inalazione di vapori di mercurio. L'esposizione giornaliera di mercurio gassoso inalato è di $0,06\text{-}2,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, di cui $0,05\text{-}1,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ sono trattenuti dall'organismo. Per l'area di riferimento, l'esposizione stimata per inalazione è pari a $0,03\text{-}0,11 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$.

Tuttavia, benché l'esposizione per inalazione nell'area di Rosignano Solvay sia di 18 volte superiore rispetto a quella dell'area di riferimento, essa è ancora relativamente bassa rispetto all'esposizione tollerabile stabilita dall'OMS di $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$. L'amalgama dentale, per esempio, è una fonte più significativa di esposizione a mercurio elementare: l'OMS stima che la maggioranza dei portatori di amalgama dentale siano esposti a una dose media inferiore ai $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$. Lo studio fa notare però che la somma delle due esposizioni porta ad eccedere il valore di esposizione tollerabile stabilito dall'OMS per il mercurio elementare.

L'altra via di esposizione più importante è quella dovuta a consumo di pesce contaminato. Contando un consumo medio di pesce locale di 32 g·d⁻¹ (valore di letteratura), la dose giornaliera di metilmercurio assunta è pari a 1,089 µg·kg⁻¹·d⁻¹.

In Tabella D.2 sono contenuti i dati finali dello studio, col confronto tra CDI e RfD per trovare l'indice di rischio sanitario per ogni categoria di specie del mercurio. I valori di RfD considerati nello studio sono presi da letteratura.

| | | | Hg ⁰ | Hg ²⁺ | MeHg | TotHg |
|-----|--------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|-------------|------------|
| CDI | µg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | Rosignano Solvay | 0,001-0,100 | 0,052-0,481 | 0,010-1.089 | 0,075-1.39 |
| | | Area di riferimento | 0,000-0,073 | 0,052-0,452 | 0,010-1.089 | 0,075-1.33 |
| RfD | µg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ | | 0,057 | 2 | 0,23 | 0,71 |
| HI | % | Rosignano Solvay | 2-175 | 3-24 | 4-474 | 11-196 |
| | | Area di riferimento | 1-128 | 3-23 | 4-474 | 11-188 |

Tabella D.2 – Calcolo degli indici di rischio (Gibicar et al., 2009)

L'indice di rischio definito per il mercurio totale a Rosignano Solvay è così suddiviso tra le varie vie di esposizione: più del 4% dovuto a inalazione, circa il 14% dovuto al consumo di prodotti vegetali locali e oltre il 160% per consumo di pesce pescato nelle zone costiere adiacenti a Rosignano. Nell'area di riferimento invece, i contributi all'indice di rischio sono 0,3% per inalazione, 10% per consumo di prodotti vegetali e oltre il 160% dovuto al consumo di pesce.

Il risultato della ricerca mostra che in conclusione l'indice di rischio per le popolazioni che vivono in prossimità dell'impianto cloro-soda rispetto alle popolazioni dell'area di riferimento è solo leggermente più elevato. Questo si spiega però con il grosso impatto dovuto all'esposizione a metilmercurio dovuto a consumo di pesce. Una distanza di 20 km dall'impianto è sufficiente per limitare l'esposizione umana a mercurio gassoso e suolo contaminato, ma non per evitare che il mercurio si diffonda nella fauna marina delle coste toscane.

Dato però il carattere globale della problematica del metilmercurio nei pesci, non ha senso attribuire le colpe della contaminazione del pescato all'impianto di Rosignano Solvay, benché questo sia responsabile di grosse emissioni di mercurio in ambiente. Lo studio mostra in definitiva che l'impatto ambientale negativo dovuto all'impianto cloro-soda sull'ambiente terrestre locale è circoscritto principalmente all'area immediatamente

vicina allo stabilimento, e che quindi la categoria più a rischio è quella dei dipendenti della Solvey.

