

RELAZIONE SCIENTIFICA SUI RISULTATI DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTA NELL'AMBITO DEL PROGRAMMA DI SHORT TERM MOBILITY 2016

FRUITORE: Maria Bonsignore

PROPONENTE: Daniela Salvagio Manta

ISTITUTO OSPITANTE: Dipartimento di Scienze Ambientali del Jožef Stefan Institute (IJS) di Lubiana (Slovenia).

RESPONSABILE DELL'ISTITUTO OSPITANTE: Dott. ssa Milena Horvat.

TITOLO PROGETTO:" UTILIZZO DEGLI ISOTOPI DI MERCURIO COME TRACCIANTI DI SORGENTI E PROCESSI BIOGEOCHIMICI"

INTRODUZIONE

L'attività di ricerca, finanziata dal progetto "Short Term Mobility" del CNR per l'anno 2016, si è svolta nel periodo compreso tra il 15 settembre ed il 5 ottobre 2016 presso il Dipartimento di Scienze Ambientali del Jožef Stefan Institute (IJS) di Lubiana, sotto la responsabilità della dott. ssa Milena Horvat.

Il progetto prevede l'analisi degli isotopi del Hg nei sedimenti di fondo e pesci prelevati nell'area marino costiera antistante Rosignano (LI), una zona influenzata dagli sversamenti di Hg da parte dell'impianto cloro-soda dello stabilimento Solvay. Tali risultati contribuirebbero al Progetto di Ricerca in cui è coinvolto dall'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) del CNR di Capo Granitola relativamente allo "Studio di fattibilità", commissionato dalla Società Solvay Chimica Italia s.p.a., nell'area marino-costiera antistante lo stabilimento di Rosignano (Livorno). Tale indagine intende rispondere alle prescrizioni formulate nel documento del 07/08/2015 relativo all'AIA N. 0000177 e prevede l'indicazione di risoluzioni per la rimozione o la messa in sicurezza dei depositi di Hg giacenti in questo tratto di mare.

La marcatura isotopica di sedimenti permetterà di tracciare i diversi periodi storici che hanno comportato la deposizione di mercurio nei sedimenti. Quest'indagine, unita allo studio dei frazionamenti isotopici del biota, in termini di frazionamenti massa dipendenti e massa indipendenti, favorirà la comprensione dei processi di trasferimento del mercurio dalla sorgente all'ambiente marino e conseguentemente al biota, nell'area marino-costiera di Rosignano-Solvay.

Lo studio permetterà inoltre di supportare i modelli interpretativi emersi dai diversi approcci investigativi nell'ambito dello studio di fattibilità.

L'applicazione degli isotopi stabili del mercurio come traccianti ambientali è una materia relativamente recente ma che sta subendo una rapidissima espansione grazie all'enorme potenziale che questo strumento offre nella comprensione di molti processi biogeochimici. La pericolosità del Hg impone infatti la conoscenza delle sorgenti di emissione e dei processi di trasformazione che l'elemento subisce nell'ambiente.

Gli isotopi del Hg offrono l'opportunità di tracciare la provenienza dell'inquinante e di indagarne il comportamento nell'ambiente, registrando in maniera unica e specifica i processi coinvolti nelle matrici investigate. L'utilizzo degli isotopi di Hg come traccianti ambientali deriva dall'evidenza che i specifici pattern di reazione producono la modifica delle abbondanze isotopiche naturali dell'elemento offrendo l'opportunità di ricondurre i fenomeni di frazionamento a specifici processi biogeochimici e di rintracciare le sorgenti di mercurio nell'ambiente (Bergquist and Blum, 2007, 2009; Sherman et al., 2013; Blum et al., 2014; Laffont et al., 2009; Perrot et al., 2010).

Un isotopo è un atomo di uno stesso elemento chimico avente lo stesso numero di protoni, ma differente numero di neutroni. In natura i sette isotopi stabili di mercurio hanno le seguenti abbondanze relative ^{196}Hg (0.16%), ^{198}Hg (10.0%), ^{199}Hg (16.9%), ^{200}Hg (23.1%), ^{201}Hg (13.2%), ^{202}Hg (29.7%), ^{204}Hg (6.8%) (Blum and Bergquist 2007), riferite al rapporto del $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ nello standard certificato NIST SRM-997, dato che l'abbondanza assoluta del Hg non è ancora stata accuratamente determinata.

Gli isotopi di Hg possono subire frazionamenti, ovvero variazioni nella distribuzione relativa, a causa delle piccole differenze in masse atomica, delle diverse velocità di diffusione atomiche e delle differenti energie di legame. Si parla in questo caso di frazionamenti massa dipendenti (MDF). Poiché il ^{196}Hg è in natura scarsamente abbondante e il ^{204}Hg soffre di un'interferenza isobarica col ^{204}Pb , il rapporto $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ è solitamente utilizzato per descrivere i MDF, comunemente espressi come $\delta^{202}\text{Hg}$, notazione che indica la deviazione del rapporto isotopico in parti per mille rispetto a quello di uno standard o matrice di riferimento:

$$\delta_{xxx} = \left\{ \frac{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{sample}}}{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{SRM 3133}}} - 1 \right\} * 1000$$

I frazionamenti massa dipendenti più comuni sono principalmente riconducibili a processi di metilazione ad opera di microrganismi (Rodriguez-Gonzalez, 2009), a reazioni di riduzione (Kritee

et al., 2007, 2008, 2009) e di demetilazione (Bergquist and Blum, 2007; Kritee et al., 2009) e al trasferimento trofico (Perrot et al., 2010).

Sorgenti di Hg differenti mostrano firme isotopiche analiticamente distinguibili. Questo permette l'impiego dei frazionamenti MDF come preziosi traccianti di sorgenti.

I frazionamenti indipendenti dalla massa (MIF), sono invece stati osservati esclusivamente per gli isotopi di numero dispari; in questo caso, il frazionamento isotopico risulta dovuto ad effetti magnetici e/o a variazioni del volume nucleare degli atomi (Zheng and Hintelmann 2010b).

