

Kroženje živega srebra v okolju

dr. **Jože Kotnik**, univ. dipl. ing. geol.

Institut „Jožef Stefan“

Odsek za znanosti o okolju, Ljubljana

www.environment.si

joze.kotnik@ijs.si



Panasonic

THE MALL STREET JUMP

YAHOO!

BUBBA GUM
SHRIMP COMPANY

BUBBA GUM
SHRIMP COMPANY

RESTAURANT MARKET

NY GARD

ॐ

Rachel's

NYC
AIR ROUTE
SOUTH

W 46 ST

ONE WAY

NEW

RIGHT LANE
MUST
TURN RIGHT

METRO

Broadway

ONLY

WALK SIGNAL

YOGA
JUNE 21

YOGA

YOGA

Hard R

Periodic Table of The Elements

and the alkali metals.

- The last (VIIA) contains the inert gases.
- Group VIIA includes the halogens.
- The elements intervening between groups IA and IIA are called transition elements.
- Short vertical columns without Roman numeral headings are called sub-groups.

Periods - In a given period of the elements, properties pass from a strong metallic to a strong non-metallic nature, with the last member of a period being an inert gas.

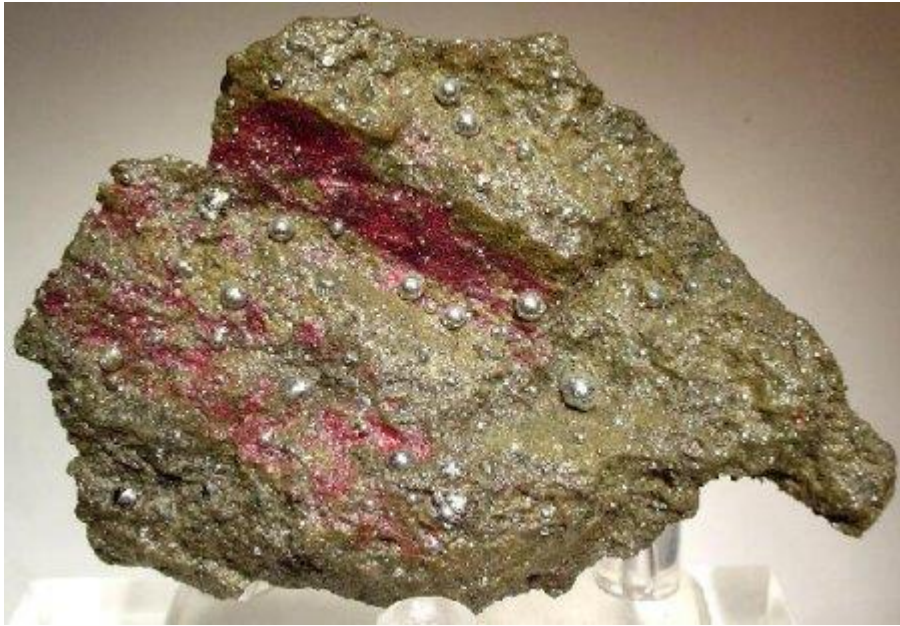
80 200.59
 357 1.5
 -38.72

Hg

[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²
 13.5 1,2

- Zaradi dobre topnosti v vodi in hlapnosti je živo srebro prisotno v vseh okoljih
- Hg je globalni onesnaževalec zaradi sposobnosti transporta na velike razdalje, bodisi s sladkovodnimi ali morskimi vodami in atmosfero

Lastnosti Hg



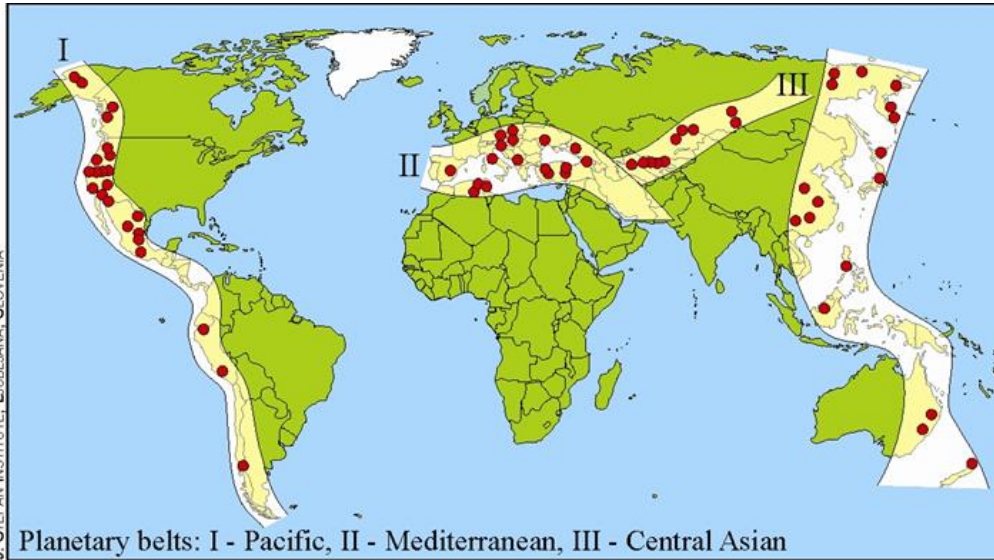
- Edina tekoča kovina pri sobni temperaturi
- Velika gostota 13.534 g/cm^3
- Elementarna oblika (Hg^0) je zelo hlapna
- Z nekaterimi drugimi kovinami tvori amalgame (zlato, srebro, aluminij, platina, ...)
- Glavno oksidacijsko stanje je Hg^{2+}
- V naravi ga lahko v večjih količinah najdemo kot cinabarit (HgS), livingstonit (HgSb_4S_8), elementarno Hg (Hg^0)...

Samo antropogeno?

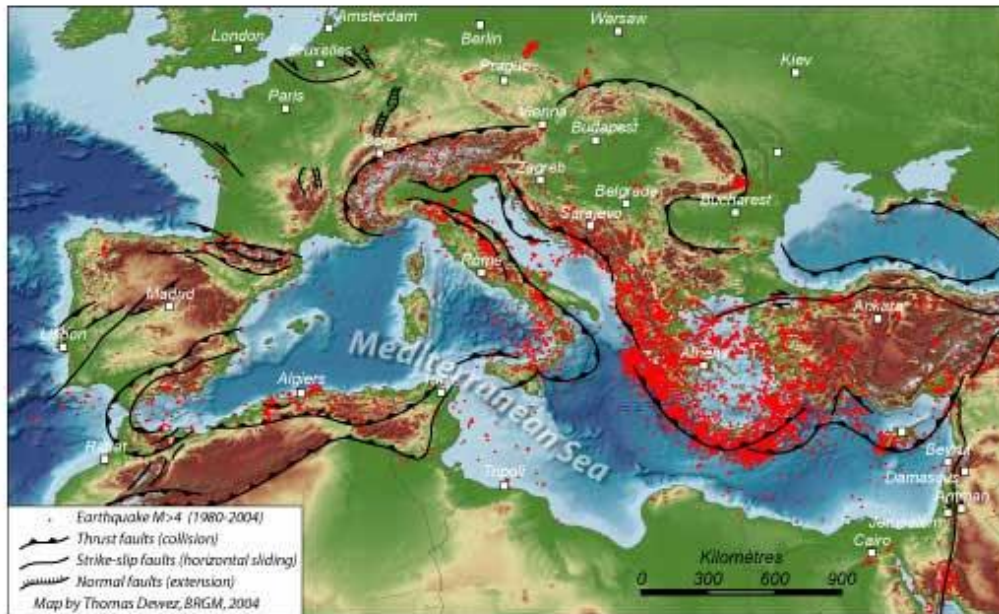
- Hg v okolju je lahko tudi naravnega izvora
- Naravni viri Hg so izhlapevanje iz zemlje ali vodnih površin, gozdni požari, rude obogatene s Hg, tektonska, seizmična in vulkanska aktivnost
- Delež naravnih emisij v globalno atmosfero je relativno velik v primerjavi z antropogenimi emisijami
- Ocenjeno je, da so naravne emisije v globalno atmosfero med 2000 in 5200 ton letno



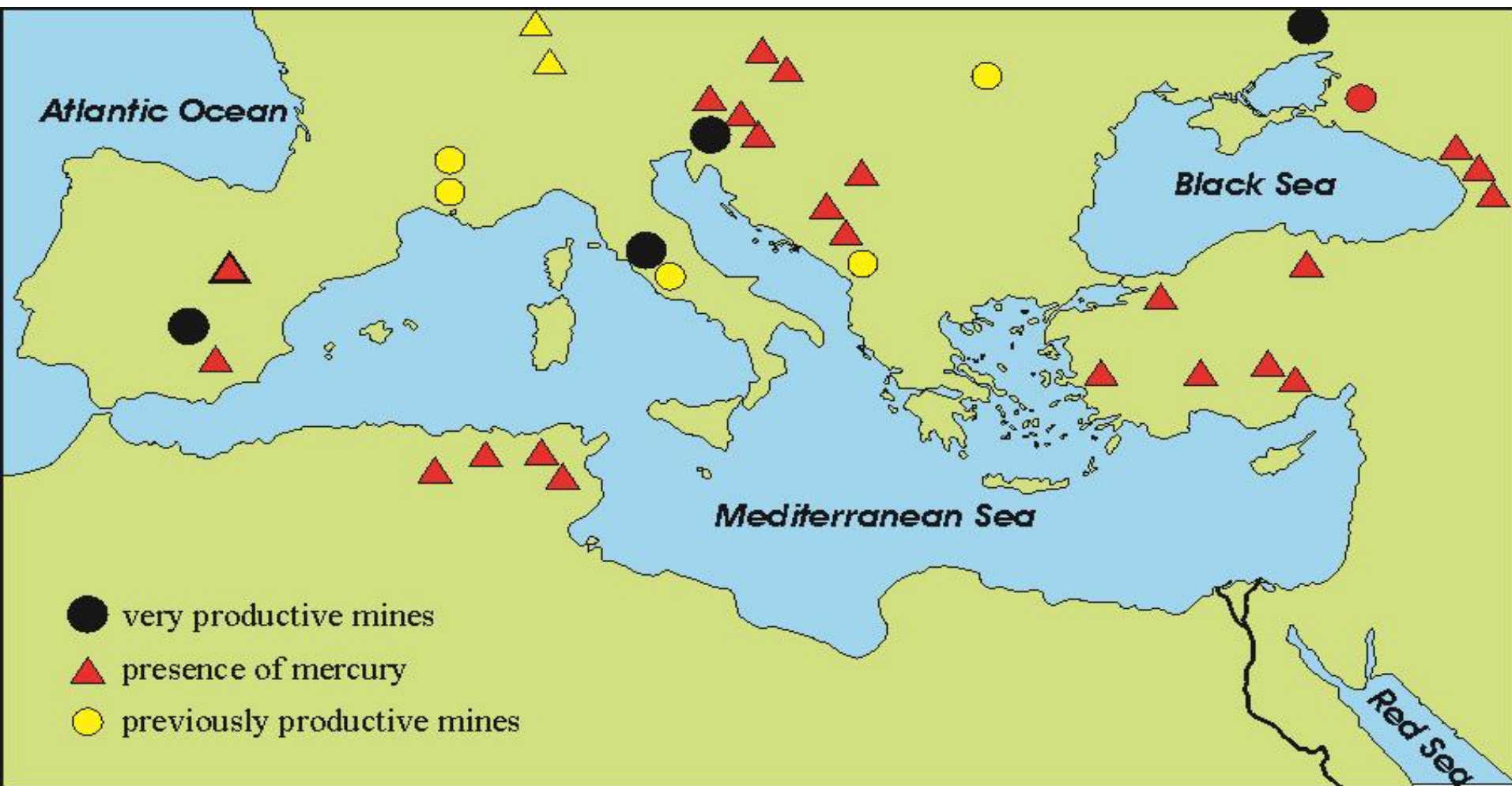
Mineralni depoziti Hg



- Mineralni depoziti Hg so razporejeni kot planetarni pasovi
- Mediteran je območje z intenzivno tektonsko aktivnostjo zaradi subdukcije afriške plošče pod evrazijsko tektonsko ploščo
- Močna seizmična aktivnost
- Vulkanska aktivnost
- Prisotnost Hg mineralov in rudišč



