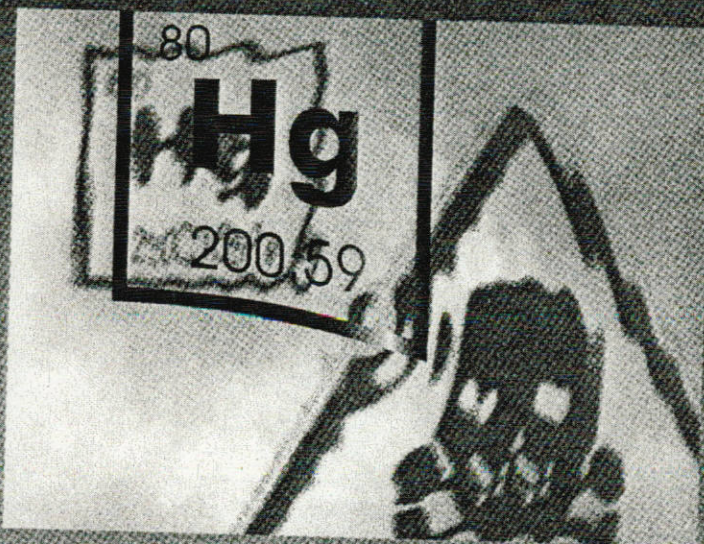


R. Ebinghaus · R.R. Turner · L.D. de Lacerda
O. Vasiliev · W. Salomons (Eds.)

Mercury Contaminated Sites



Characterization, Risk Assessment
and Remediation



Springer

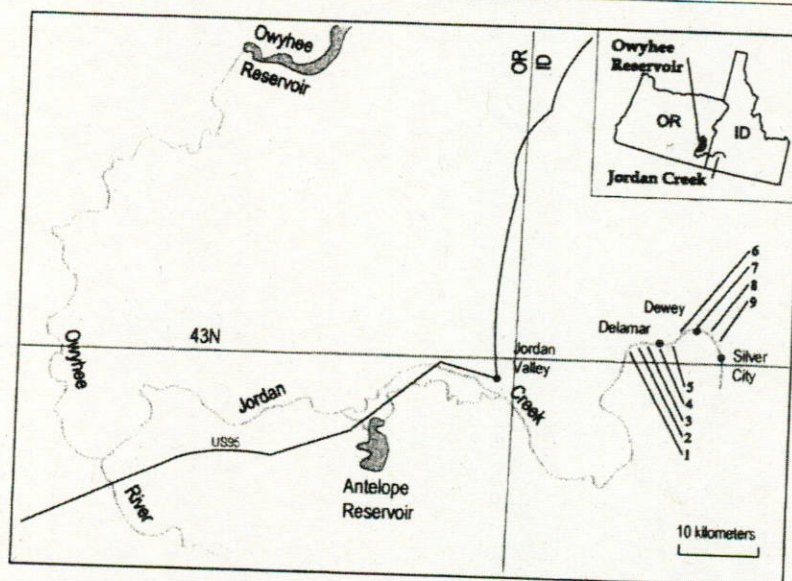


Fig. 2. Location map of Jordan Creek in southwestern Idaho and southeastern Oregon. Jordan Creek sample locations in the Silver City-Delamar area of historic mining are shown

v) HCl. Total sulfur was determined by the classic BaSO_4 precipitation technique after sample digestion with HNO_3 and KClO_3 (Scott 1939).

Quality assurance of these data is tied to standards from the US National Institute of Standards and Technology and the US Geological Survey, replicate determinations, and round-robin interlaboratory comparisons (Lechler and Desilets 1991). Precision and accuracy of total Hg determinations is better than $\pm 10\%$ of the amount present; NIST-8407 ($50 \pm 2 \mu\text{g/g}$ certified) was found to contain between 49.9 and 53.0 $\mu\text{g/g}$ total Hg using the methodology described below; spike recovery was better than 97%; all samples are run in triplicate. Precision of the individual speciation analyses described below is better than $\pm 10\%$, and generally better than $\pm 5\%$, of the amount present; accuracy of the individual speciation analyses is currently indeterminate.