I frazionamenti MIF, espressi come $\Delta^{199}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}$, sono calcolati utilizzando il valore di $\delta^{202}\text{Hg}$ per predire i valori teorici di $\delta^{199}\text{Hg}$ e $\delta^{201}\text{Hg}$ seguendo la legge di frazionamento massa-dipendente, derivata dalla teoria dello stato di transizione di Biegelsein (Yang, 2003):

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * 0.2520)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * 0.7520)$$

La maggior parte dei frazionamenti MIF avvengono per reazione di fotoriduzione del mercurio inorganico ed organico (MMHg) nella colonna d'acqua. Questo tipo di frazionamento viene ben registrato dai muscoli dei pesci (Bergquist and Blum, 2007; Zheng and Hintelmann, 2009) e documentato fedelmente nella catena trofica marina (Blum et al., 2014; Sherman and Blum, 2013; Senn et al., 2010) fino all'uomo, che "eredita" i MIF positivi mediante il consumo di pesce (Blum et al., 2014). Di conseguenza le "firme" MIF possono essere impiegate per discriminare la provenienza dei pesci e per caratterizzare le diverse sorgenti umane di esposizione a MeHg (Laffont et al., 2011; Sherman et al., 2013).

Insieme alle variazioni di intensità dei rapporti isotopici, specifici trend di variazioni nei medesimi rapporti, ad esempio $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}$ e la combinazione dei frazionamenti massa-dipendenti e massa-indipendenti, sono generalmente utilizzati come strumenti diagnostici di specifici processi (Bergquist and Blum 2007), rendendo gli isotopi del Hg un potentissimo strumento di indagine ambientale. In figura1 viene riportato un breve schema dei principali pattern di frazionamento isotopico osservati sperimentalmente.

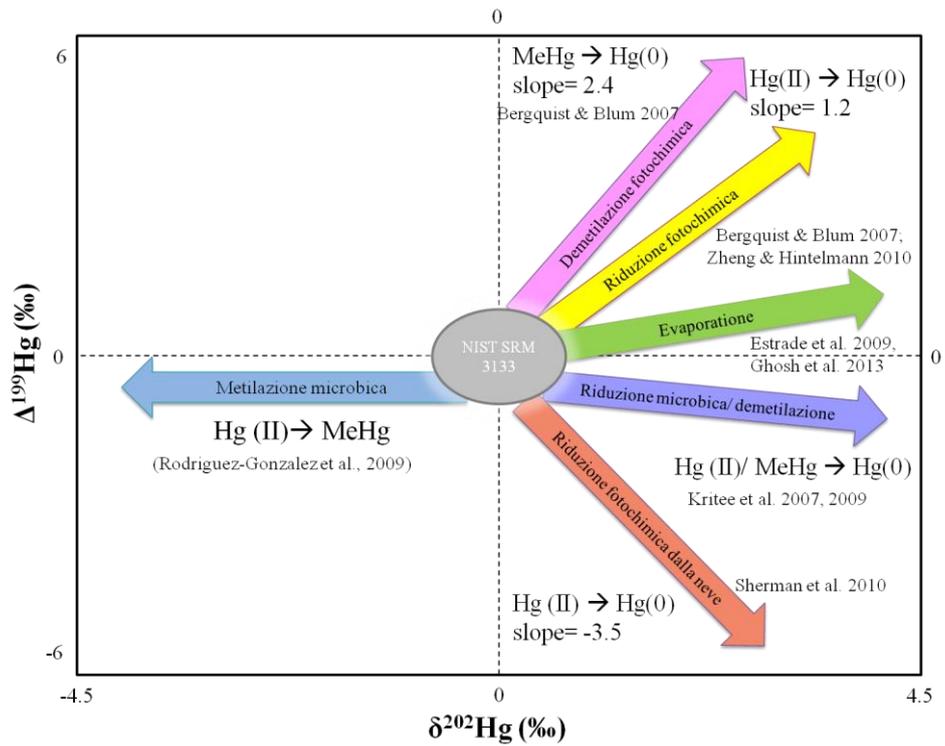


FIGURA 1: SCHEMA DEI PRINCIPALI PATTERN DI FRAZIONAMENTO ISOTOPICO OSSERVATI SPERIMENTALMENTE (BLUM ET AL., 2013 MODIFICATO).

MATERIALI E METODI

ATTIVITA' PREGRESSE

CAMPIONAMENTO

Le attività relative al campionamento delle carote di sedimento sono state eseguite da personale IAMC-CNR ed Hydrogea (con un suo osservatore) in data 9/12/2015, a bordo della N/O MINERVA UNO. Il posizionamento su ciascun punto di sondaggio è stato operato mediante utilizzo di un sistema di navigazione costituito da computer portatile, da un sistema GARMIN con correzione differenziale (DGPS) e software di navigazione NAVPRO 6.24, a cura del personale CNR. Le carote denominate R191 ed R392 sono state prelevate mediante box-corer oceanico al fine di garantire il minimo disturbo durante le fasi campionamento (Figura 2; Tabella 1). Dai box-core sono state sub campionate n.2 carote, 1 per le analisi dei radionuclidi e l'altra per le analisi geochimiche, conservate rispettivamente a T= 5°C e T= -20°C. Tutte le operazioni sono state eseguite con estrema cura, al fine di evitare rimaneggiamento del sedimento.

I campionamenti del biota sono stati effettuati in due zone: una di impatto localizzata nell'area compresa tra Quercianella e Chioma e una di controllo situata nell'area delle Secche di Vada. Il campionamento della fauna ittica è stato effettuato a mano o tramite l'ausilio di attrezzi da posta; le specie selezionate per l'analisi isotopica sono riportate in tabella 2.

TABELLA 1: COORDINATE GEOGRAFICHE E PROFONDITÀ DELLE STAZIONI DI CAMPIONAMENTO DEI SEDIMENTI DI FONDO.

Intervallo batimetrico (m)	Stazione	Profondità fondo (m)	Coordinate		Lunghezza carota	Modalità di campionamento
			Lat. N	Long. E		
0-25	R191	25.7	43°22,1393'	10°24,3994'	56 cm	Box-corer
25-50	R392	38.6	43°23,9926'	10°22,7090'	50 cm	Box-corer

TABELLA 2: ELENCO DEI CAMPIONI SELEZIONATI PER LE ANALISI ISOTOPICHE.