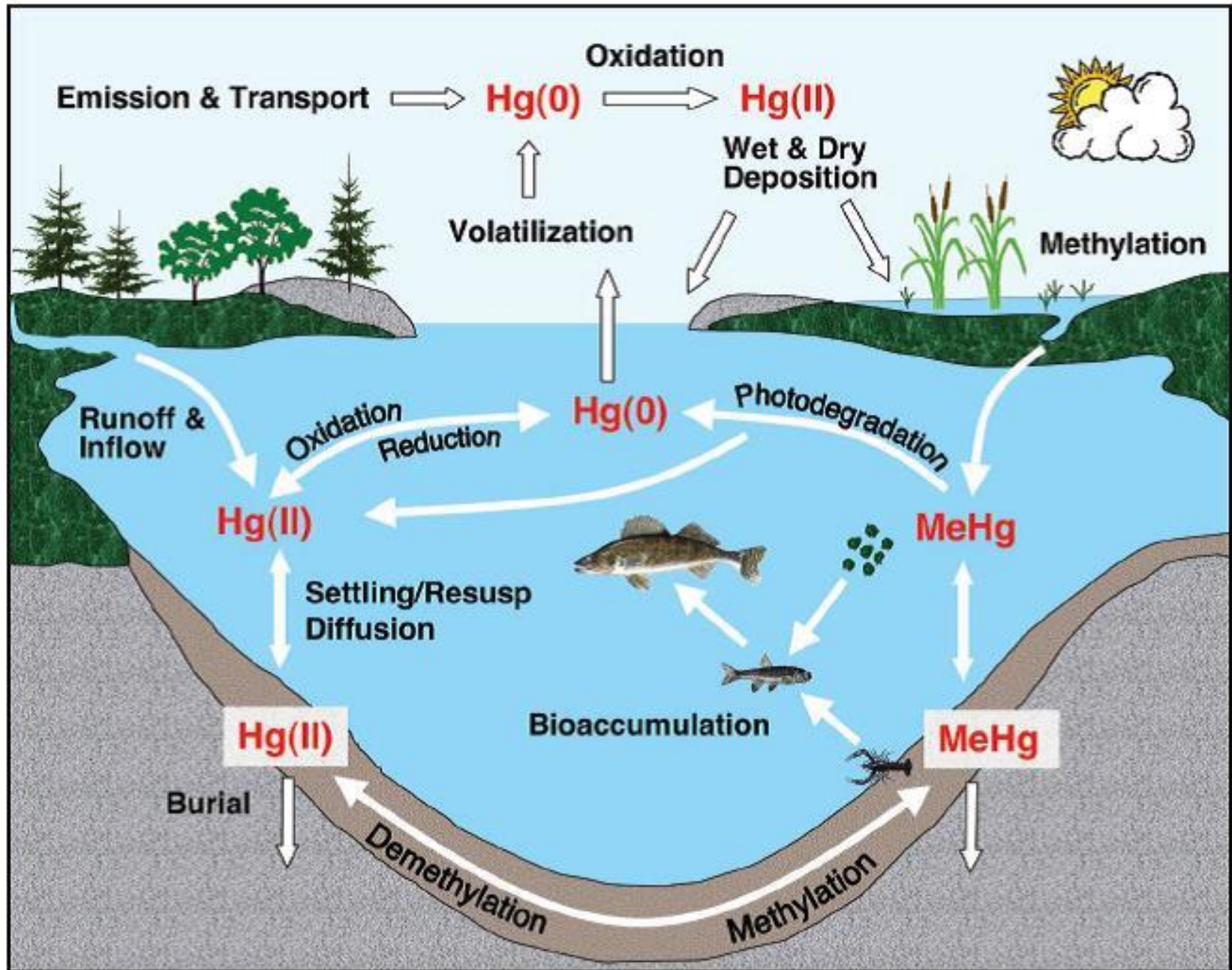
Hg v Sredozemlju



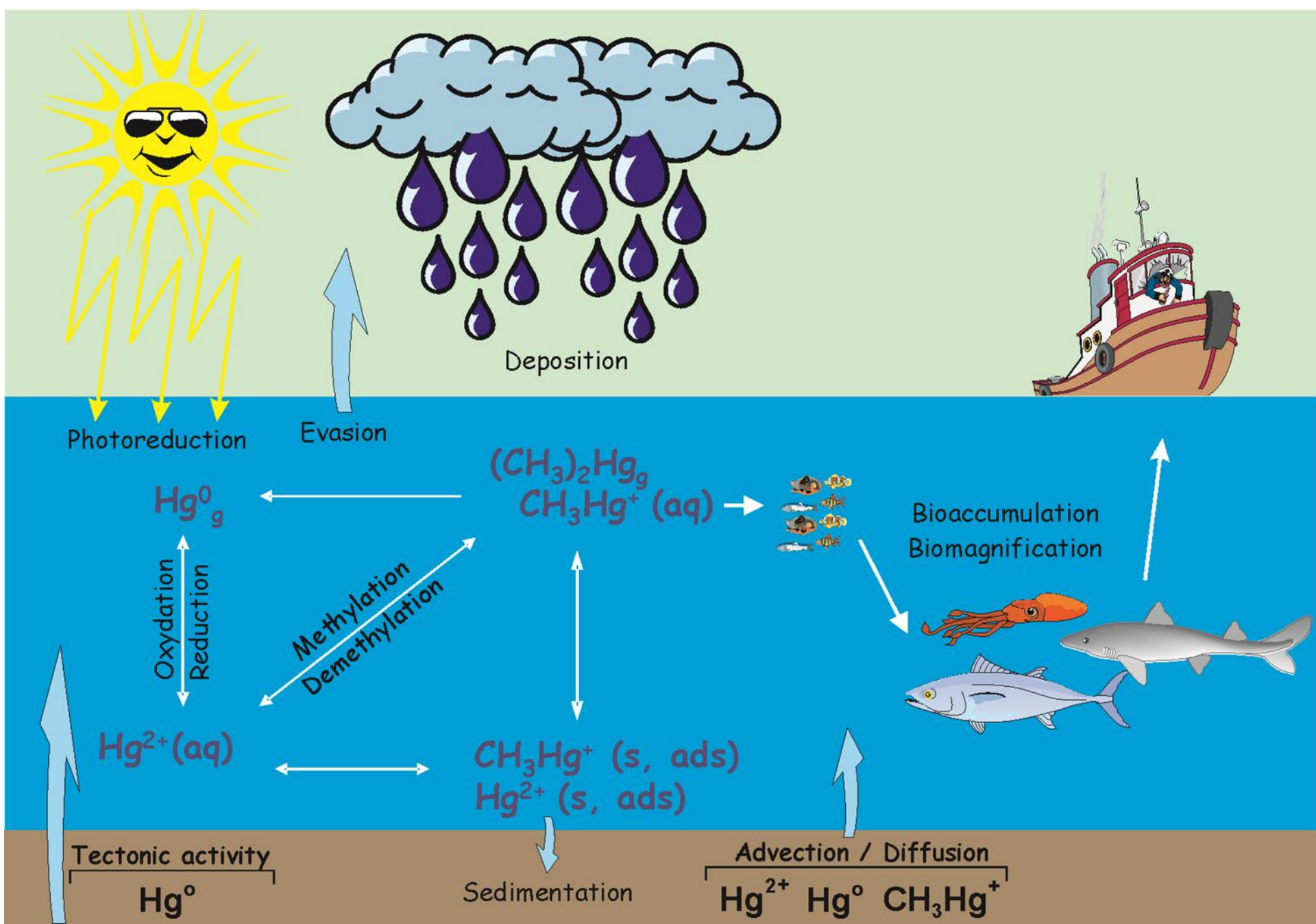
Locations of active and inactive mercury mines in the Mediterranean

Na 1% svetovne površine je koncentriranih več kot 60 % svetovnih zalog Hg

Hg biogeokemijski cikel

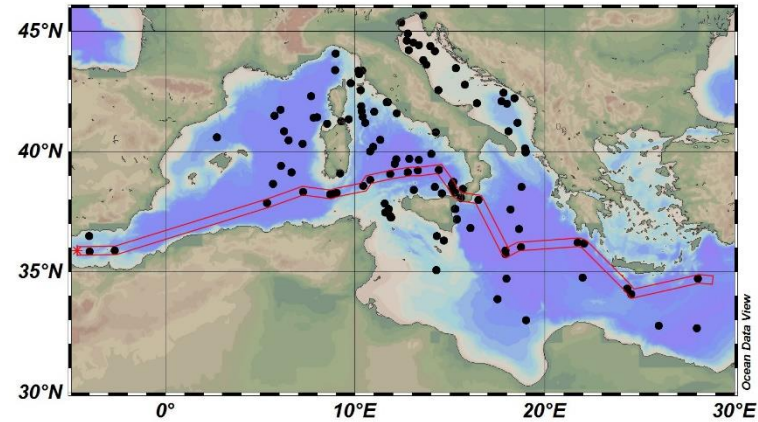
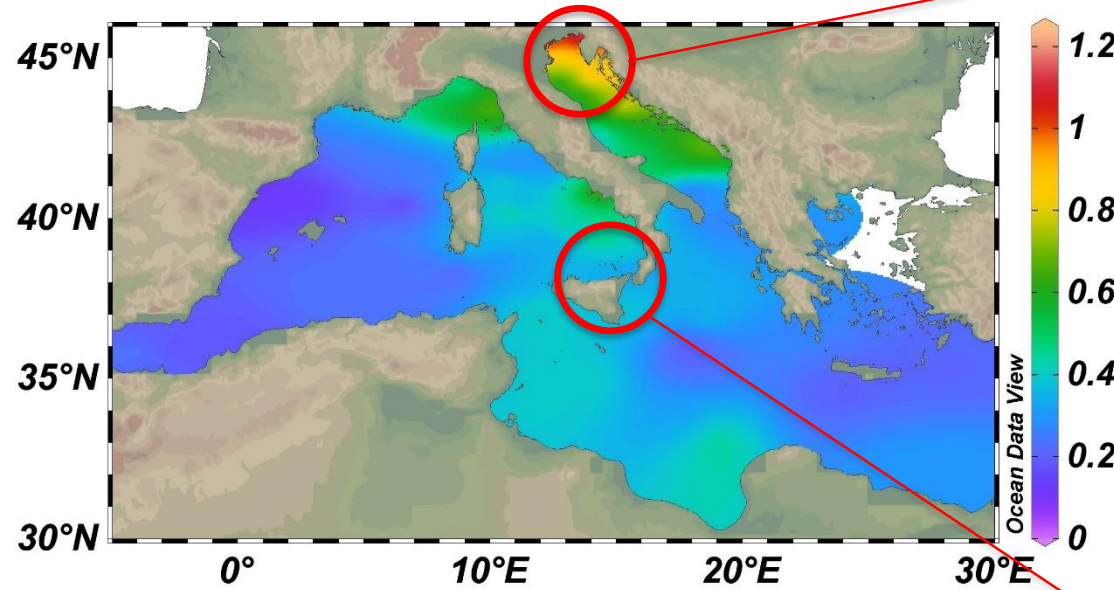


Hg v vodnih (morskih) okoljih

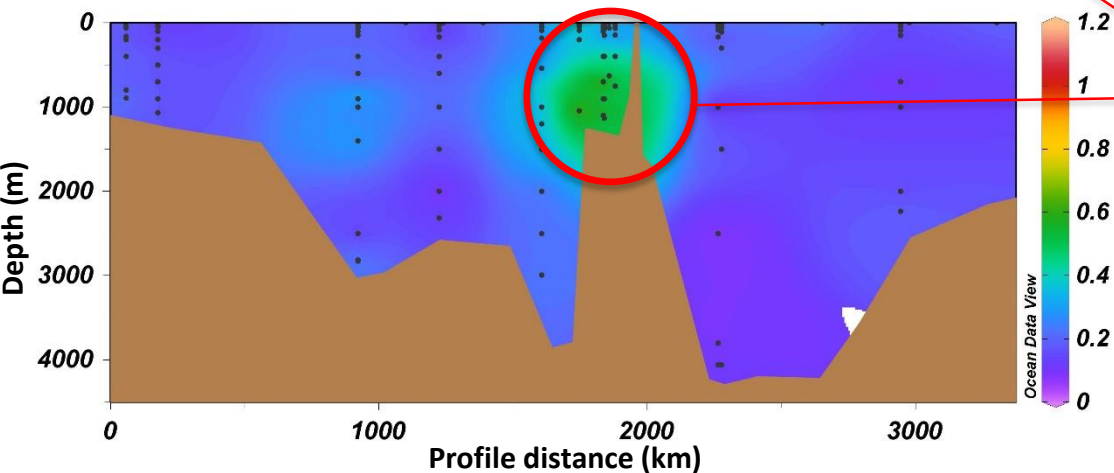


Celotno Hg (ng/L)

Hg rudarjenje in industrija



Vzorčevalne lokacije in vertikalni profili
2000 - 2015

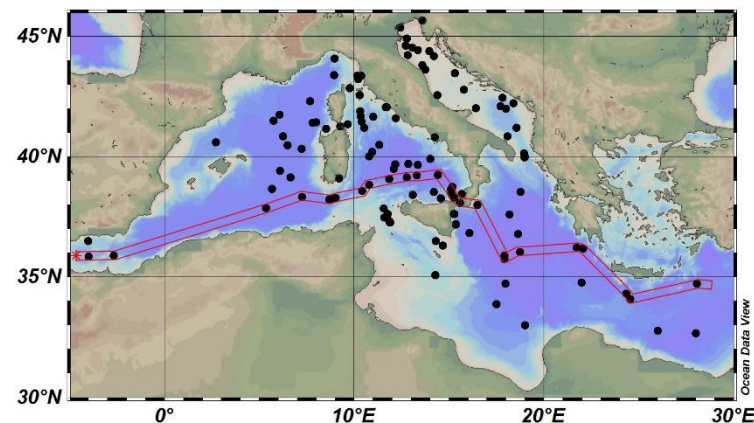
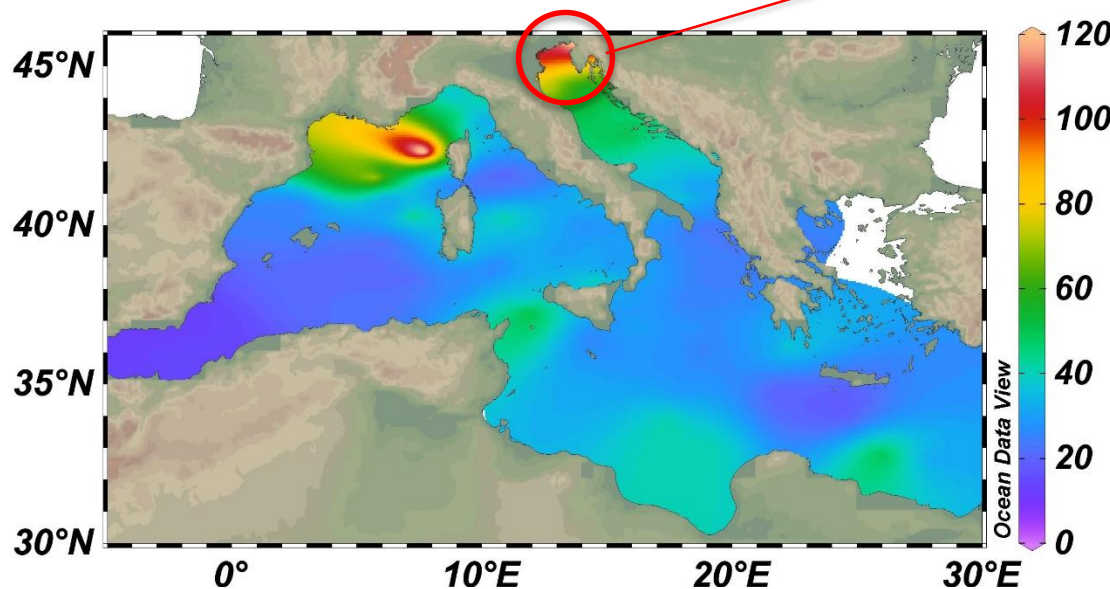