Dal 2007 è cominciata nello stabilimento di Rosignano Solvey la progressiva dismissione della tecnologia delle celle a mercurio per la produzione di cloro e derivati, in favore della tecnologia delle celle a membrana, che non si basa sull'utilizzo di prodotti del mercurio. Il termine della conversione degli impianti cloro-soda a livello comunitario è stabilito per il 2010 (Regolamento (CE) n. 1102/2008).

BIBLIOGRAFIA

Agarwal R. & Toxics Link, Mercury Working Group, IPEN, 2006. Lead, cadmium and mercury: global heavy metals pollutants. IFCS Forum V Side Meeting on heavy metals, Budapest.

Alberta health and wellness, Government of Alberta, 2009. Human health risk assessment: Mercury in fish – Pine Coulee and Twin Valley Water Management Projects Southern Alberta.

APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), 2008. Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati (Revisione 2). Gruppo di lavoro APAT-ARPA/APPA-ISS-ISPEL.

APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), 2008. Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati – Appendici (Revisione 2). Gruppo di lavoro APAT-ARPA/APPA-ISS-ISPEL.

Asari M., Fukui K., Sakai S., 2008. Life-cycle flow of mercury and recycling scenario of fluorescent lamps in Japan. *Science of the total environment* 393, 1-10.

ASTM D 6722-01 (Reapproved 2006). Standard test method for total mercury in coal and coal combustion direct combustion analysis. ASTM International.

Barregard L., 2008. Exposure to inorganic mercury: from dental amalgam to artisanal gold mining. *Environmental research* 107, 4-5.

Biester H., Kilian R., Franzen C., Woda C., Mangini A., Scholer H.F., 2002. Elevated mercury accumulation in a peat bog of the Magellanic Moorlands, Chile (3°S) – An anthropogenic signal from the southern hemisphere. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 609-620.

Biester H., Scholz C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science & Technology* 31, 233-239.

Balyney M.B., Winn J.S., Nierenberg D.W., 1997. Handling dimethylmercury. *Chemical & Engineering News* 75, 7-10.

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta* 479, 233-248.

Bollen A., Wenke A., Biester H., 2008. Mercury speciation analyses in HgCl₂-contaminated soils and groundwater – Implications for risk assessment and remediation strategies. *Water research* 42, 91-100.

Cattani I., Spalla S., Beone G.M., Del Re A.A.M., Boccelli R., Trevisan M., 2008. Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films. *Talanta* 74, 1520-1526.

COM 2005 20 Final: Commission of the European communities, 2005. Commission staff working paper annex to the “Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on Community Strategy Concerning Mercury” – Extended impact assessment.

Davis A., Bloom N.S., Que Hee S.S., 1997. The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Solis and Sediments: A Review. *Risk Analysis* 17, 557-569.

Eckelman M.J., Anastas P.T., Zimmerman J.B., 2008. Spatial assessment of net mercury emissions from the use of fluorescent bulbs. *Environmental Sciences & Technology* 42, 8564-8570.

Environment Agency – Morgan H., De Burca R., martin J., Jeffries J., 2009. Soil guideline values for mercury in soil. Science report SC050021 / Mercury SGV.

Environment Agency and Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2002. Contaminants in soil: collation of toxicological data and intake values for humans.

Fernández-Martínez R., Loredó J., Ordóñez A., Rucandio M.I., 2005. Distribution and mobility of mercury in soils from an old mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Science of the total environment* 346, 200-212.

Fitzgerald W.F., Clarkson T.W., 1991. Mercury and Monomethylmercury: Present and Future Concerns. *Environmental Health Perspective*, Vol. 96, 159-166.

Gibicar D., Horvat M., Logar M., Fajon V., Falnoga I., Ferrara R., Lanzillotta E., ceccarini C., Mazzolai B., Denby B., Pacyna J., 2009. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. *Environmental reaserch* 109, 355-367.

Glodek A., Pacyna J.M., 2009. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment* 43, 5668-5673.

Guedron S., Grangeon S., Lanson B., Grimaldi M., 2009. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg Distribution in French Guiana. *Geoderma* 153, 331-346.

Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F., 2004. Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environmental Science & Technology* 38, 1487-1495.