Specie	Nome comune	Sito
<i>Mullus surmuletus</i>	Triglia	Vada
<i>Mullus barbatus</i>		Quercianella
<i>Paracentrotus lividus</i>	Riccio di mare	Vada
<i>Paracentrotus lividus</i>		Chioma
<i>Octopus vulgaris</i>	Polpo	Chioma-Quercianella
<i>Octopus vulgaris</i>		Secche di Vada
<i>Mitili Mullus Watch</i>	Cozza	

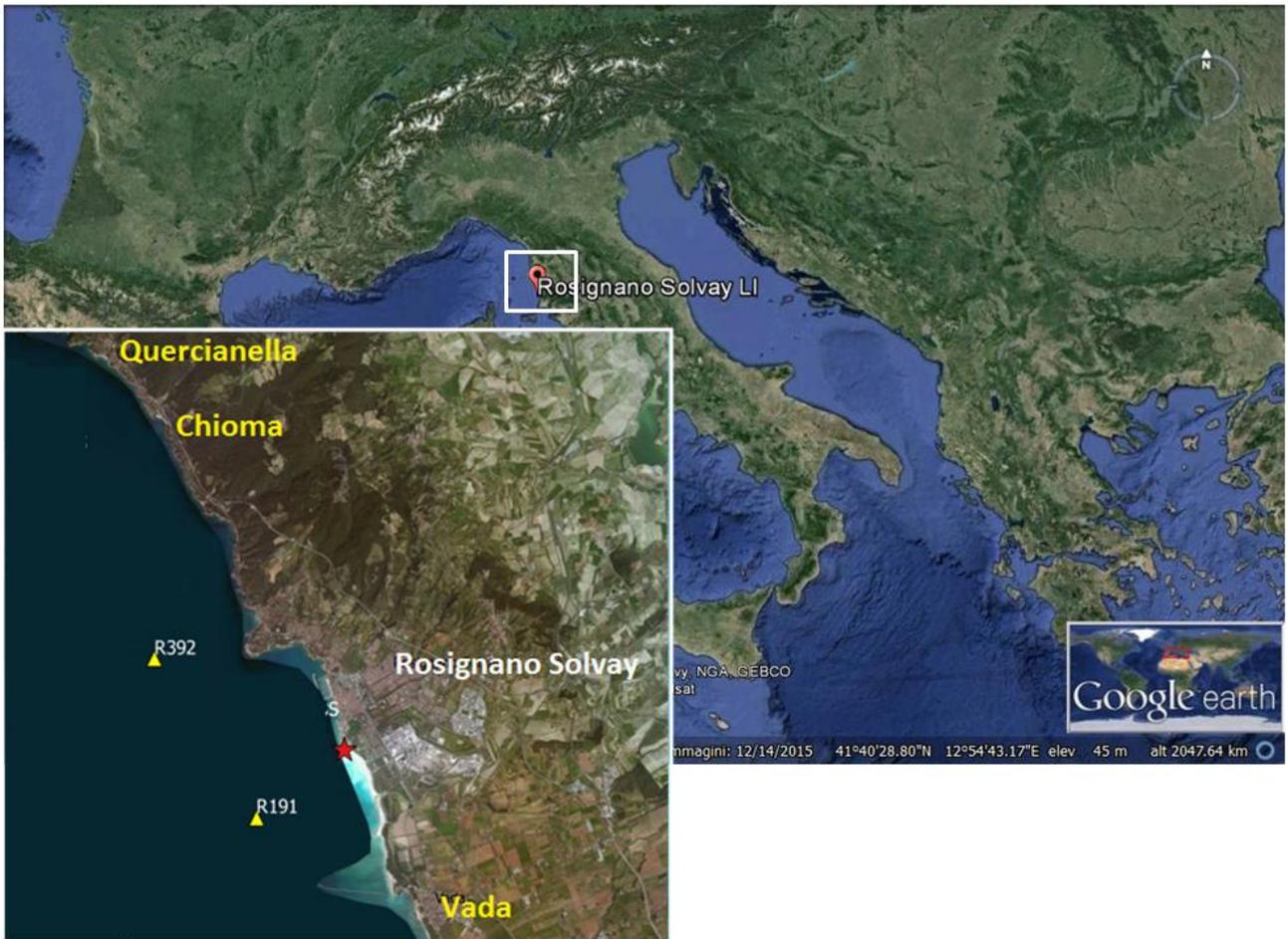


FIGURA 2: MAPPA DI CAMPIONAMENTO DELLA CAROTE INVESTIGATE.

SUBCAMPIONAMENTO DELLE CAROTE SEDIMENTARIE

Le carote di sedimento, una volta scongelate, sono state estruse e sub-campionate all'interno di una glove-box (Figura 3) ad atmosfera inerte, per non alterare le caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti.



FIGURA 3: ESTRUSIONE E SUB-CAMPIONAMENTO DELLE CAROTE ALL'INTERNO DELLA GLOVE-BOX.

DETERMINAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DI MERCURIO TOTALE

Le concentrazioni di mercurio totale (HgT) sui campioni di sedimento sono state determinate presso l'IAMC-CNR su campioni di sedimento essiccati in stufa a $T= 35^{\circ}\text{C}$ e polverizzati in un mortaio d'agata. Le determinazioni sono state eseguite mediante analizzatore diretto (Direct Mercury Analyzer Tricell DMA-80) in accordo con la metodica analitica EPA 7473. Una matrice certificata (MESS-3; $\text{Hg} = 0.091 \pm 0.009 \text{ mg/Kg}$) è stata analizzata ogni set di 10 campioni per verificare la precisione ($<6\%$, RSD%, $n= 3$) e l'accuratezza ($\% \text{errore} = 5 \div 15\%$) della metodica analitica.

Per l'analisi di HgT nei campioni biologici circa 0.1 gr di campione umido è stato pesato ed analizzato mediante DMA-80 in accordo con la procedura EPA 7473. Un materiale certificato (TORT-2; $\text{THg} = 0.27 \pm 0.06 \mu\text{g g}^{-1}$) è stato analizzato per testare l'accuratezza analitica (stimata essere $\sim 1\%$) e la precisione ($\sim 2\%$ dev. st., $n = 5$).

DATAZIONE

Sulle stesse carote sono state eseguite presso i laboratori ENEA di La Spezia le datazioni con radioisotopi (^{210}Pb e ^{137}Cs). Fra le due carote di sedimento analizzate, quella che meglio conserva la storia degli scarichi passati è la R392, grazie alla più alta velocità di sedimentazione media ($0.58 \pm 0.04 \text{ cm anno}^{-1}$) ed a minimi processi post-deposizionali. Questa carota conserva quindi una traccia leggibile fino all'anno 1933 ± 8 .

In linea generale le attività dell'impianto cloro-soda e della sodiera possono essere così scandite:

- ✓ 1918 – Inizio delle attività della sodiera
- ✓ 1939 - Inizio delle attività del cloro-soda
- ✓ 1976 - Legge Merli e riduzione delle immissioni
- ✓ 2007 - Conversione del sistema a cella a membrana

Per questa regione i sedimenti più superficiali, quindi depositi dopo la conversione dell'impianto (2007) sono stati classificati come "Post-industriali", quelli più profondi e antecedenti all'inizio delle attività del cloro-soda (1939) sono stati classificati come "Pre-industriali" ed i rimanenti come "Industriali" (Tabella 3).