Eolski otoki; intenzivna
tektonska in vulkanska
aktivnost

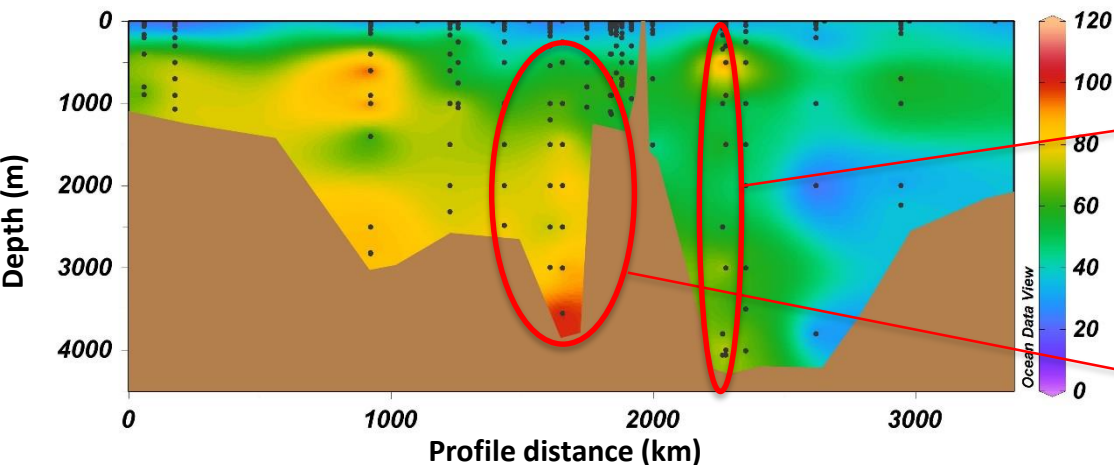
Prostorska in vertikalna razporeditev celotnega Hg 2000 - 2015

Raztopljeno plinasto Hg (DGM (pg/L))

Hg rudarjenje in industrija



Vzorčevalne lokacije in vertikalni profili
2000 - 2015

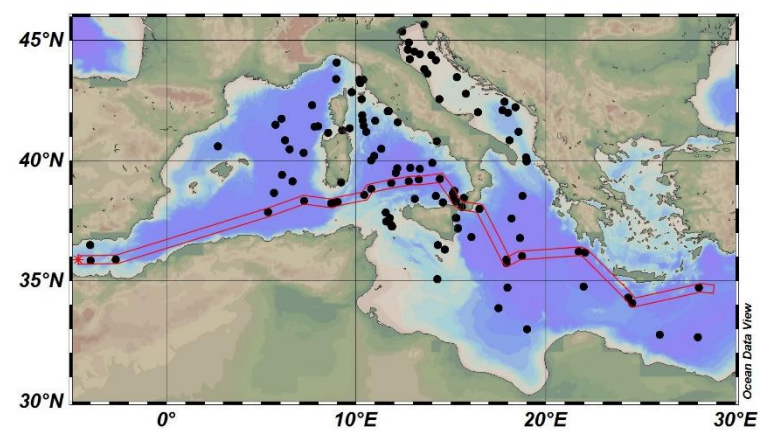
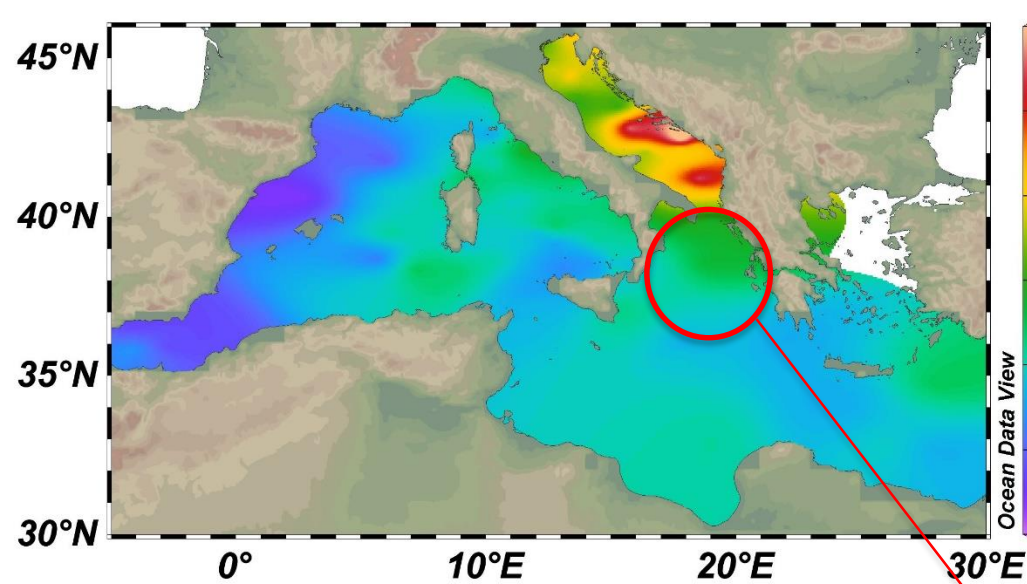


Močan podvodni potres, ki se je zgodil tik pred vzorčenjem; pomlad 2004

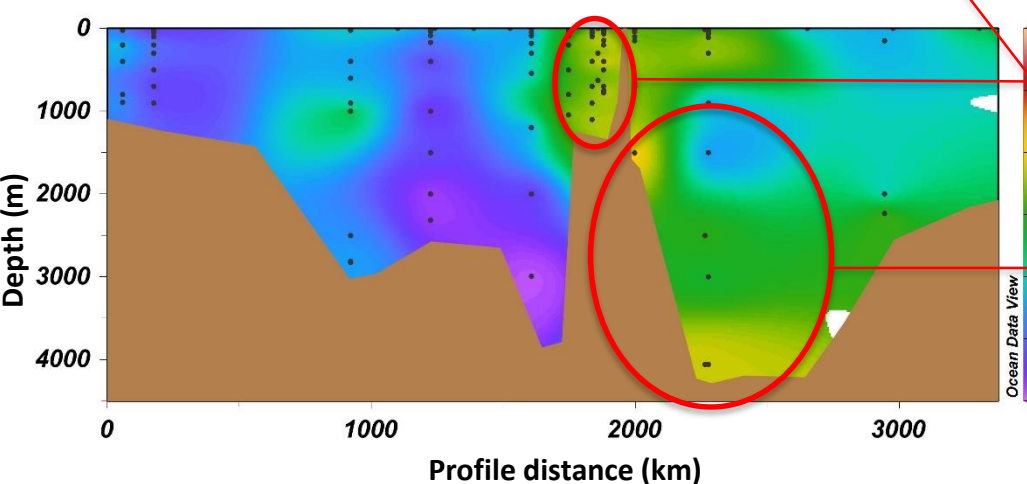
Intenzivna tektonska in vulkanska aktivnost Tirenskega morja in Eolskih otokov

Prostorska in vertikalna razporeditev DGM (pg/L).
2000 - 2015

MeHg (pg/L)



Vzorčevalne lokacije in vertikalni profili
2000 - 2015



Eolski otoki; močna tektonska
in vulkanska aktivnost

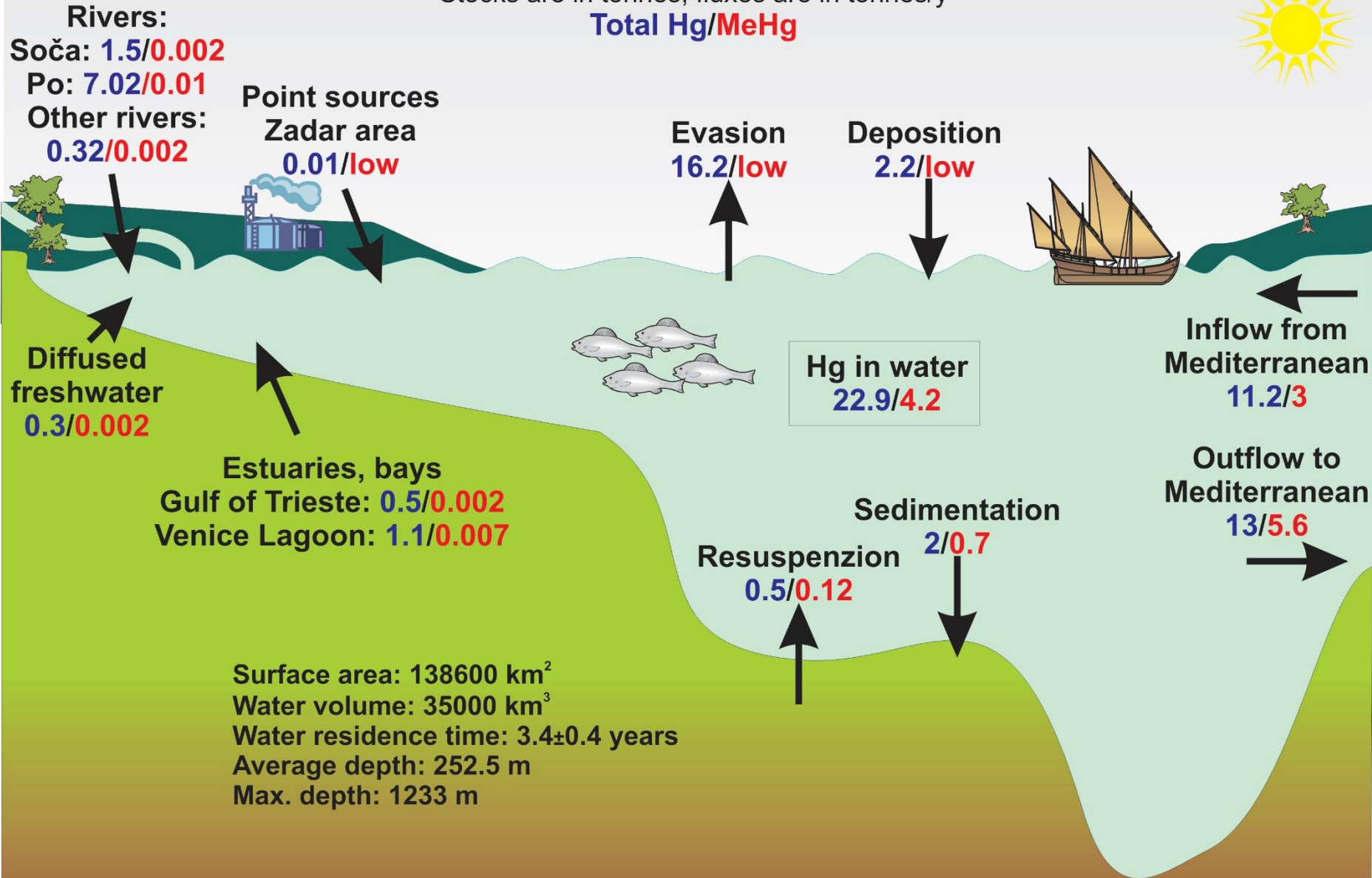
Pritok južno jadranskih
globokovodnih mas (SAdDW)