Hansen J.C., Dasher G., 1997. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary exposed societies. *Reviews of environmental health* 12 (2), 107-116.

Health Protection Agency, 2007. HPA Compendium of Chemical Hazards – Inorganic mercury/elemental mercury.

Hintelmann H., 1999. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation. *Chemosphere* 39, 1093-1105.

Holmes P., James K.A.F., Levy L.S., 2009. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health?. *Science of the total environment* 408, 171-182.

Horvat M., Nolde N., Fajon V., Jereb V., Logar M., Lojen S., Jacimovic R., Falnoga I., Liya Q., Faganeli J., Drobne D., 2003. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *The Science of the Total Environment* 304, 231-256.

Huss J., Müller K.E., Grosman M., Haley B., Munroe G., Nutter J., Pieot A., Stejskol V., 2008. Towards an international ban of mercury in dental amalgam. *Our toxic times – Chemical Injury Information Network*.

ILAC (International Laboratory Accreditation), 2005. Guidelines for the selection and use of reference materials. ILAC-G9:2005.

ISO 11464:2006(E). Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis.

ISO 11466:1995(E). Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia.

ISO 16772:2004(E). Soil Quality – Determination of mercury in aqua regia soil extracts with cold-vapour atomic spectrometry or cold-vapour atomic fluorescence spectrometry.

ISS/ISPESL, 2009. Banca dati delle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche dei contaminanti.

Issaro N., Abi-Ghanem C., Bermond A., 2009. Fractionation studies of mercury in soil and sediments: A review of the chemical reagents used form mercury extraction. *Analytica Chimica Acta* 631, 1-12.

Jay J.A., Morel F.M.M., Hemond H.F., 2000. Mercury speciation in the presence of polysulfides. *Environmental Science and Technology* 34, 2196-2200.

Jiang G.B., Shi J.B., Feng X.B., 2006. Mercury pollution in China – An overview of the past and current sources of the toxic metal. *Environmental Science & Technology*.

Kim C.S., Bloom N.S., Rytuba J.J., Brown G.E., 2003. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: a comparison of speciation methods. *Environmental Science & Technology* 37, 5102-5108.

Kingston H.M., Han Y., Boylan H.M., Rahman G.M.M., Shah S., Richter R.C., Link D.D., Bhandari S., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 375, 428-436.

Kocman D., Bloom N.S., Akagi H., Telmer K., Hylander L., Fajon V., Jereb V., Jacimovic R., Smodiš B., Ikingura J., Horvat M., 2006. Preparation and characterization of a soil reference material from a mercury contaminated site for comparability studies. *Journal of environmental management* 81, 146-154.

Kohut C., Dudas M.J., Luther S.M., 1995. Investigation of soil mercury and distribution at the turner valley gas plant. Alberta Environmental Protection, Alberta Community Development Report #HG003-95.

Krata A., Bulska E., 2005. Critical evaluation of analytical performance of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury determination. *Spectrochimica Acta Part B* 60, 345-350.

Lacerda L.D., 1997. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water, air and soil pollution* 97, 209-221.

Lechler P.J., 1999. Modern mercury contamination from historic amalgamation milling of silver-gold ores in the Carson River, Nevada and Jordan Creek, Idaho: importance of speciation analysis in understanding the source, mobility, and fate of polluted materials. *Environmental Science – Mercury contaminated sites*, 337-355.

Li P., Feng X.B., Qiu G.L., Shang L.H., Li Z.G., 2009. Mercury pollution in Asia: a review of the contaminated sites. *Journal of hazardous material* 168, 591-601.

Lind A., Lymberidi-Settimo E., Hammer L., 2009. EU mercury phase out in measuring and control equipment – Report from the congress. European Environmental Bureau (EEB) and Health Care Without Harm Europe (HCWHE).

Lopez-Anton M.A., Yuan Y., Perry R., Maroto-Valer M.M., 2010. Analysis of mercury specie present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* 89, 629-634.