TABELLA 3: ELENCO DEI CAMPIONI SELEZIONATI PER L'ANALISI ISOTOPICA, CON LE CONCENTRAZIONI DI MERCURIO TOTALE ED IL RELATIVO PERIODO STORICO.

	<i>Strato</i>	<i>THg (ug/g)</i>	<i>Data</i>	<i>Periodo</i>
R392	0-2	0.43	2015-2012	<i>Post-industriale</i>
	2_4	0.50	2012-2010	<i>Post-industriale</i>
	12_14	0.82	1998-1993	<i>Industriale</i>
	24_26	2.16	1976-1969	<i>Industriale</i>
	30_32	6.02	1961-1957	<i>Industriale</i>
	32_34	6.87	1957-1953	<i>Industriale</i>
	36_38	4.56	1950-1945	<i>Industriale</i>
	44_46	1.12	1936-1933	<i>Industriale</i>
R191	0-2	0.26	2015-2012	<i>Post-industriale</i>
	2_4	0.25	2012-2010	<i>Post-industriale</i>
	12_14	0.49	1996-1987	<i>Industriale</i>
	22_24	0.75	1967-1956	<i>Industriale</i>
	28_30	1.03	1946-1944	<i>Industriale</i>
	30_32	1.24	1944-1940	<i>Industriale</i>
	32_36	0.33	1944-1929	<i>Industriale</i>
	50_52	0.07	1882-1871	<i>Pre-industriale</i>
N8	90-100	0.14	<1800	<i>Pre-industriale</i>

“POST INDUSTRIALI”: SEDIMENTI DEPOSTI DOPO LA CONVERSIONE DELL'IMPIANTO (2007);
 “PRE-INDUSTRIALI”: SEDIMENTI ANTECEDENTI ALL'INIZIO DELLE ATTIVITÀ DEL CLORO-SODA (1939);
 “INDUSTRIALI”: SEDIMENTI DEPOSTI NEL PERIODO COMPRESO TRA IL 1939 ED IL 2007.

ATTIVITA' SHORT TERM MOBILITY

DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA

Le analisi isotopiche sono state eseguite presso il Dipartimento di Scienze Ambientali del Jožef Stefan Institute (IJS) di Lubiana su un totale di 15 campioni di sedimento e 7 campioni biologici. I sedimenti sono stati selezionati dalle carote R392 ed R191 sulla base dei diversi livelli di concentrazione di HgT (Tabella 3). Un campione di sedimento profondo (N8 90-100 cm) è stato inoltre esaminato al fine di verificare il livello di background.

Un'aliquota del sedimento precedentemente essiccata è stata pesata in appositi contenitori in teflon mediante una bilancia analitica a cinque cifre decimali. La quantità di campione da pesare (0.1-0.5 gr) è stata scelta in funzione della concentrazione di HgT nel campione. I campioni pesati sono stati sottoposti a digestione acida con l'aggiunta di 5 ml di soluzione di HNO₃/HF (2:1) e 1 ml di HCl e conservati a T_{ambiente} per un'ora. I campioni così trattati sono stati digeriti alla temperatura di 100 °C per la durata di una notte. Il giorno successivo i campioni digeriti sono stati diluiti (25.8 ml) con una soluzione di H₃BO₃ (5%) (Figura 4A). Prima dell'analisi isotopica i campioni sono stati ulteriormente diluiti (35 ml) con HCl (5%).

Per la digestione acida dei campioni di biota, circa 0.5 gr di campione umido è stato trattato con l'aggiunta di 1 ml di acqua deionizzata (18 MΩ), 2 ml di una soluzione di HNO₃/HClO₄ (1:1) e 4 ml di H₂SO₄ e portato alla temperatura di 230°C per 20 minuti (Figura 4B).

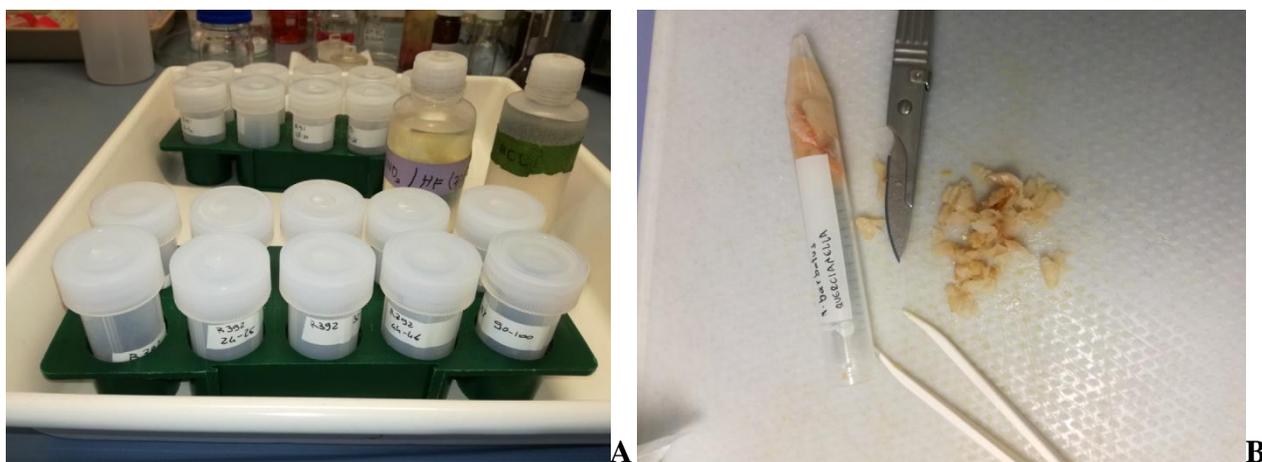


FIGURA 4: PREPARAZIONE DEI CAMPIONI DI SEDIMENTO (A) E BIOTA (B) PER L'ANALISI ISOTOPICA.