Prostorska in vertikalna razporeditev MeHg (pg/L).
2000 - 2015

Hg Mass Balance in the Adriatic Sea

Stocks are in tonnes, fluxes are in tonnes/y

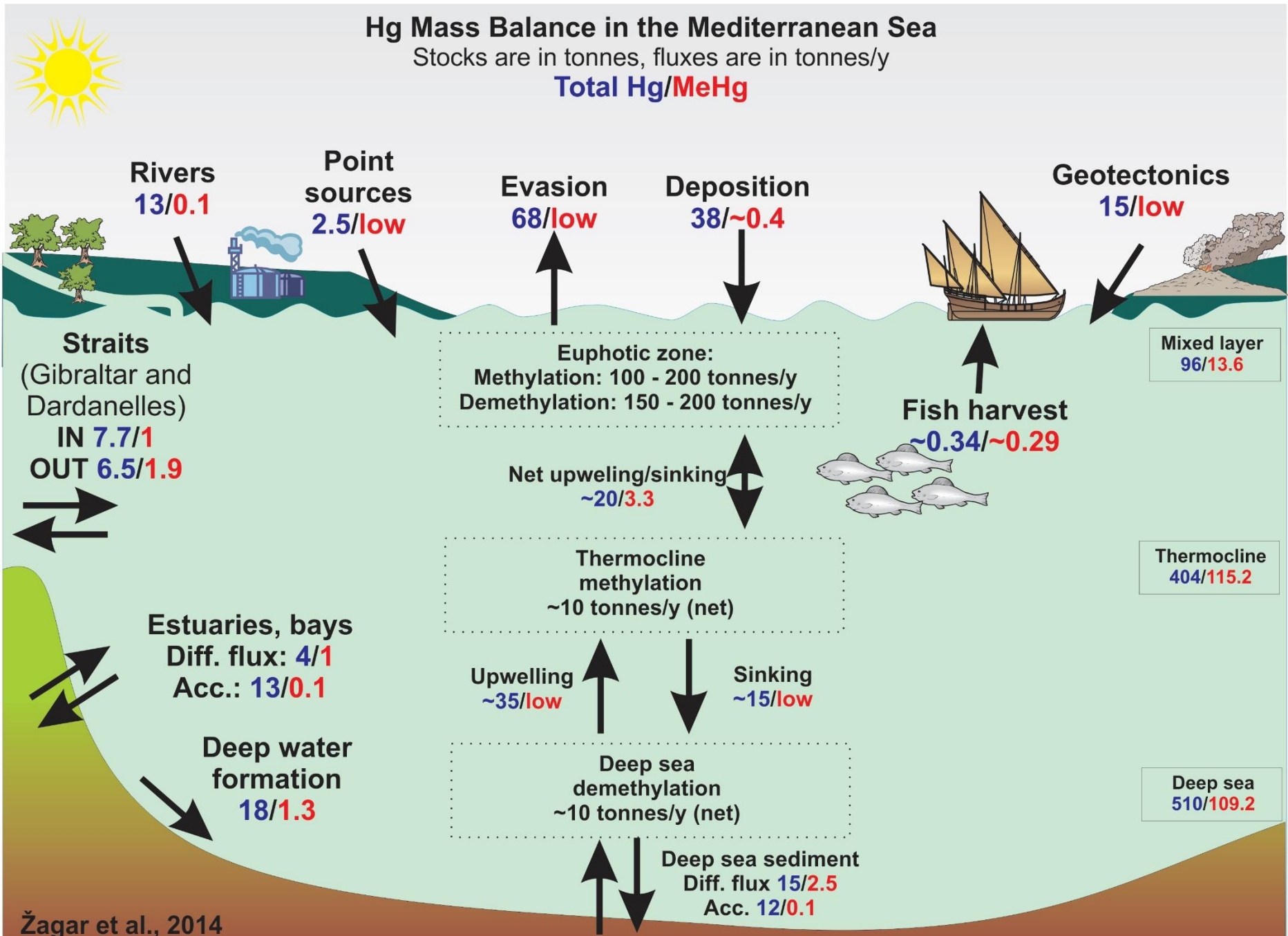
Total Hg/MeHg



Hg Mass Balance in the Mediterranean Sea

Stocks are in tonnes, fluxes are in tonnes/y

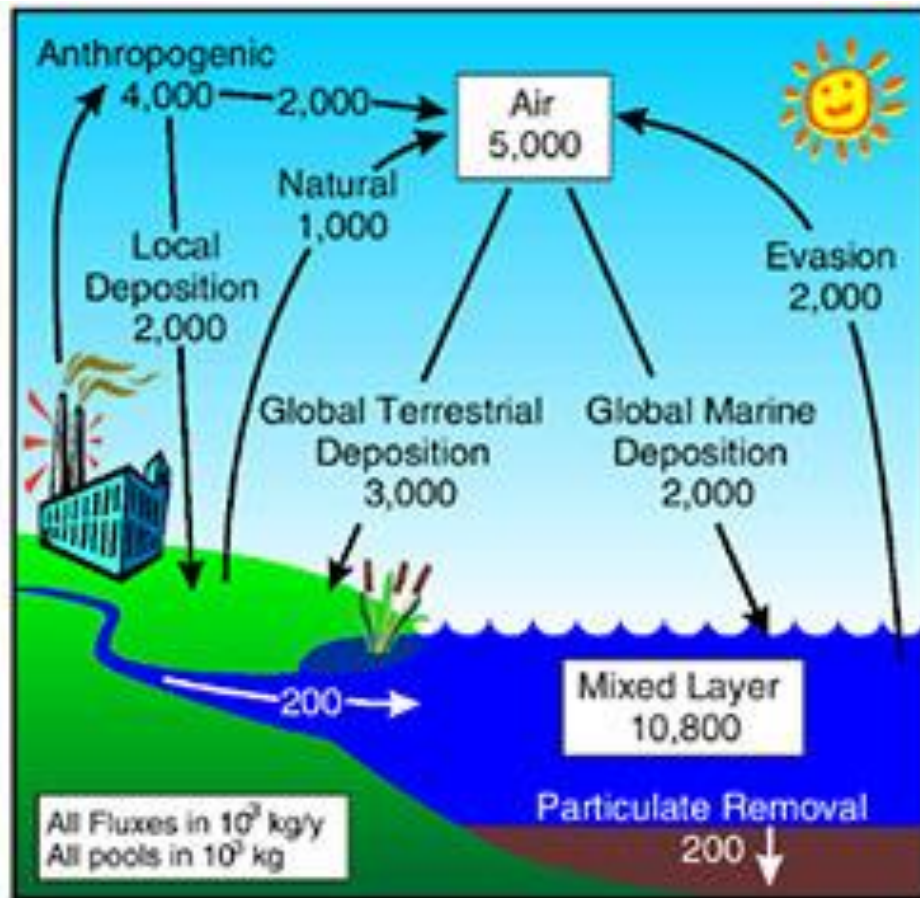
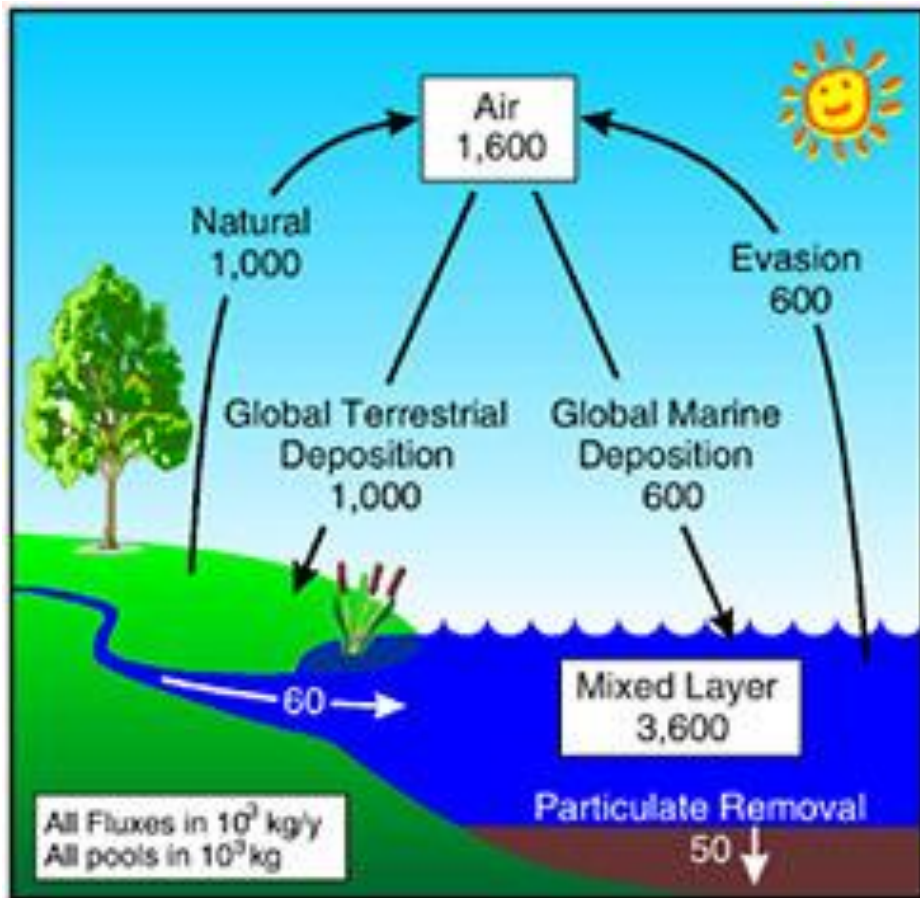
Total Hg/MeHg