2.3

Mercury Speciation Method

After a review of the literature covering the determination of various species of Hg in solid samples, the following sequential extraction method (Table 1) was established (based partially on the work of Eganhouse et al. 1978; Di Giulio and Ryan 1987; Quevauviller et al. 1992; Biester 1994):

Table 1. Mercury speciation procedure

Mercury species	Procedure
1. Total Hg	Place a 10 g sample in a 250-ml beaker, add 5 ml HNO_3 and 15 ml HCl , cover with a watch glass, and gently boil for 45 min. Dilute to 50 ml with 3 N HCl and determine total Hg by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS)
2. Elemental Hg	Place two 10 g samples in two 250-ml beakers in an oven for 48 h at 180 °C [the work of Biester (1994) clearly indicates that 180 °C is required to liberate elemental Hg from some soils]. Place petri dishes containing activated charcoal over the uncovered beakers, covering approximately $\frac{1}{2}$ of each beaker's opening. This minimizes transfer of Hg vapor from one sample to another during heating and captures Hg vapor that would otherwise be released to the laboratory environment (this charcoal is subsequently disposed of with other hazardous laboratory wastes). Determine the Hg content of one of the heated samples and compare this concentration to the total Hg content of the sample; the difference is elemental Hg. The second heated sample is saved for the determination of other Hg species in the sample, starting at step 3
3. Exchangeable Hg	Using the second, heated sample from step 2, add 50 ml 0.5 M MgCl_2 , mix at room temperature for 2 h, let stand for 60 min, decant 40 ml, centrifuge, and determine exchangeable Hg by CVAAS. Wash residue with 50 ml of deionized water, let stand for 60 min or until clear and pour off wash solution; save residue for step 4
4. Strongly bound Hg	Using the sample residue from step 3, add 50 ml 0.5 N HCl , mix at room temperature for 2 h, let stand for 60 min, decant 40 ml, centrifuge, and determine strongly bound Hg by CVAAS. Wash residue with 50 ml of deionized water, let stand for 60 min or until clear and pour off wash solution; save residue for step 5
5. Organic Hg	Using sample residue from step 4, add 25 ml 0.2 N NaOH , mix at room temperature for 2 h. Add 25 ml 4% (v/v) CH_3COOH (glacial acetic acid), mix at room temperature for 2 h, let stand for 60 min, decant 40 ml, centrifuge, and determine organic Hg by CVAAS. Wash residue with 50 ml of deionized water, let stand for 60 min or until clear and pour off wash solution; save residue for step 6
6. Hg sulfide and residual Hg	Using sample residue from step 5, add 25 ml saturated sodium sulfide (Na_2S) solution, mix at room temperature for 24 h; centrifuge and decant clear supernatant solution, add 25 ml DI water, mix, centrifuge, and decant, twice. Determine residual Hg on residue (by running total Hg on this portion). Subtract elemental, exchangeable, strongly bound, organic, and residual Hg from total Hg; difference is Hg sulfide

Definitions:

Elemental Hg is that fraction of the total Hg which is volatile upon heating as described above. Mercuric chloride will contribute to the elemental Hg number if it is present in significant quantities and should first be removed by leaching with deionized water and quantified if desired. Mercuric chloride is present at less than 1% of the total Hg in Carson River and Jordan Creek samples

Exchangeable Hg is that portion of the total Hg which can be exchanged off of active sites in soils or sediments (e.g., clays, Fe and Mn oxyhydroxides, and organic matter)

Strongly-bound Hg reflects Hg from several soil/sediment components such as Fe and Mn oxyhydroxides, a portion of the organically bound Hg which is exchanged to solution through