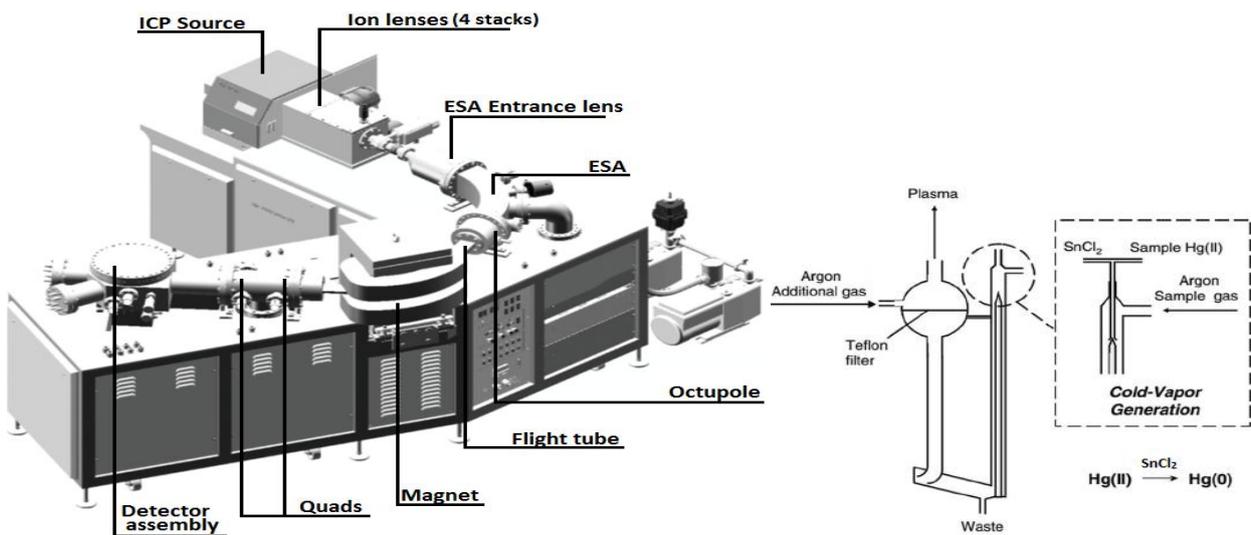
Le analisi isotopiche sono state eseguite mediante HC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)-Nu Plasma II, capace di eseguire determinazioni dei rapporti isotopici con alti livelli di precisione ed accuratezza.

Il Nu Plasma II è dotato di 16 rivelatori (16 coppe di Faraday 6+ 6 moltiplicatori ionici) per consentire di investigare diversi sistemi isotopici. Lo strumento combina una sorgente al plasma in

grado di ionizzanti la maggior parte degli elementi della tavola periodica con uno spettrometro di massa (Figura 5).



A



B



C

FIGURA 5: HC-ICP-MS (NU PLASMA II) USATO PER LE ANALISI ISOTOPICHE (A); DETTAGLI STRUMENTALI (B); SISTEMA DI INIEZIONE DEL CAMPIONE (C)

Per testare la bontà dei risultati analitici matrici certificate (CRM 580R e DORM-4) sono state sottoposte a digestione acida ed analizzati contestualmente ai campioni. I risultati delle determinazioni analitiche sono riportati in tabella 4.

TABELLA 4: RISULTATI ANALITICI RELATIVI ALLE ANALISI DELLE MATRICI CERTIFICATE UTILIZZATE.

Sample	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
CRM 580R	-0.16± 0.06	-0.24±0.10	-0.42±0.17	-0.54±0.20	-0.02±0.08	0.03±0.02	-0.02±0.04
[*]	-0.15±0.07	-0.26±0.21	-0.47±0.10	-0.54±0.17	-0.01±0.09	0.01±0.12	-0.06±0.04
DORM-4	1.80±0.16	0.18±0.16	1.62±0.19	0.29±0.23	1.73±0.16	-0.02±0.08	1.45±0.13
[*]	1.66±0.18	0.20±0.12	1.53±0.23	0.26±0.14	1.59±0.16	0.08±0.10	1.34±0.22

[*] VALORI MISURATI

RISULTATI

COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEI SEDIMENTI

Le analisi isotopiche dei sedimenti sono state eseguite presso l'IJS nei giorni 20, 21 e 26 settembre 2016. I frazionamenti massa dipendenti saranno descritti dal $\delta^{202}\text{Hg}$, mentre i frazionamenti massa indipendenti dai valori di $\Delta^{199}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}$. I valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ nei sedimenti sono compresi tra -1.30 e +0.28 ‰. I valori più negativi ($-0.30 < \delta^{202}\text{Hg} > -0.57\text{‰}$) si riferiscono per entrambe le carote ai sedimenti superficiali (0-4 cm). Valori ancora inferiori (-0.98 ‰) sono stati misurati nel campione più profondo della carota R191 (-1.30‰), nei campioni a 12-14 cm e 22-24 cm della stessa carota (rispettivamente -0.32 e -0.25 ‰) e nel campione N8 (90-100 cm), considerato come valore di background. I restanti valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ sono prossimi allo zero, o lievemente positivi (Figura 6B). I valori medi di $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.29 \pm 0.43\text{‰}$) sono paragonabili a quelli misurati nella Rada di Augusta ($-0.39 \pm 0.21\text{‰}$), un'altra area marino costiera affetta dall'impatto da cloro-soda (Bonsignore et al., 2015). I frazionamenti massa indipendenti risultano tutti molto vicini allo zero ($-0.11 < \Delta^{199}\text{Hg} > -0.08$ e $-0.14 < \Delta^{201}\text{Hg} > -0.06$), senza alcuna significativa variazione lungo la colonna sedimentaria (Figura 6 C). I risultati dei frazionamenti isotopici sono stati incrociati con le informazioni relative ai tenori di HgT lungo la carota sedimentaria e con le datazioni (Figura 6 A, B, C).