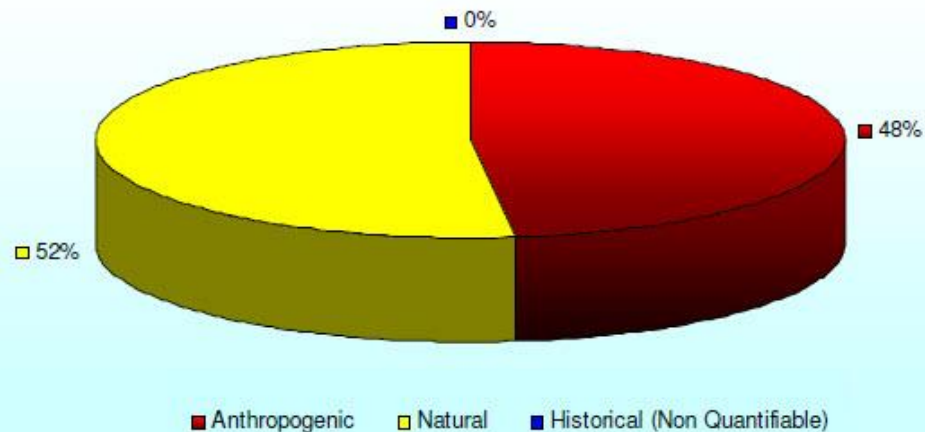
Antropogeni vplivi na kroženje Hg

Preindustrial, before y. 1800

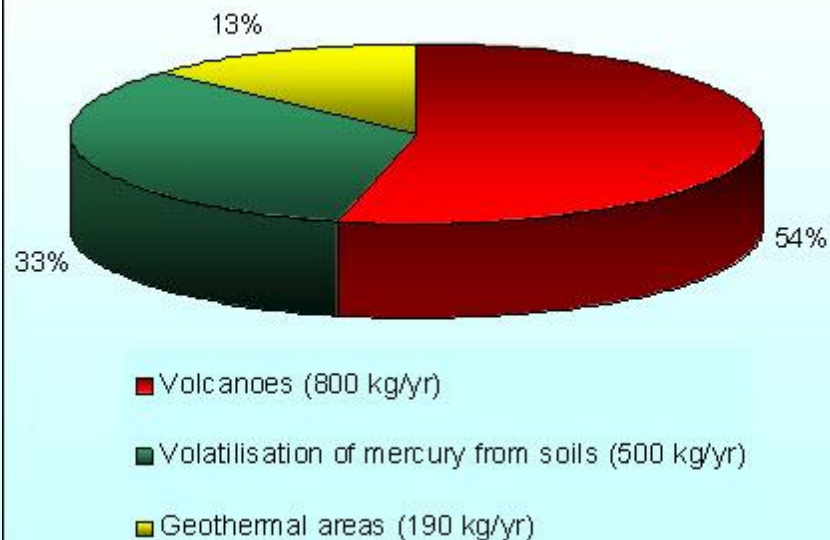
Today



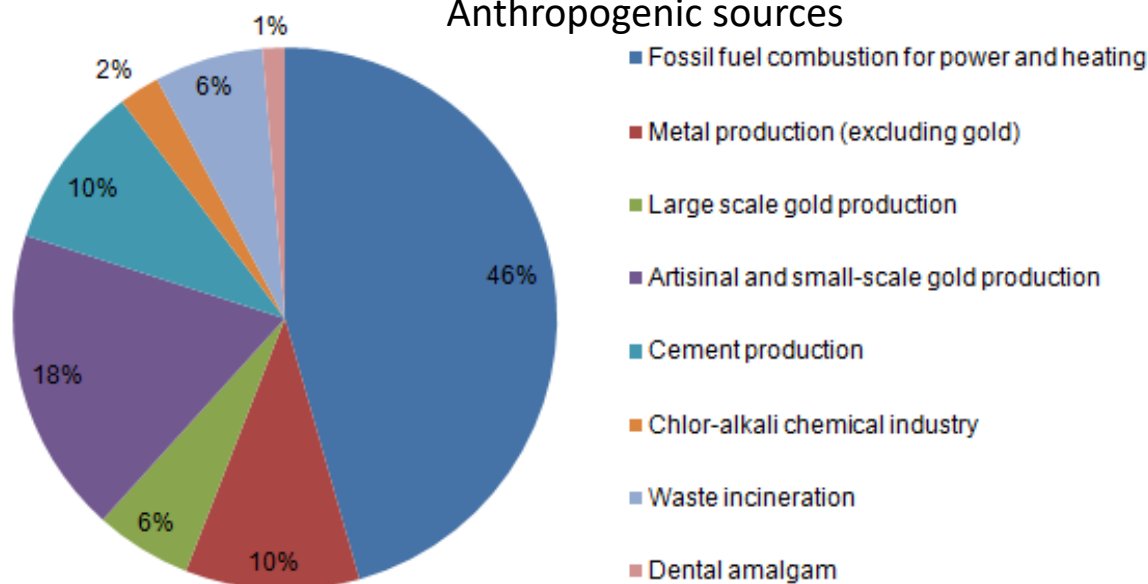
Natural vs Anthropogenic Sources



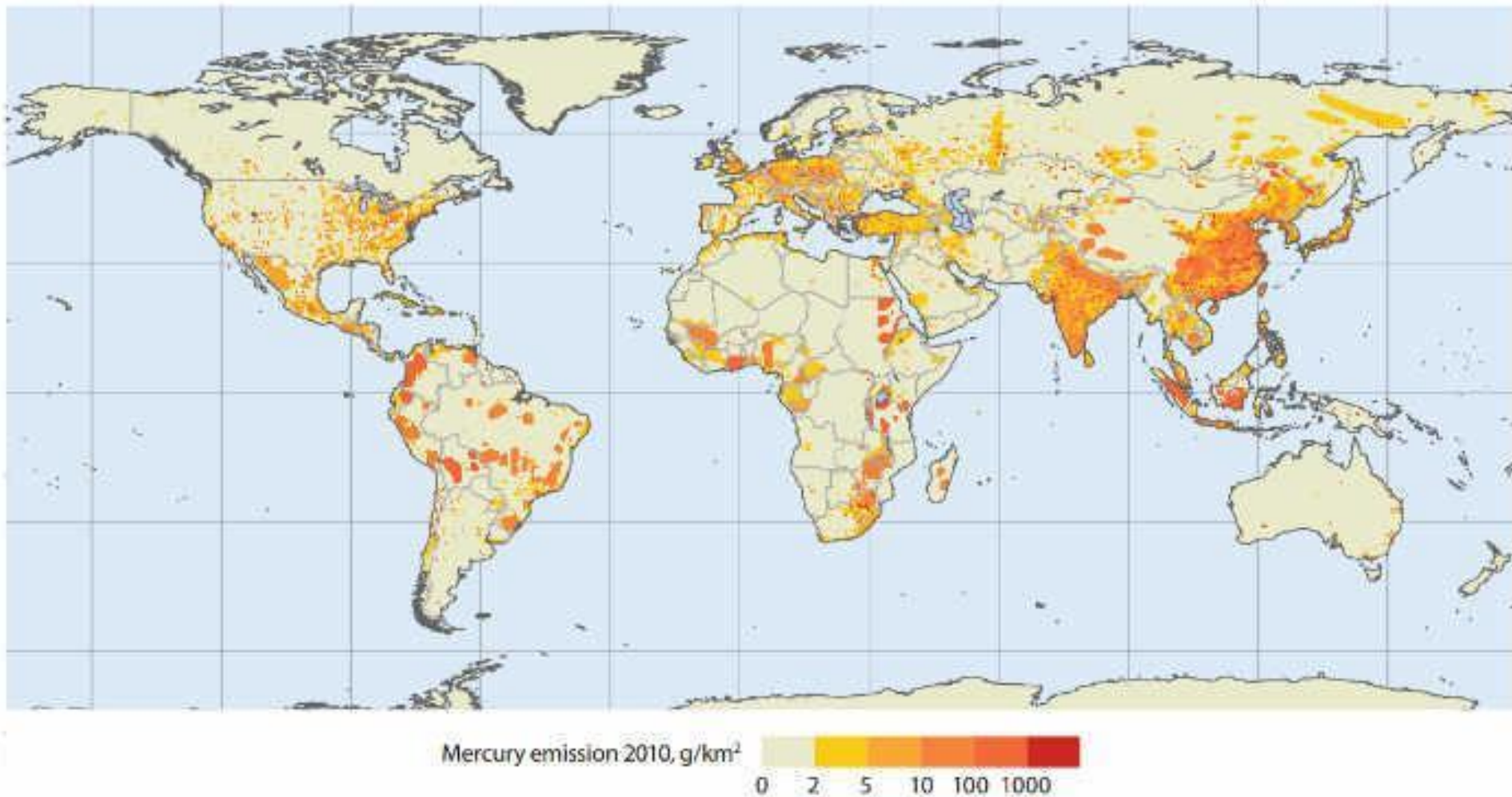
Natural sources



Anthropogenic sources



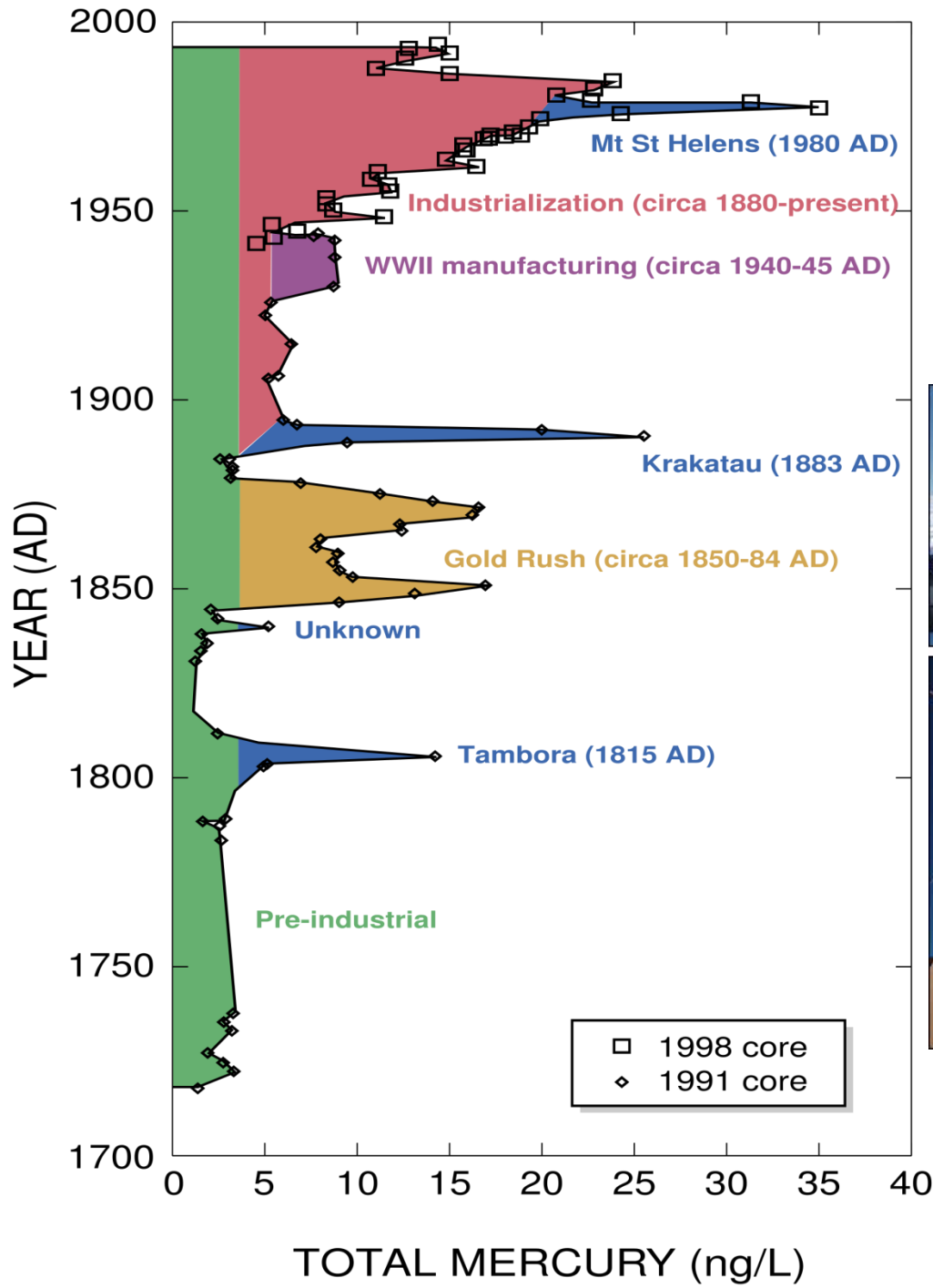
Globalne emisije Hg



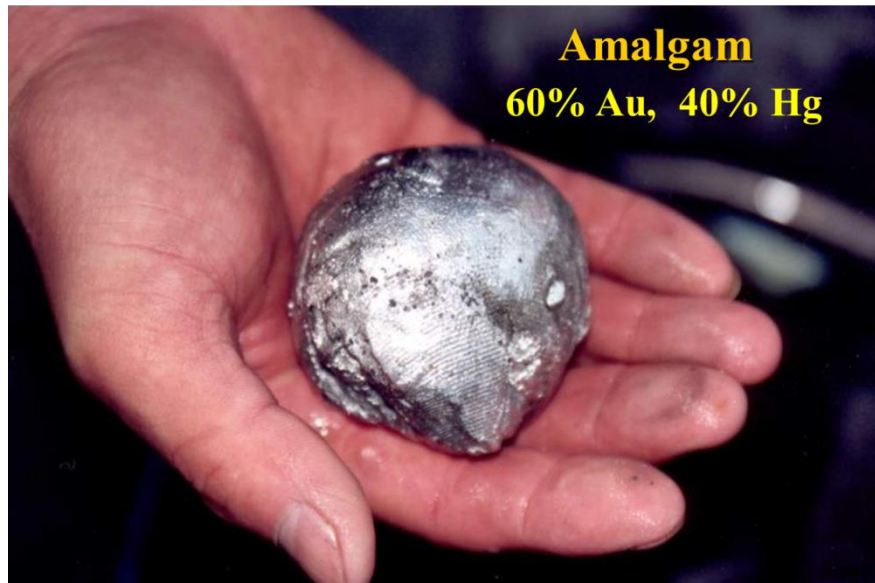
Global distribution of anthropogenic mercury emissions to air in 2010.

UNEP 2013 Hg report

Hg v jedrih ledu, Alaska, USA

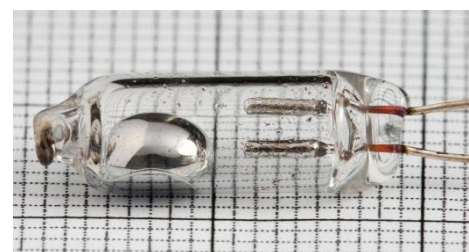


Pridobivanje zlata s Hg amalgamacijo

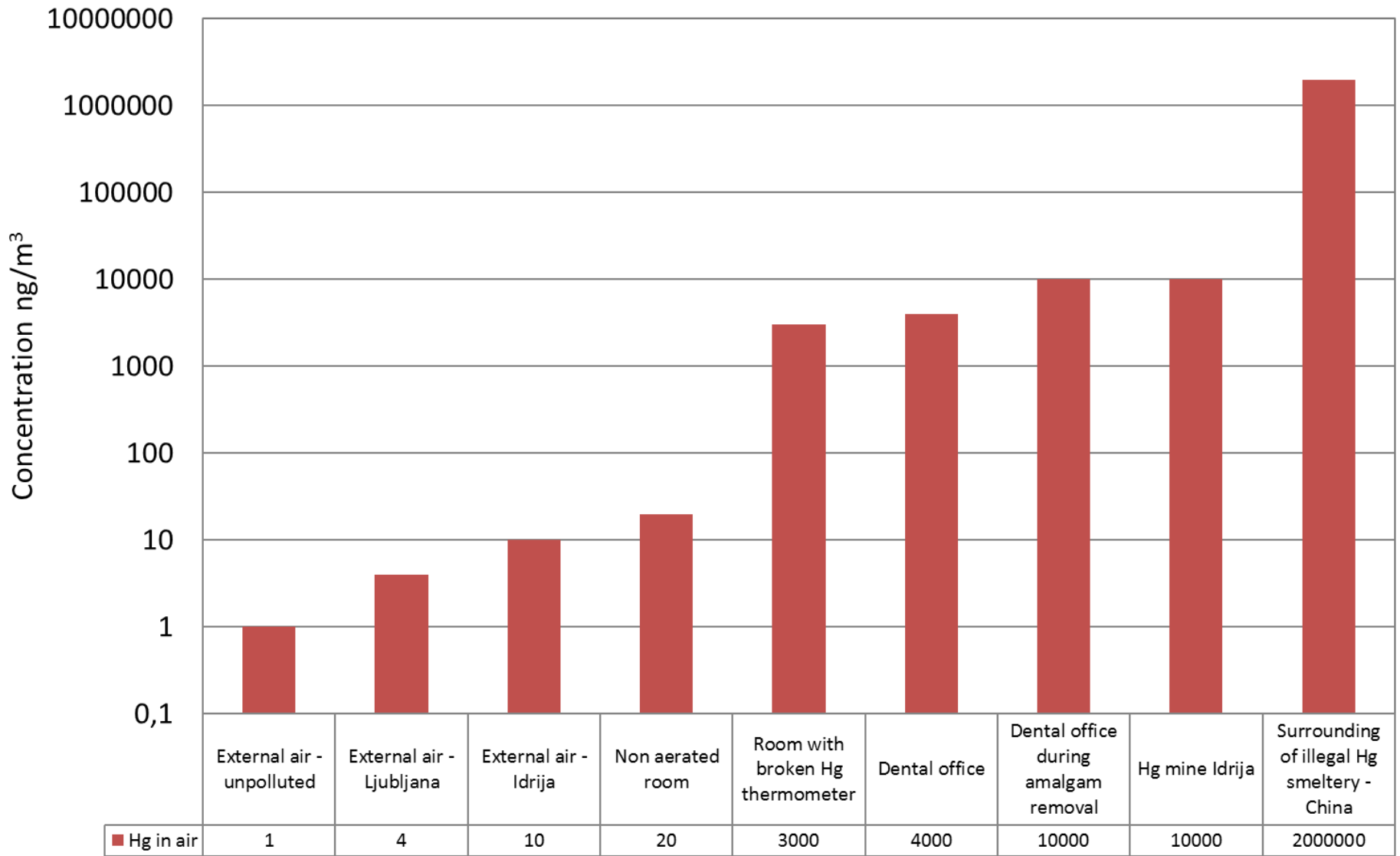


- Kompaktne fluorescentne sijalke
- Hg UV sijalke
- Zobni amalgami
- Termometri
- Hg stikala in releji
- Manometri
- Pridobivanje zlata
- Kozmetika, medicina – tiomersal (antiseptik, fungicid v injekcijskih raztopinah in kremah)
- Hg fulminat, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ v detonatorjih za eksplozive
- Baterije
-

Uporaba Hg



Hg in air



Note: concentrations are in logarithmic scale

Meritve Hg v okolju

- Vzorci iz okolja (zemlja, sediment, voda, zrak, ...)
 - Različne oblike Hg: THg, MeHg, Hg⁰, ...
 - Zelo nizka vsebnost Hg, nekaj pg (10^{-12} g)
- Biološki vzorci (urin, kri, popkovnična kri, tkiva, ...)
- Industrijski vzorci (dimni plini, pepel, ...)
- Stabilni izotopi Hg