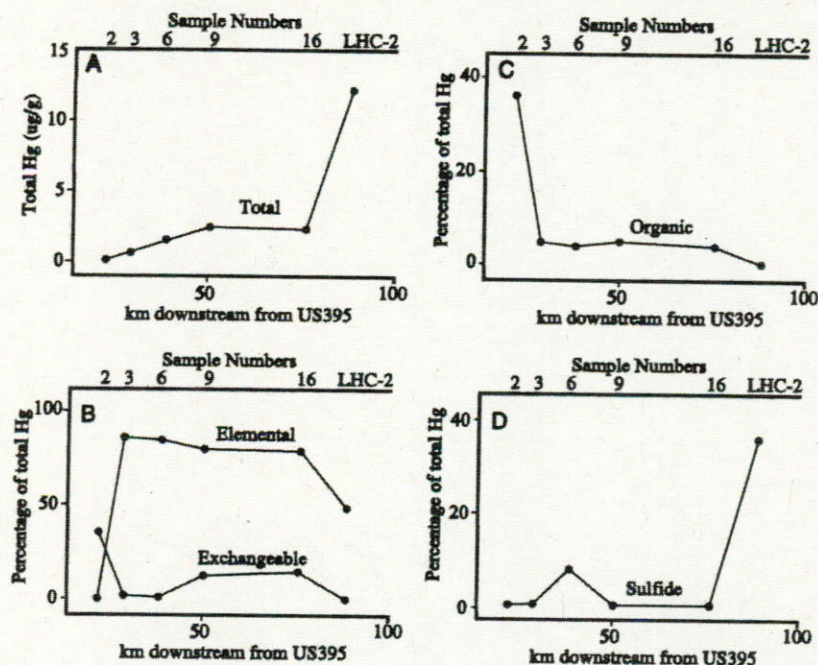


Fig. 3A-D. Distribution of total Hg (A) and elemental Hg (B), exchangeable Hg (B), organic Hg (C), and Hg sulfide (D) in Carson River and Lahontan Reservoir sediments

3

Carson River Superfund Site

3.1

Mercury in Sediments

Total Hg contents of Carson River sediments show a steady increase downstream as contaminated materials enter the active channel, mainly from tailings being eroded from banks as the river meanders through its contaminated floodplain

protenation of organic sites, and exchange from mineral surface sites where Hg is strongly sorbed. This makes interpretation of this "species" particularly ambiguous and difficult

Organic Hg is that Hg which is released for analysis upon digestion of organic acids with NaOH and organic bases with CH_3COOH

Hg sulfide is that portion of the total Hg soluble in saturated Na_2S solution and may be cinnabar, metacinnabar, or amorphous HgS

Residual Hg is that fraction of the total Hg which is not soluble and available for analysis in solution with other than hot aqua regia

Although methyl Hg is important to environmental investigations of Hg pollution, it is not determined in the method described here. Methyl Hg has been shown to be a very small fraction of the total Hg in Carson River sediments (Bonzoongo et al. 1996)

**PROPOSTA di METODO RELATIVO ALLA
SPECIAZIONE DEL MERCURIO IN TERRENI CONTAMINATI**

Scopo

La presente procedura di speciazione del mercurio viene proposta allo scopo di poter disporre di informazioni relative alla frazione volatile del mercurio per elaborare uno studio di analisi di rischio sito specifica.

Esaminando i composti del mercurio potenzialmente volatili presenti nei suoli il mercurio metallico ha una tensione di vapore piuttosto bassa a differenza di tutti gli altri composti inorganici che viceversa hanno tensioni di vapore più elevate, quali il cloruro mercurico o addirittura non misurabili come nel caso del solfuro e dell'ossido. Sono sicuramente volatili i composti organici del mercurio quali il dimetil e il dietilmercurio.

Il composto più solubile in acqua è il cloruro mercurico. Anche i composti ionici di alchilmercurio sono moderatamente solubili in acqua a differenza dei composti non ionici come il dimetil o il dietil mercurio che sono insolubili in acqua.

Altri composti del mercurio potenzialmente presenti nel suolo possono essere il cinabro HgS e l'ossido mercurico HgO che hanno una solubilità bassissima.