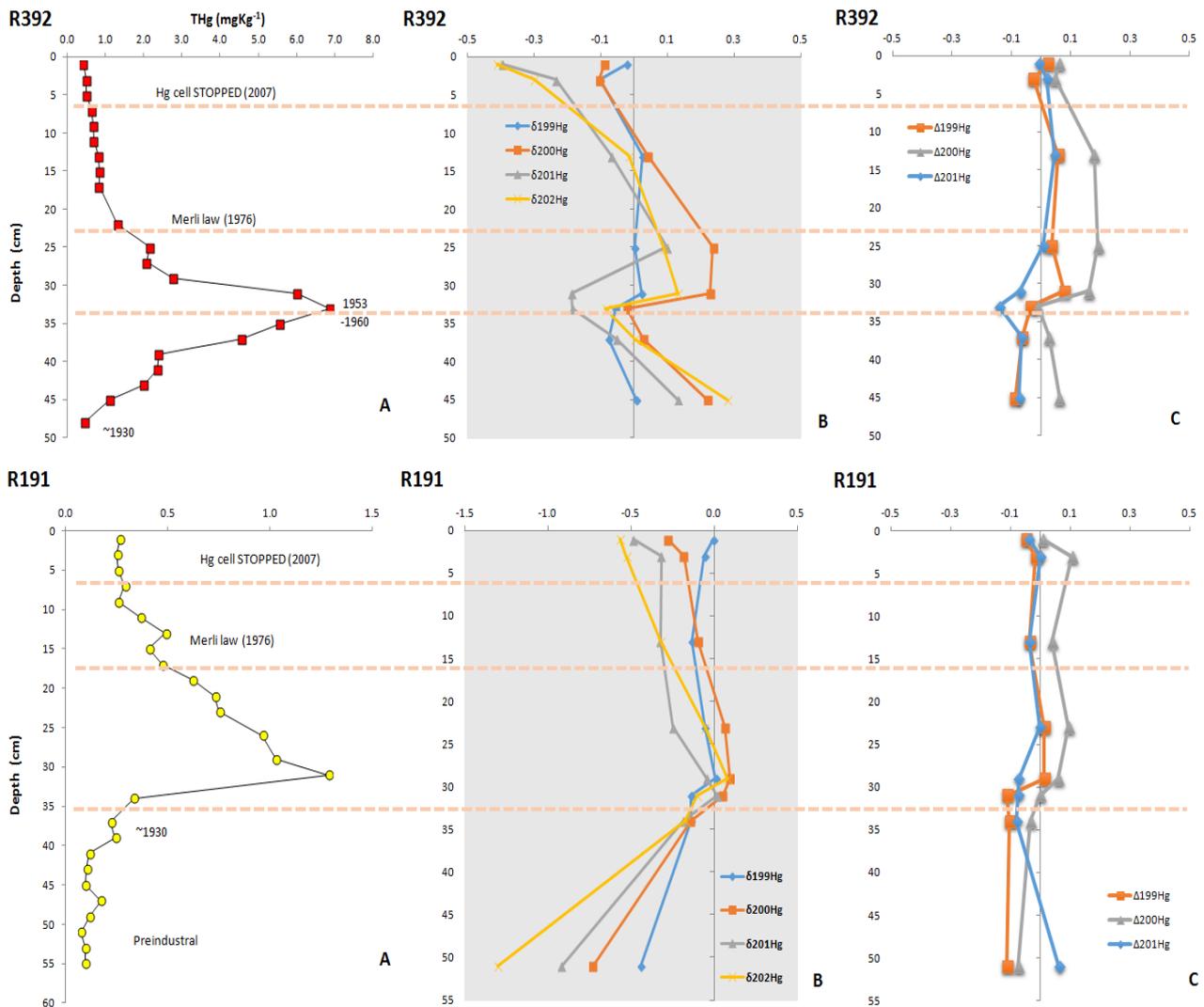


FIGURA 6: CONCENTRAZIONI DI MERCURIO TOTALE (A), FRAZIONAMENTI MASSA DIPENDENTI (B) E FRAZIONAMENTI MASSA INDIPENDENTI (C) LUNGO LE CAROTE ANALIZZATE.

I sedimenti pre-industriali esibiscono frazionamenti massa dipendenti negativi, mentre i valori aumentano in quelli post-industriali e si discostano sensibilmente da quelli industriali. Il test kruskal wallis (K-W) ha dimostrato che la differenza risulta statisticamente significativa ($p=0.002$) (Figura 7), suggerendo la differente sorgente di provenienza del mercurio in questi tre diversi periodi storici.

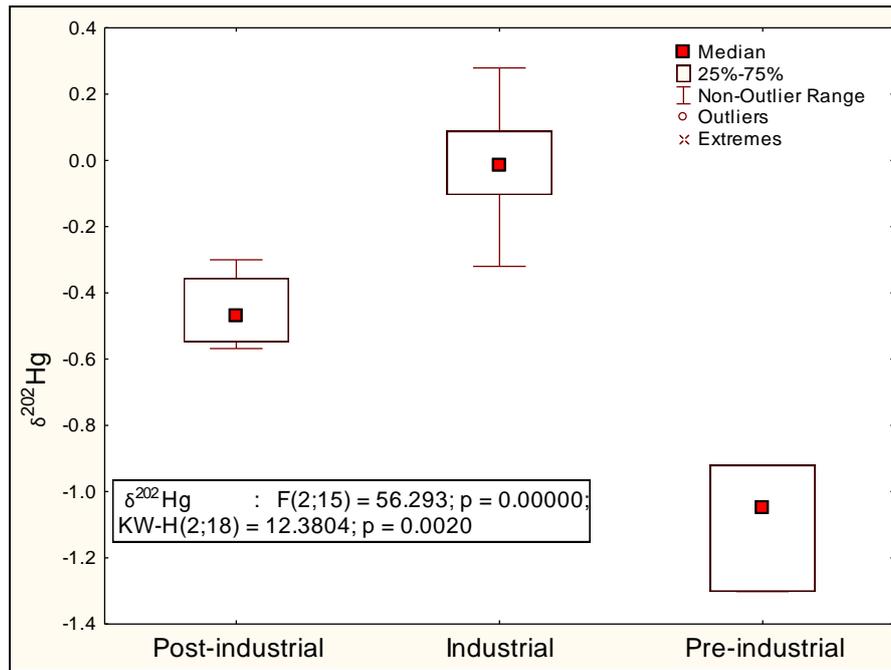


FIGURA 7: BOX-PLOT DEI FRAZIONAMENTI MASSA DIPENDENTI NELLE CAROTE ESAMINATE.

La combinazione dei frazionamenti massa-dipendenti e massa-indipendenti sono utilizzati come strumenti diagnostici di specifici processi (Bergquist and Blum 2007). Plottando i valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ contro $\Delta^{199}\text{Hg}$ è evidente la divisione tra i sedimenti pre-post ed industriali. Le differenze risultano evidenti per entrambe le carote (Figura 8 A, B), e restano significative anche plottando insieme i dati delle due carote esaminate (Figura 8 C).