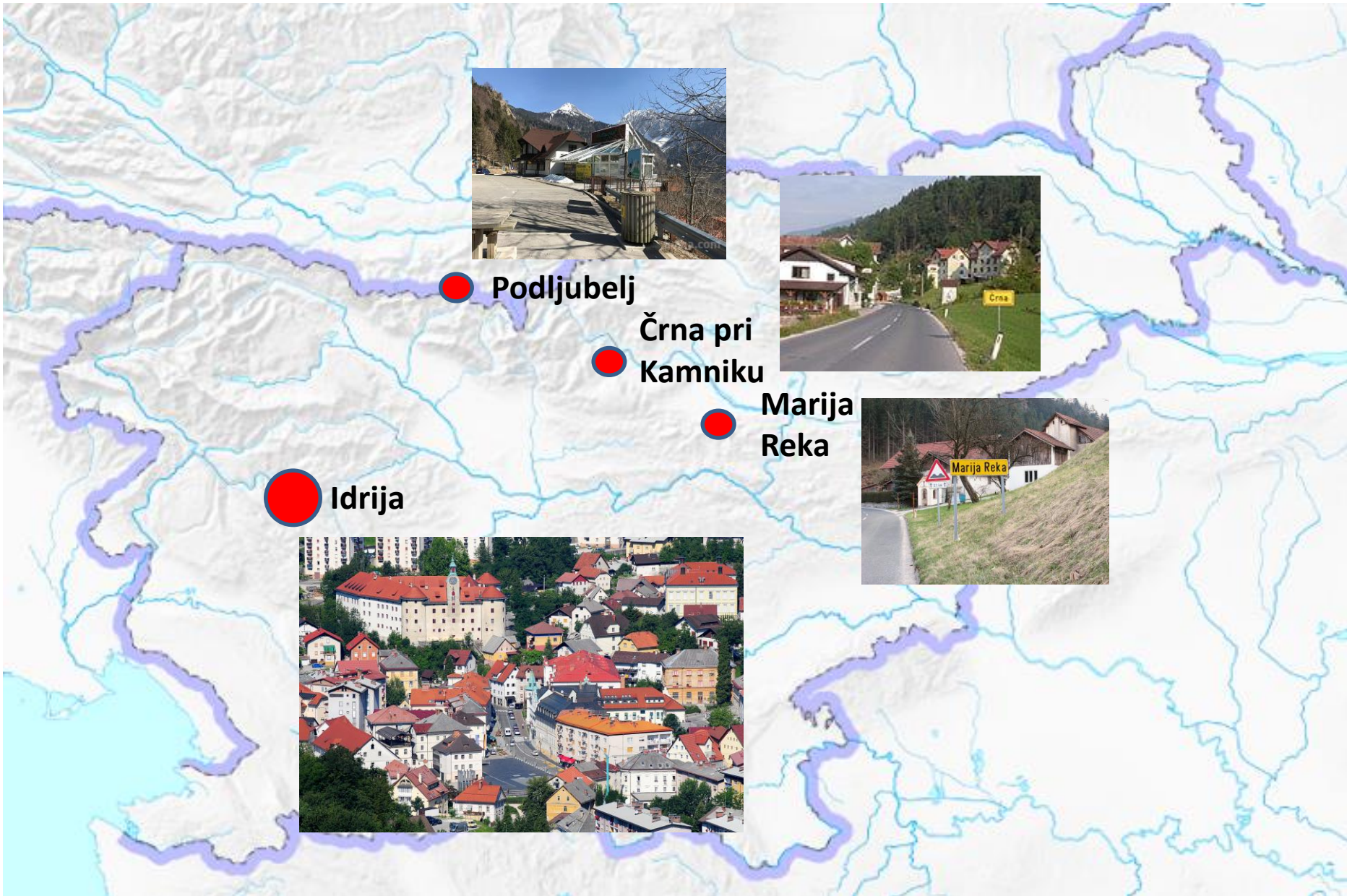


Meritve Hg v okolju

- Predkoncentracija z amalgamiranjem na zlate pasti
- AFS HP – atomska fluorescentna spektroskopija hladnih par
- AAS HP – atomska absorpcijska spektroskopija hladnih par
- ICP-MS – Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
- ...



Hg v Sloveniji



Idrijski rudnik Hg

- Hg je bilo odkrito leta 1490
- 500 let rudarjenja in predelave Hg rude
- Leta 1994 so bile ustavljene vse rudarske in predelovalne aktivnosti
- Vsebnost Hg v rudi: 0.1 – 10%
- Hg ruda: 70% cinabarit in 30% elementarnega Hg
- 12 milijonov ton pridobljene rude
- Iz rude je bilo pridobljenega 153 309 ton Hg s 107 692 tonami komercialnega Hg
- 44 616 ton Hg se je izgubilo v okolje



Idrija



Atmospheric deposition
21.4 kg

Wet & dryfall

PHg: 4.2 kg

DHg: 3.5 kg

THg: 7.7 kg

Throughfall

PHg: 11 kg

DHg: 2.7 kg

THg: 13.7 kg

Emission
44 kg

Point source
17 - 34 kg

Terrestrial load
to tributary system
THg: 953 kg

Erosion: 933 kg

Runoff: 20 kg

Total
outflow from
the catchment
890 kg

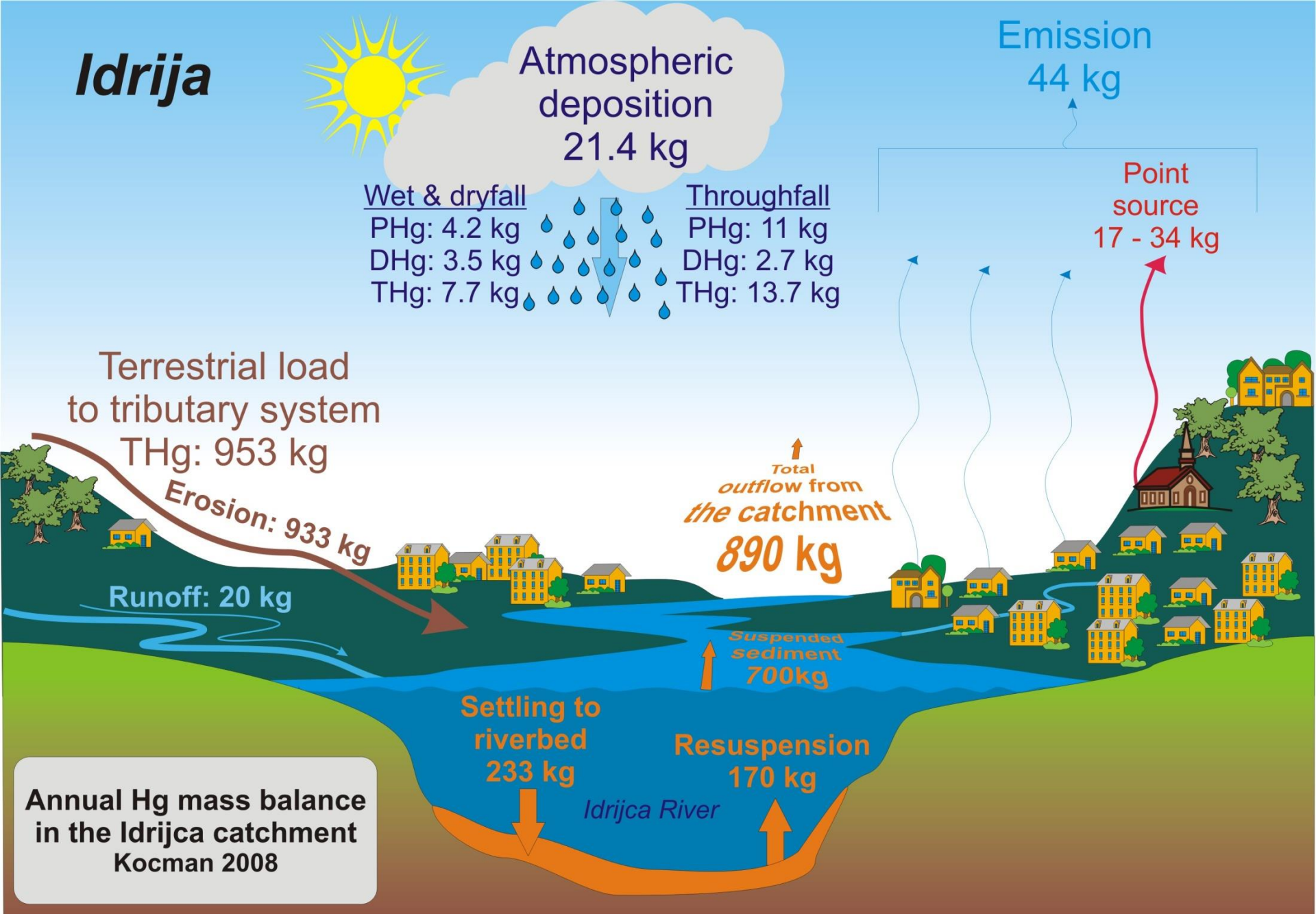
Suspended
sediment
700kg

Settling to
riverbed
233 kg

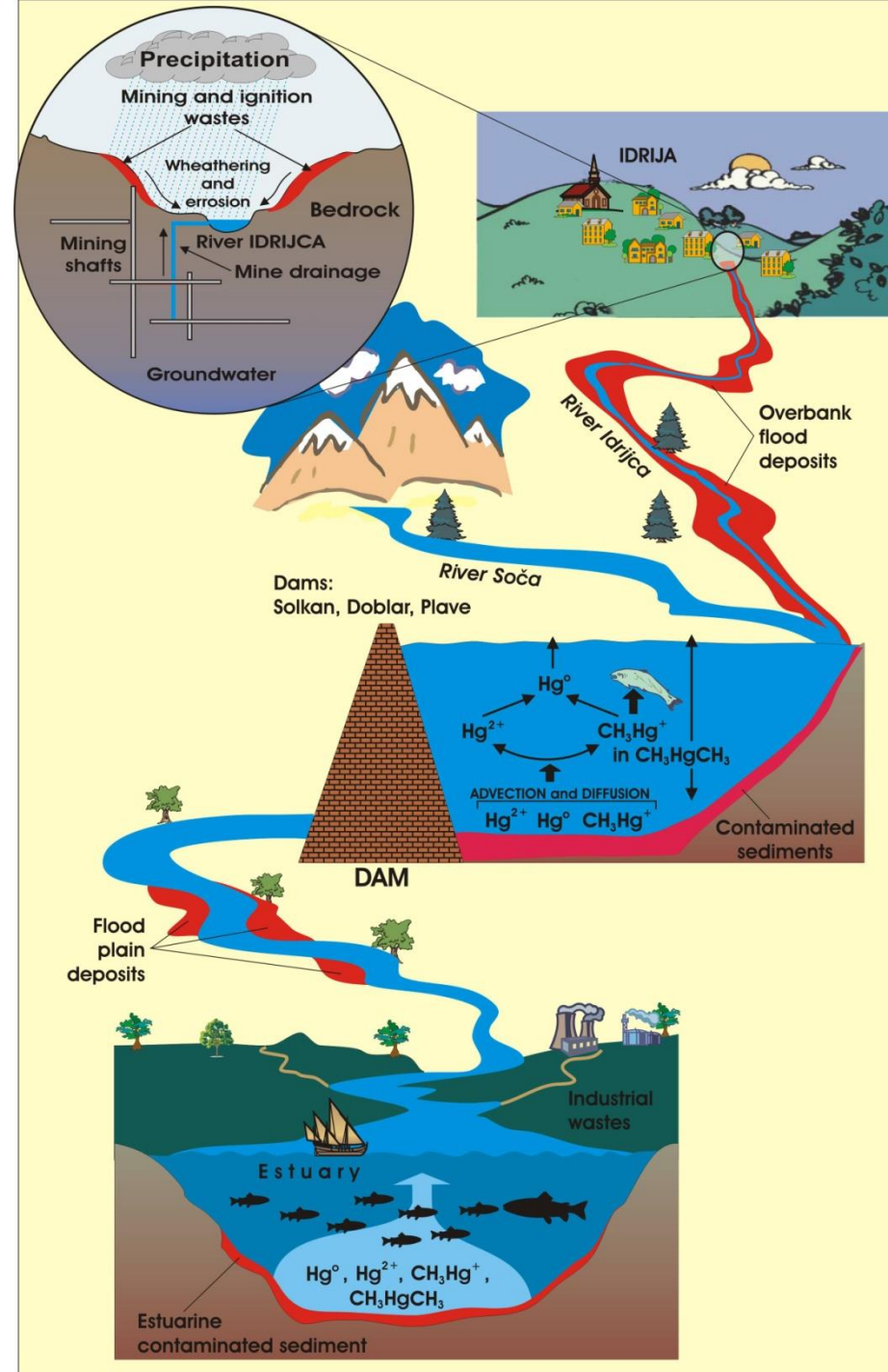
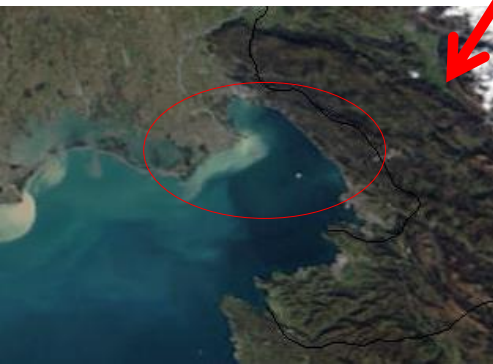
Resuspension
170 kg