Procedure di speciazione

La speciazione del mercurio nel suolo e nei sedimenti è stata oggetto negli ultimi anni di numerose pubblicazioni. Gli approcci che vengono generalmente seguiti sono basati su estrazioni selettive impiegando differenti soluzioni di estrazione con forza eluente crescente. In altri casi possono essere impiegati trattamenti fisici quali la distillazione o la pirolisi.

La scelta della procedura di speciazione è legata allo scopo per il quale tale procedura viene realizzata. Nel caso in cui debba essere valutata la biodisponibilità dell'elemento nei confronti degli organismi presenti nei suoli o nell'acqua sarà importante poter definire le tipologie di forme del mercurio disponibili. Tale informazione può essere ottenuta attraverso l'utilizzo di una estrazione sequenziale con soluzioni a differente forza estraente. Un esempio di tale approccio può essere la procedura proposta da Miller e David dell'EPA che prevede una prima separazione del mercurio in frazione organica, frazione solubile e insolubile in acqua. Quest'ultima viene ulteriormente suddivisa in solubile in acido nitrico 0,2M, solubile in miscela acido nitrico/acqua (1:3) ed infine

solubile in acqua regia. Tutti questi passaggi servono per fornire una indicazione della disponibilità dell'elemento.

Non siamo a conoscenza della esistenza di una procedura ufficiale validata di speciazione del mercurio nei suoli.

Procedura di speciazione proposta

Tenendo conto delle considerazioni riportate nello scopo di tale lavoro che sono legate alla possibilità di individuare la frazione volatile del mercurio, nonché della disponibilità di una procedura semplice e di facile applicabilità si propone una procedura basata sul trattamento termico del campione che permetta l'eliminazione dei composti volatili. La valutazione del mercurio volatile sarà determinata sulla base della differenza tra la concentrazione del mercurio prima e dopo il trattamento.

Come riportato precedentemente i composti di mercurio volatili sono i composti organici quali il dimetil e il dietilmercurio ed in misura minore il mercurio metallico soprattutto per la bassa tensione di vapore. Il cloruro mercurico avendo una tensione di vapore decisamente più elevata del mercurio è meno probabile che possa passare nella fase gassosa.

A tale scopo viene proposta la seguente procedura:

Su una aliquota di terreno viene determinata la concentrazione del mercurio totale mediante metodo EPA 3051 A 2007 + EPA 6020A 2007.

Un'altra aliquota di terreno viene sottoposta a riscaldamento in un forno a 100°C in corrente di azoto per 120 min.

Una volta terminato il trattamento sull'aliquota viene determinato il mercurio con il metodo sopra riportato.

Attraverso le due concentrazioni è possibile valutare la percentuale di mercurio volatile.

Preliminarmente verranno effettuate delle prove per valutare l'accuratezza del metodo mediante l'aggiunta di mercurio metallico in diverse tipologie di terreno.

IL RESPONSABILE
DEL LABORATORIO
Prof. Quirino Maggi





pH s.r.l.

Sede legale : Via Sangallo 29, 50028 Tavarnelle Val di Pesa (FI)

*Capitale Sociale esistente all'ultimo bilancio € 80.000,00 i.v.
C.F. - P.IVA - Registro Imprese FI n.01964230484*

*Laboratori ambientali e Uffici:
phone +39 055 80677 fax +39 055 8067850*

*Laboratori alimentari:
phone +39 055 80961 fax +39 055 8071099*

<http://www.phsrl.it> - <mailto:laborph@phsrl.it>

Spett. Tauw Italia S.r.l.

Att.ne Dr. Christian Nielsen
Piazza Leonardo da Vinci 7
20133 Milano

Oggetto: valutazione del mercurio volatile nei suoli

Il mercurio depositato nei suoli forma complessi stabili con particelle di terreno contenenti quantità elevate di sostanza organica o di zolfo e di acidi umici e fulvici (Andersson, 1979; WHO, 1989; Johansson et al, 1991).