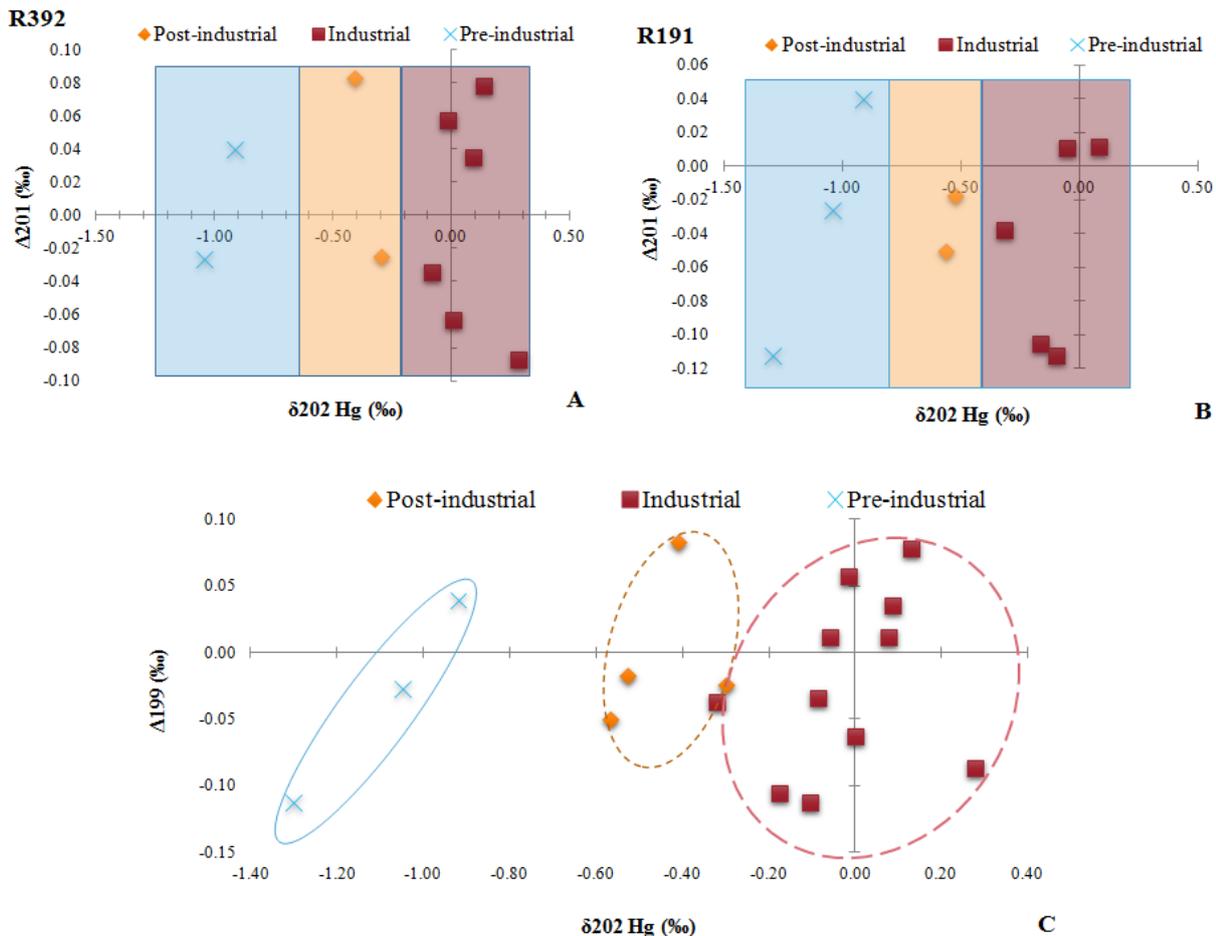


FIGURA 8: SCATTERPLOT MDF VS. MIF: CAROTA R392 (A); CAROTA R191 (B); TUTTI I DATI (C).

COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL BIOTA

I pesci esibiscono frazionamenti massa dipendenti negativi, con valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ compresi tra -1.45 e -0.14 ‰ (Figura 9). Gli esemplari di *Paracentrotus lividus* esibiscono i frazionamenti più spiccati (media $\delta^{202}\text{Hg} = -1.36 \pm 0.13$). I frazionamenti massa indipendenti oscillano tra valori positivi e negativi, con $\Delta^{199}\text{Hg}$ compresi tra -0.31 e +0.19 ‰ e $\Delta^{201}\text{Hg}$ compresi tra -0.11 e 0.12 (Figura 9). Anche in questo caso i frazionamenti maggiori sono relativi agli esemplari di *Paracentrotus lividus* ($\Delta^{199}\text{Hg} = -0.30 \pm 0.01$; $\Delta^{201}\text{Hg} = -0.11 \pm 0.002$ ‰) (Figura 9).

La composizione isotopica del biota risulta molto simile ($p=0.57$) a quella misurata nel sedimento post-industriale (Figure 10), evidenziando l'intimo rapporto esistente tra il biota ed il sedimento superficiale. I diversi regimi alimentari e l'habitat delle specie potrebbero spiegare le differenze osservate. Le discussioni relative ai frazionamenti osservati saranno approfondite successivamente.

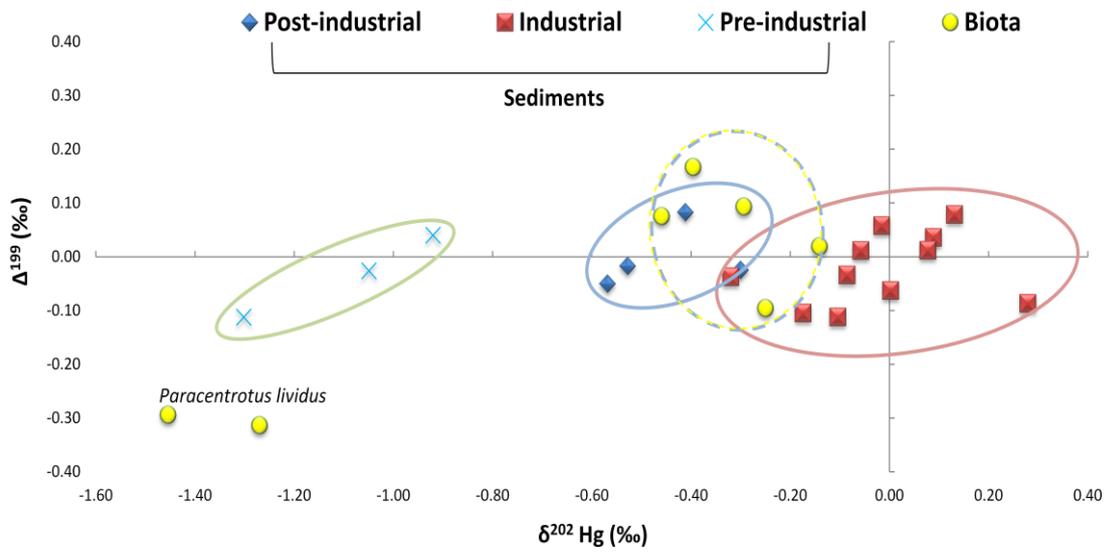


FIGURA 9: SCATTERPLOT MDF VS. MIF IN SEDIMENTI E BIOTA.