Idrijca River

Annual Hg mass balance
in the Idrijca catchment
Kocman 2008

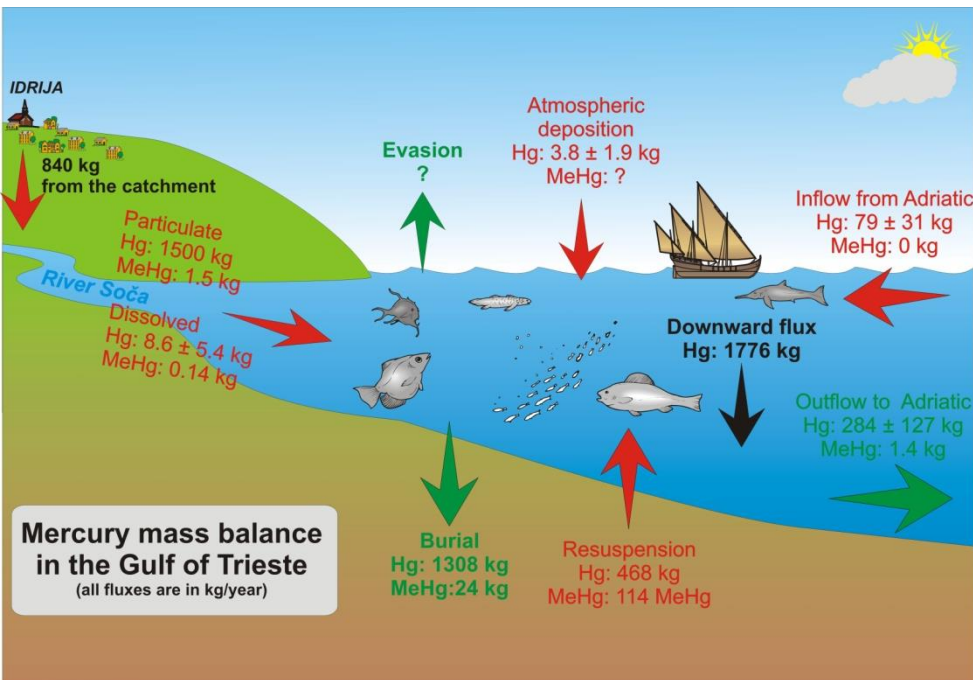


Idrijski rudnik Hg – model kontaminacije



Antropogeni viri onesnaženja s Hg

Tržaški zaliv



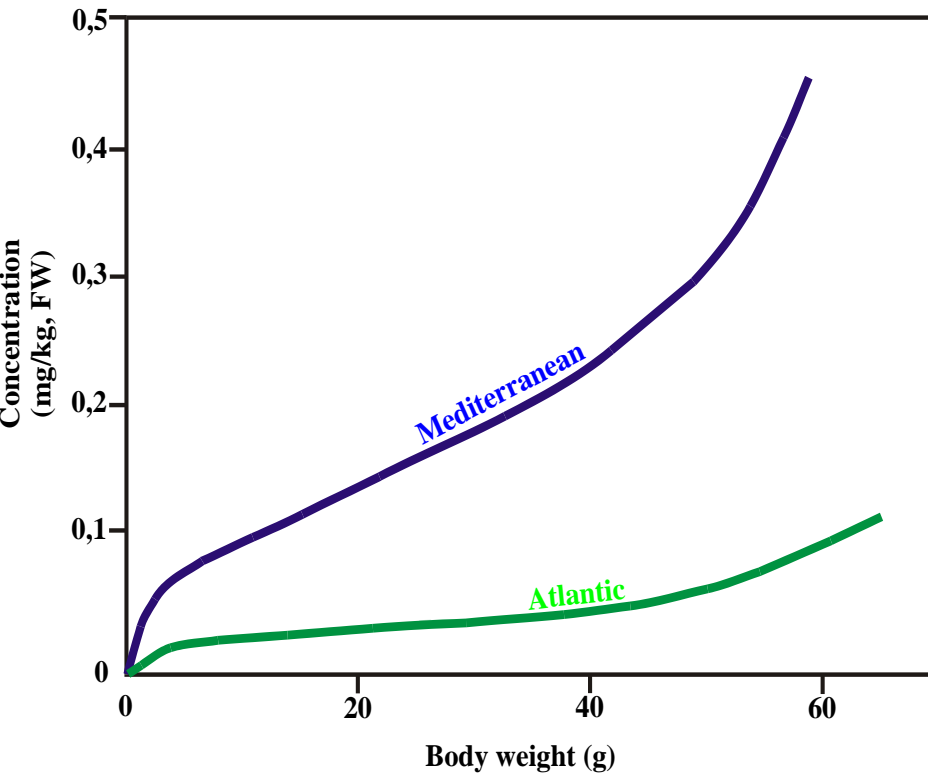
- Je najbolj onesnaženo področje s Hg v Sredozemlju
- Naravni in antropogeni vir Hg – reka Soča
- V zaledju reke Soče je drugi največji rudnik Hg - Idrija
- Glavni vir Hg v Tržaškem zalivu je erozija s Hg onesnaženih zemelj, depozitov cinabarita in elementarnega Hg, rudarski in žgalniški odpadki

Soča je prispevala 2160 ton Hg v Tržaškem zalivu med 500 letno zgodovino rudarjenja v Idriji