Questi legami chimici limitano la mobilità del mercurio nei suoli e la sua disponibilità per l'assorbimento da parte organismi viventi. In generale, la distribuzione del mercurio nel suolo può seguire la distribuzione della sostanza organica.

Il mercurio ha un lungo tempo di ritenzione nel suolo: infatti il mercurio accumulato nei terreni può continuare a essere rilasciato nelle acque superficiali per lunghi periodi di tempo, addirittura centinaia di anni (Johansson et al., 1991).

Sotto forma di Hg^{2+} nel terreno può essere trasformato in altri tipi di mercurio; i batteri e sostanze organiche possono ridurre Hg^{2+} a Hg^0 , rilasciando mercurio elementare volatile nell'atmosfera.

In alternativa, batteri e sostanze organiche possono metilare il mercurio, e

successivamente demetilarlo, a seconda delle condizioni ambientali (Allard e Arsenie, 1991, Gilmour e Henry, 1991).

Misure di scambio tra sostanze volatili dell'aria e del suolo indicano che le emissioni del suolo potrebbero essere dello stesso ordine di grandezza della deposizione atmosferica, suggerendo che la capacità totale di assorbimento dei suoli è minore di quanto si pensasse (Kim et al., 1995).

Quindi le emissioni delle specie volatili di mercurio dai terreni sono da ritenersi un contributo significativo alla quantità totale di mercurio atmosferico, ma è noto soltanto l'ordine di grandezza delle stime di emissioni provenienti da queste fonti. La determinazione di misure di flusso di mercurio a scala regionale o globale è complicata da una comprensione limitata dei processi fisici, chimici e biochimici che si verificano nel terreno che rappresenta una matrice ambientale complessa. Alcuni studi si basano su complessi modelli che tengono conto dello scambio di calore, dell'umidità e delle relative concentrazioni dell'elemento nel suolo e nell'atmosfera; il contributo maggiore a questi modelli è rappresentato dal partizionamento e la circolazione di Hg inorganico (II) e Hg (0) in terreni campo aperto; di solito si verifica un buon accordo tra la dipendenza meteorologica dei flussi di emissione osservati e quelli ottenuti dal modello stesso. La stretta correlazione tra la temperatura del terreno e il flusso di mercurio emesso è completamente previsto dal modello (Modelling of Mercury Emission – MEM) ed è attribuita alla dipendenza dalla temperatura del coefficiente di Henry per il mercurio (0) e il controllo della frazione volumetrica suolo-aria sulla diffusione di Hg (0) vicino alla superficie. La correlazione osservata tra intensità della radiazione solare e flusso di mercurio sembra essere in parte dovuta al bilancio di energia superficiale tra la radiazione e i flussi di calore sensibile e latente che determina la temperatura del suolo.

I risultati del modello comunque fanno capire che le correlazioni empiriche che si basano solo su dati ottenuti dalla camera di flusso, non possono estendersi per l'atmosfera aperta per tutti gli scenari meteo.

Considerato la grande quantità di variabili in gioco e la complessità della costruzione di questi sistemi, la valutazione del **mercurio volatile totale** praticabile in modo routinario in un Laboratorio di analisi ambientale potrebbe essere comunque, a nostro avviso, effettuata considerando la differenza del mercurio presente nel suolo prima della fase di essiccamento (di solito a 40 °C per una notte in stufa ventilata) e quello che permane nel campione dopo questa fase.

Per evitare la perdita dell'elemento durante la fase di trasporto in laboratorio ed il successivo eventuale stoccaggio, è altamente raccomandabile la refrigerazione del campione e il confezionamento in barattoli ben chiusi.

Riferimenti

- *EPA: Mercury study report to congress - Volume VI: an ecological assessment for anthropogenic mercury emissions in the united states*
- *Modelling of mercury emissions from background soils Scholtz MT, Van Heyst BJ, Schroeder WH - Sci Total Environ. 2003 Mar 20;304(1-3):185-207*
- *Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils - J Environ Monit. 2011 Dec;13(12):3460-8. Epub 2011 Oct 31*

Dr. Patrizio Nuti