Maurice-Bourgoin L., Quemerais B., Moreira-Turcq P., Seyler P., 2003. Transport, distribution and speciation of mercury in the Amazon River at the confluence of black and white waters of the Negro and Solimões Rivers. *Hydrological Processes* 17, 1405-1417.

Maxson P. (Concorde East/West Sprl), 2006. Mercury flows and safe storage of surplus mercury. European commission – Directorate general for environment.

Minister of Health Canada, 2007. Human Health Risk Assessment of Mercury in Fish and Human Benefits of fish consumption.

Mishra S., Tripathi R.M., Bhalke S., Shukla V.K., Puranik V.D., 2005. Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 551, 192-198.

Mlakar T.J., Horvat M., Vuk T., Stergarsek A., Kotnik J., Tratnik J., Fajo V., 2010. Mercury species, mass flows and processes in a cement plant. *Fuel* 89, 1936-1945.

Nucaro E., Schifano L., 2004. Esposizione a mercurio: “semplice” inquinamento ambientale o anche rischio occupazionale?. INAIL – Direzione Regionale Toscana – Consulenza tecnica accertamento rischi e prevenzione.

Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P., 2010. Global emissions of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric environment* 44, 2487-2499.

Palmieri H.E.L., Nalini Jr.H.A., Leonel L.V., Windmüller C.C., Santos R.C., De Brito W., 2006. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí ecological station, Minas Gerais, Brazil. *Science of the total environment* 368, 69-78.

Peplow D., Augustine S., 2007. Community-directed risk assessment of mercury exposure from gold mining in Suriname. *Rev Panam Salud Publica* 22 (3), 202-210.

Pereira E., Rodrigues S.M., Otero M., Vãlega M., Lopes C.B., Pato P., Coelho J.P., Lillebo A.I., Pardal M.A., Rocha R., Duarte A.C., 2008. Evaluation of an interlaboratory

proficiency-testing exercise for total mercury in environmental samples of soils, sediments and fish tissue- Trends in Analytical Chemistry 27, 959-970.

PerkinElmer Inc., 2009. The determination of total mercury in soils and river sediments using thermal decomposition and amalgamation coupled with atomic absorption.

Pirrone N., Munthe J., Barregard L., Ehrlich H.C., Petersen G., Fernandez R., Hansen J.C., Grandjean P., Horvat M., Steinnes E., Ahrens R., Pacyna J.M., Borowiak A., Boffetta O., Wichmann-Flebig M., 2001. Ambient air pollution by mercury (Hg) – Position paper. Office for official publications of the European Communities.

Patnaik P., 2007. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances – Third edition. A John Wiley & Sons, Inc., publication.

Rahman G.M.M., Kingston H.M., 2004. Application of speciated isotope dilution mass spectrometry to evaluate extraction methods for determining mercury speciation in soils and sediments. Analytical Chemistry 76, 3548-3555.

Ray A.B., Selvakumar A., 2007. Laboratory studies on the remediation of mercury contaminated sites. Remediation Journal Vol. 10 Issue 4, 49-56.

Reis A.T., Rodrigues S.M., Araújo C., Coelho J.P., Pereira E., Duarte A.C., 2009. Mercury contamination in the vicinity of chlor-alkali plant and potential risks to local population. Science of the Total Environment 407, 2689-2700.

Renneberg A.J., Dudas M.J., 2001. Transformation of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. Chemosphere 45, 1103-1109.

Rinklebe J., During A., Overesch M., Wennrich R., Stark 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). Ecological Engineering 35, 319-328.

Rodrigues S., Pereira M.E., Duarte A.C., Ajmone-Marsan F., Davidson C.M., Grčman H., Hossack I., Hursthouse A.S., Ljung K., Martini C., Otabbong E., Reinoso R., Ruiz-Cortez E., Urquhart G.J., Vrščaj B., 2006. Mercury in urban soils: a comparison of local spatial variability in six European cities. Science of the Total Environment 368, 926-936.

Sanchez D.M., Quejido A.J., Fernandez M., Hernandez C., Schmid T., Millan R., Gonzalez M., Aldea M., Martin R., Morante R., 2005. Mercury and trace element

fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and bioanalytical chemistry* 381, 1507-1513.