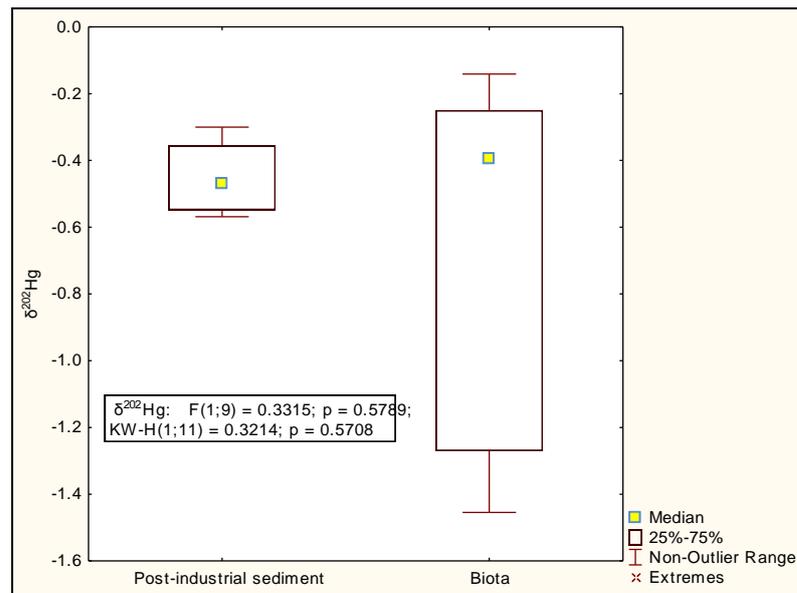


FIGURA 10: BOX-PLOT DEI FRAZIONAMENTI MASSA DIPENDENTI NEL BIOTA E NEI SEDIMENTI SUPERFICIALI.

CONCLUSIONI

Le analisi sono state svolte presso un centro d'eccellenza mediante strumentazioni altamente tecnologiche e di ultima generazione. Il Jožef Stefan Institute è infatti il principale istituto di ricerca scientifica slovena ed è classificato tra i primi dieci istituti di ricerca in Europa. La struttura è dotata di laboratori altamente specializzati nell'ambito dell'analisi multi elemento, della speciazione degli elementi in tracce, della spettrometria di massa, della radiochimica e radioecologia.

Lo studio rappresenta uno step importante nell'indagine volta alla comprensione dei processi biogeochimici che veicolano il contaminante dalla sorgente ai recettori nell'area marino costiera di Rosignano. I risultati ottenuti saranno incrociati con le indagini pregresse eseguite dall'IAMC-CNR nell'ambito dello studio di fattibilità commissionato dalla Società Solvay Chimica Italia s.p.a., nell'area marino-costiera antistante lo stabilimento di Rosignano (Livorno).

Quelli ottenuti rappresentano i primi dati di frazionamenti isotopici di Hg nell'area di indagine e pongono le basi per una futura collaborazione tra i due istituti (IAMC-IJS) finalizzata ad un'indagine più approfondita volta alla comprensione dei frazionamenti isotopici del metilmercurio nei sedimenti.

BIBLIOGRAFIA

- Bergquist, B.A.; Blum, J.D. “Mass dependent and independent fractionation of mercury isotopes”, *Elements* (2009), 5, pp. 353–357.
- Bergquist, B.A.; Blum, J.D. “Mass-dependent and –independent fractionation of Hg isotopes by photo-reduction in aquatic systems”, *Science* (2007), 318, pp. 417–420.
- Blum, J. D., Sherman, L. S., J. M.W. “Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences”. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* (2014), 42, pp. 249-269.
- Blum, J.D., Bergquist, B.A. “Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury”. *Anal. Bioanal. Chem.* (2007), 233, pp.353–359.
- Bonsignore, M., Tamburrino, S., Oliveri, E. , Marchetti, A., Durante, C., Berni, A., Quinci, E., Sprovieri, M., 2015. Tracing mercury pathways in Augusta Bay (southern Italy) by total concentration and isotope determination. *Environ. Pollut.* 205(2015),178–185.
- Kritee, K., Barkay, T., Blum J.D. “Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during microbial degradation of methylmercury”. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2009), 73, pp. 1285–1296.
- Kritee, K., Blum, J.D., Barkay, T. “Constraints on the extent of mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (II) by different microbial species”. *Environ Sci. Technol.* (2008); 42, pp. 9171–9177
- Kritee, K., Blum, J.D., Johnson, M.W., et al. “Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant bacteria”. *Environ Sci. Technol.* (2007), 41, pp. 1889–1895
- Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Monrroy, S.L., Chincheros, J., et al. “Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury”. *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, pp. 9910–16.
- Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., et al. “Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon”. *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, pp. 8985–8990.
- Perrot, V., Epov, V.N., Pastukhov, M.V., Grebenshchikova, V.I., Zouiten, C., Sonke, J.E., Husted, S.R., Donard, O.F.X., Amouroux, D. “Tracing Sources and Bioaccumulation of Mercury in Fish of Lake Baikal, ai Angara River Using Hg Isotopic Composition”. *Environmental Science & Technology* (2010), 44, pp. 8030-8037.
- Rodriguez-Gonzalez, P.; et al. “Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions”. *Environmental Science and Technology* (2009), 43 (24), pp. 9183–9188.
- Senn, D.B., Chesney, E. J., Blum, J.D.. et al. “Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern Gulf of Mexico”. *Environ. Sci. Technol.* (2010), 44, pp. 1630–1637.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Franzblau, A., Basu, N. “New insight into biomarkers of human mercury exposure using naturally occurring mercury stable isotopes”. *Environ. Sci. Technol.* (2013), 47, pp. 3403–9.

- Sherman, L.S., Blum, J. D. “Mercury stable isotopes in sediments and largemouth bass from Florida lakes, USA”. *Science of the Total Environment* (2013), 448, pp. 163–175.
- Yang, L., Sturgeon, .R.E. “Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS”. *J. Anal At Spectrom.* (2003), 18, pp.1452–1457.
- Zheng, W., Hintelmann, H. “Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light”. *Journal of Physical Chemistry A.* (2010b), 114 (12), pp. 4238–4245.