Saponaro S., 2010. Materiale didattico del corso di "Bonifica dei terreni" – Politecnico di Milano.

SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), 2008. The safety of dental amalgam and alternative dental restoration materials for patients and users.

Shoham-Frider E., Shelef G., Kress N., 2007. Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site. *Marine Environmental Research* 64, 601-615.

Schuster E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and absorption processes – as review of the literature. *Water, air and soil pollution* 56, 667-680.

Silbergeld E.K., Devine P.J., 2000. Mercury – are we studying the right endpoints and mechanism. *Fuel Processing Technology* 65-66, 35-42.

Skyllberg U., Bloom P.R., Qian J., Lin C.M., Bleam W.F., 2006. Complexation of mercury(II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science & Technology* 40, 4174-4180.

Sommar J., Feng X., Lindqvist O., 1999. Speciation of volatile mercury species present in digester and deposit gases. *Applied organometallic chemistry* 13, 441-445.

Sullivan T.M., Lipfert F.W., Morris S.C., Moskowitz P.D., 2001. Potential health risk reduction arising from reduced mercury emissions from coal-fired power plants. Environmental research and technology division environmental sciences department – Brookhaven National Laboratory (BNL) for the United States department of Energy.

US-EPA, 1997. Mercury Study Report to the Congress – Volume III: Fate and transport of mercury in environment. Office of air quality and standards & Office of research and development, United States Environmental Protection Agency.

US-EPA, 1997. Mercury Study Report to the Congress – Volume IV: An assessment of exposure to mercury in the United States. Office of air quality and standards & Office of research and development, United States Environmental Protection Agency.

US-EPA, 1997. Mercury Study Report to the Congress – Volume VI: An ecological assessment for anthropogenic emissions in the United States. Office of air quality and

standards & Office of research and development, United States Environmental Protection Agency.

US-EPA, 1997. Mercury Study Report to the Congress – Volume VII: Characterization of human health and wildlife risks from mercury exposure in the United States. Office of air quality and standards & Office of research and development, United States Environmental Protection Agency.

US-EPA, 2007. Method 7473 – Mercury in solids and solutions by thermal decomposition amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. Revision D.

Van Delft W., Vos G., 1988. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soils by cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 209, 147-156.

Vereda Alonso E., Siles Cordero M.T., Garcia de Torres A., Cañada Rudner P., Cano Pavon J.M., 2008. Mercury speciation in sea food by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction. *Talanta* 77, 53-59.

Yoon S.J., Diener L.M., Bloom P.R., Nater E.A., Bleam W.F., 2005. X-ray absorption studies of CH_3Hg^+ -binding sites in humic substances. *Geochimica et cosmochimica acta* 69, 1111-1121.

Yorifuji T., Tsuda T., Kashima S., Takao S., Harada M., 2010. Long-term exposure to methylmercury and its effect on hypertension in Minamata. *Environmental research* 110, 40-46.

Zahir F., Rizwi S.J., Haq S.K., Khan R.H., 2005. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 20, 351-360.

Zhang L., Paige Wright L., Blanchard P., 2009. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric environment* 43, 5853-5864.

Zhang M.Q., Zhu Y.C., Deng R.W., 2002. Evaluation of mercury emissions to the atmosphere from coal combustion, China. *Ambio* 31 (6), 482-484.

Zhou Z.S., Wang S.J., Yang Z.M., 2008. Biological detection and analysis of mercury toxicity to alfalfa (*Medicago sativa*) plants. *Chemosphere* 70, 1500-1509.

Siti internet consultati

www.acgih.org

www.acs.org

www.amblav.it

www.apat.gov.it

www.biblio.polimi.it

www.cameochemicals.noaa.gov/

www.ciin.org

www.eeb.org

www.environment-agency.gov.uk

www.epa.gov

www.inail.it

www.interscience.wiley.com

www.nonsoloaria.com

www.sciencedirect.com

www.sinal.it

www.springerlink.com

www.zeromercury.org