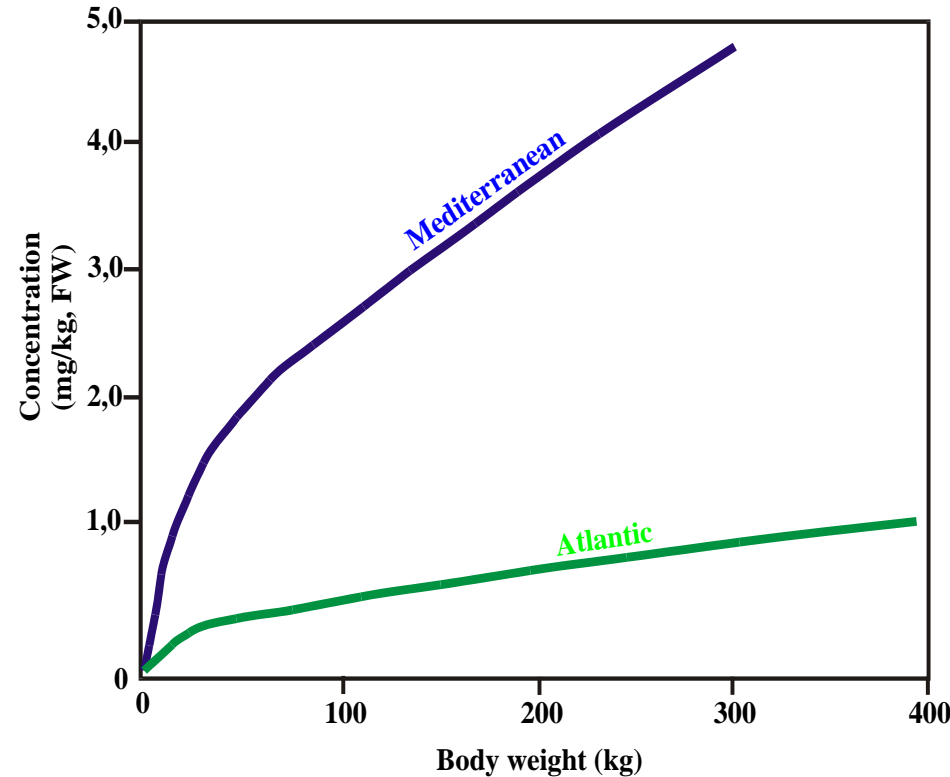
Hg v Sredozemlju



Total Hg in *Sardina pilchardus*

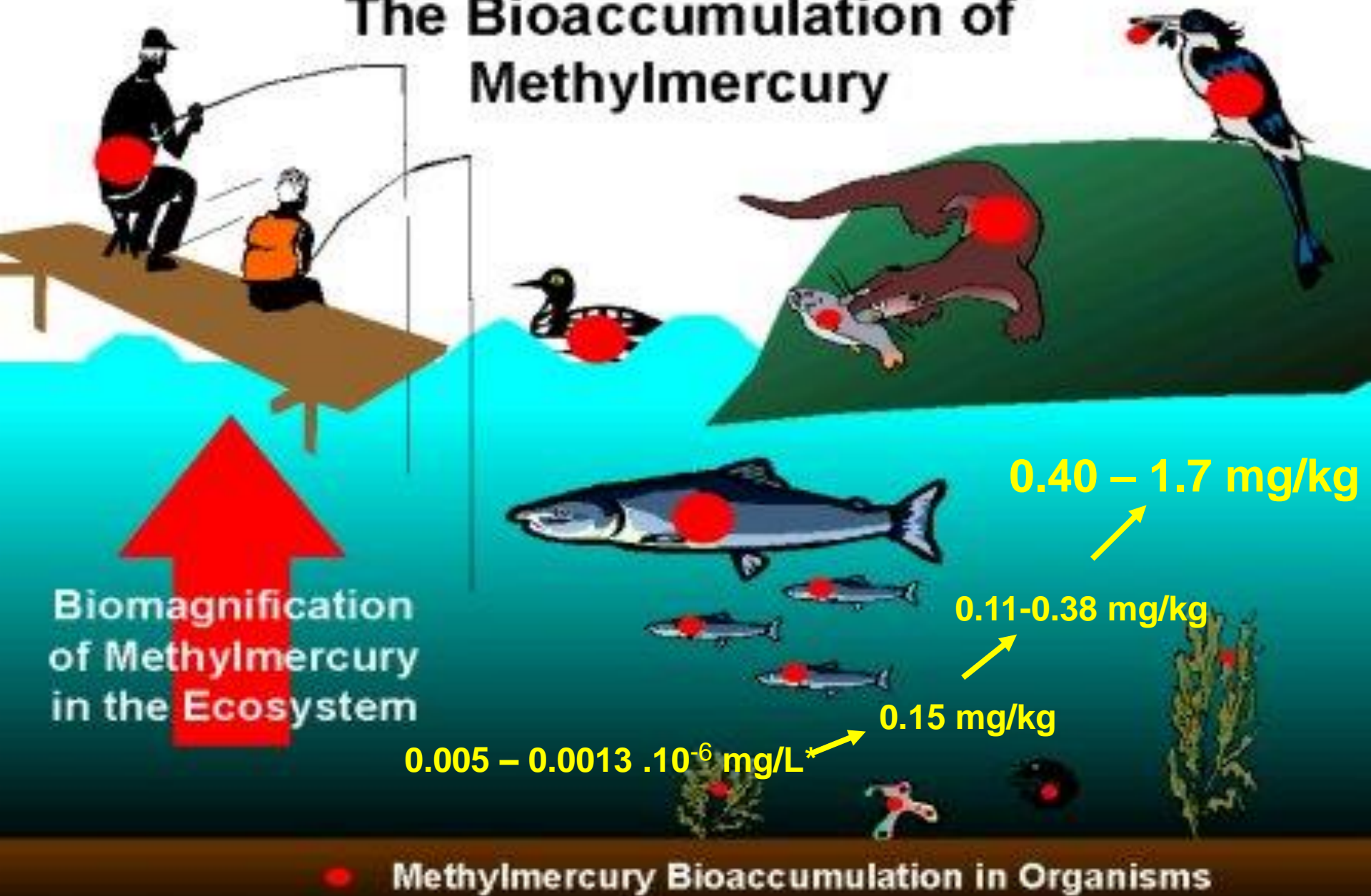


Total Hg in *Thunnus thynnus*



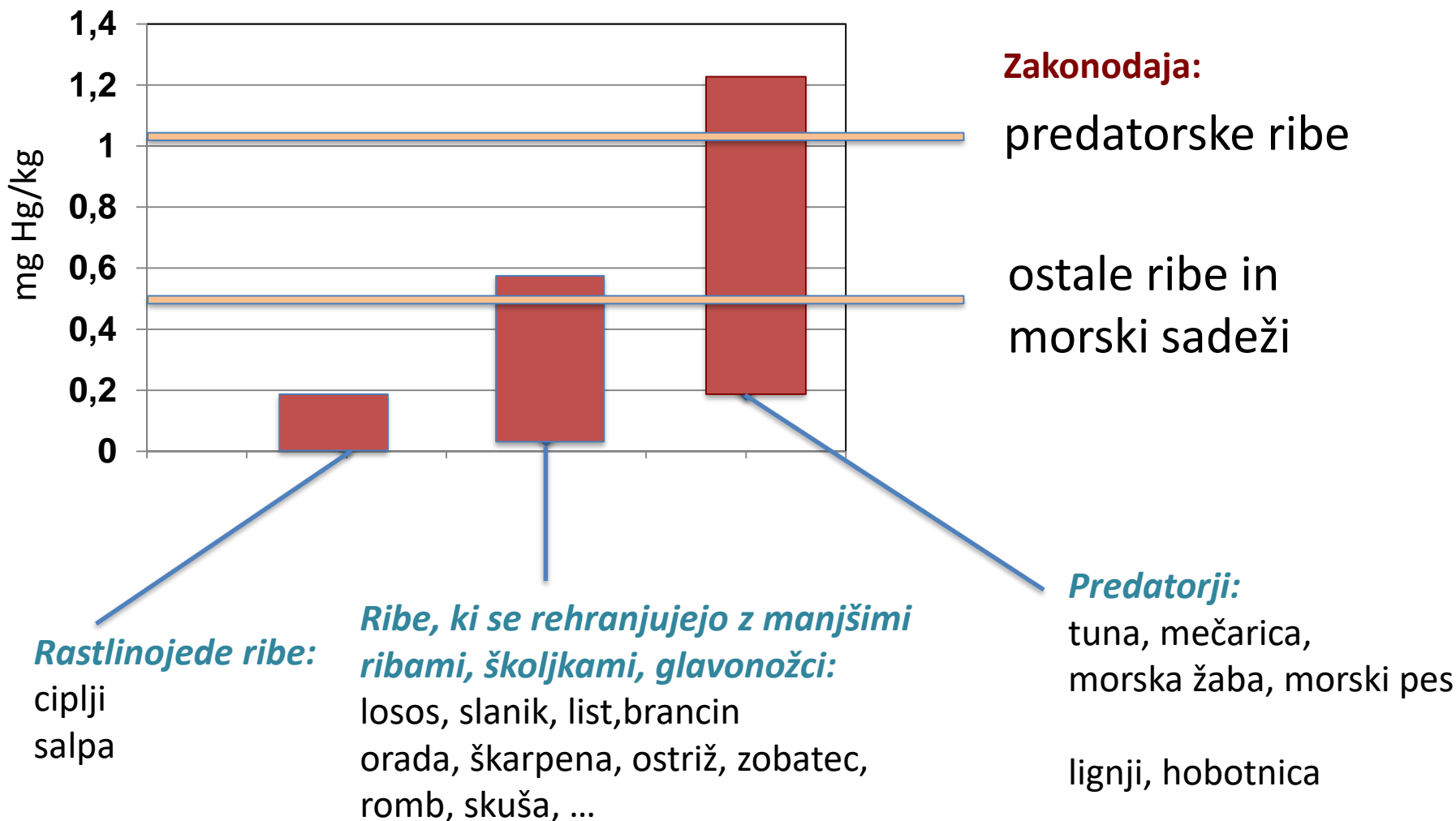
Bioakumulacija MeHg

The Bioaccumulation of Methylmercury

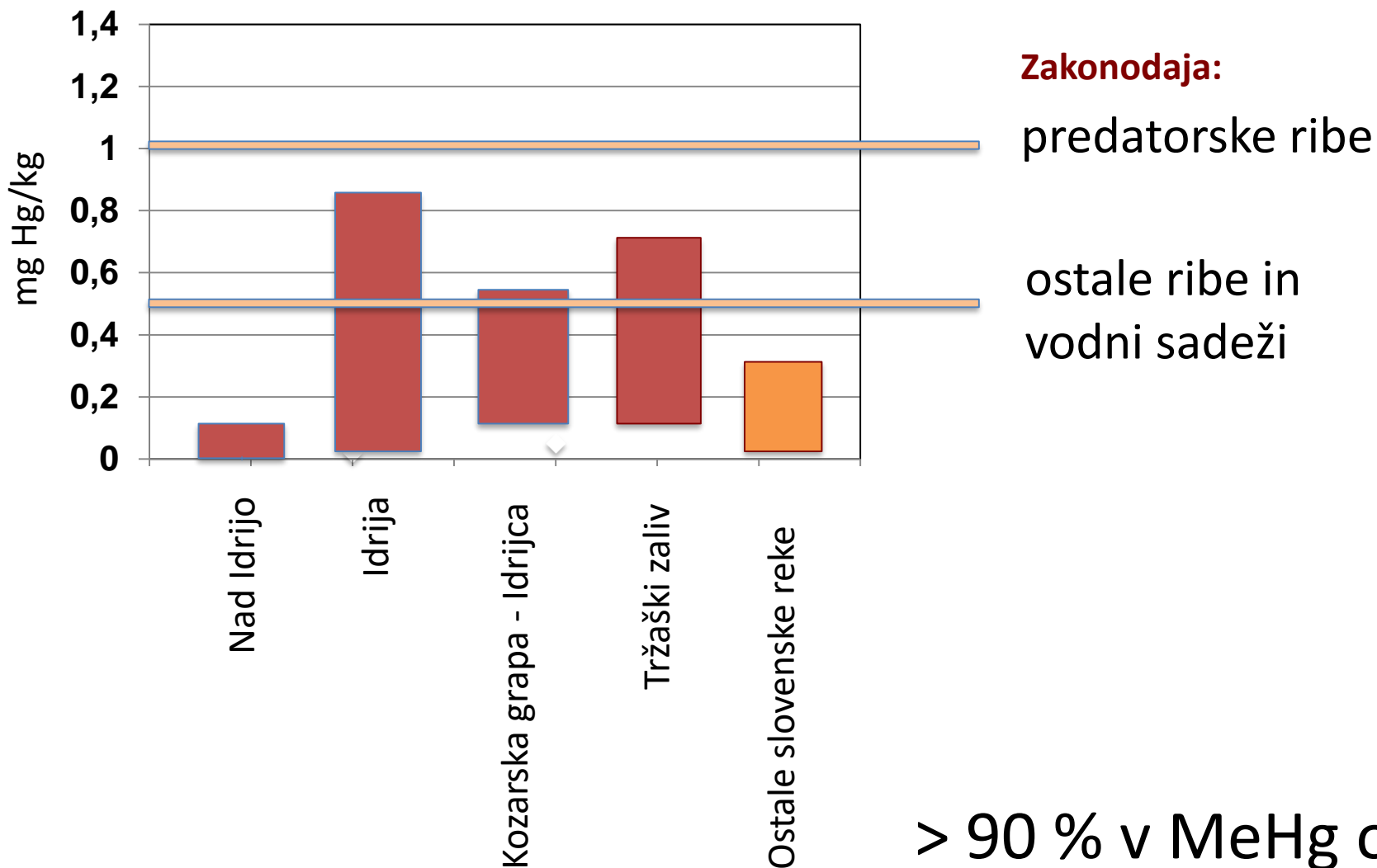


Ribe na slovenskem tržišču

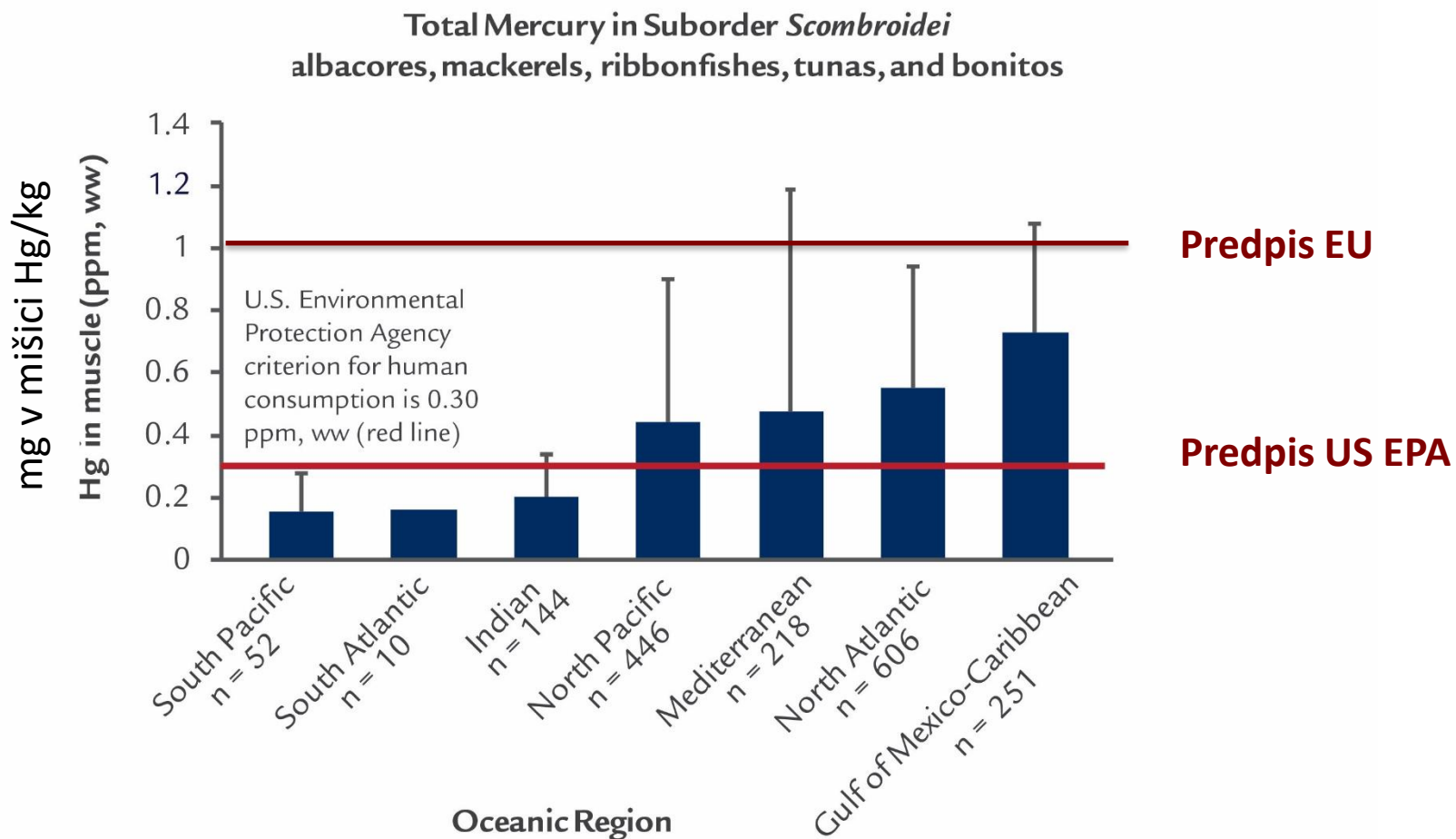
(2005 -2012, n=240; > 80% v MeHg obliki)



Ribe v Idrijci in Tržaškem zalivu (2003 -2013)



Hg v ribah svetovnih oceanov

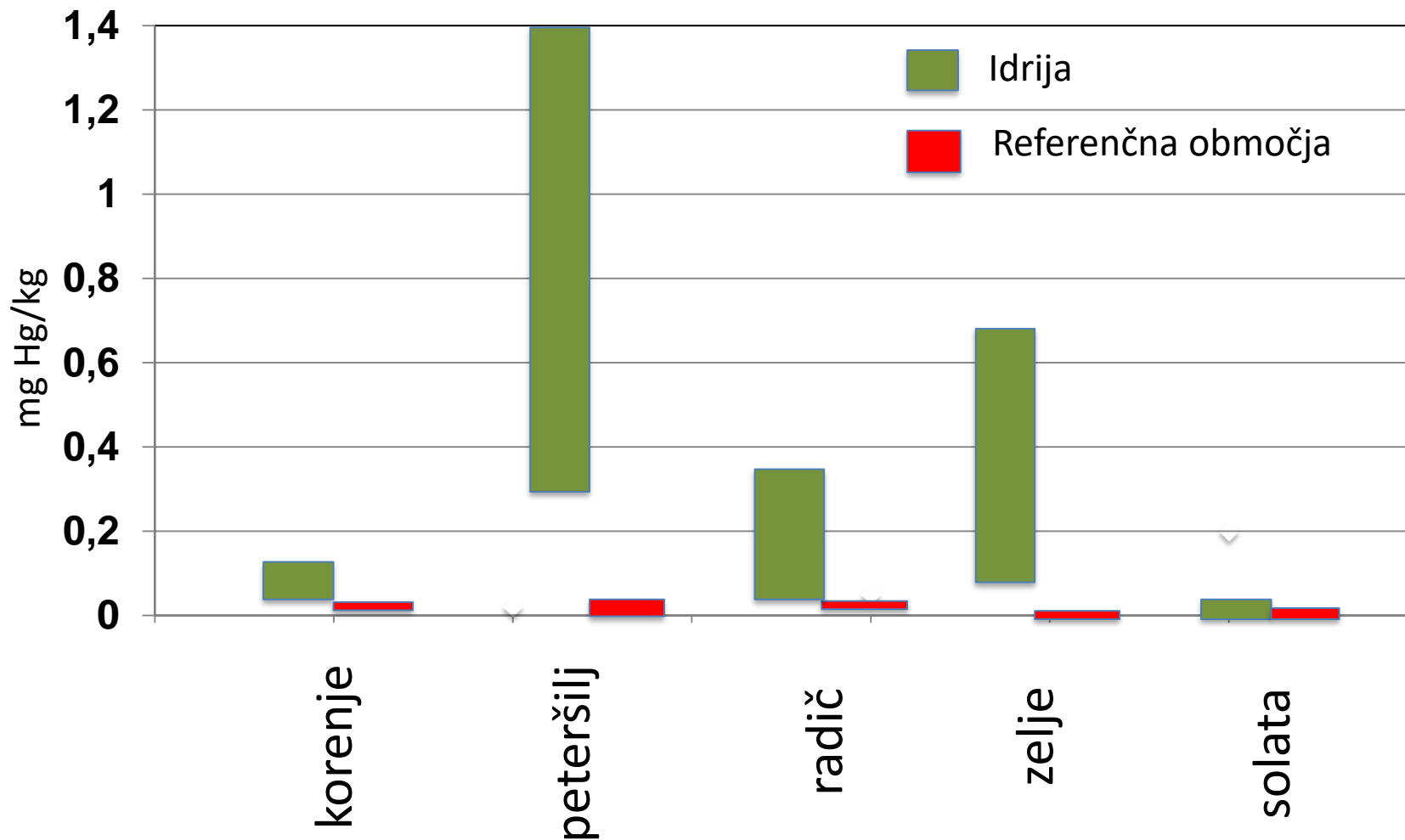


> 90 % v MeHg obliki

Povzeto po Evers, Mason et al. 2012

Hg v ostali hrani (2001 -2013)

(< 5% v MeHg obliki)



Ocena dnevnega vnosa pri ljudeh $\mu\text{gHg}/\text{day}/\text{kg}_{\text{bw}}$

	Idrija		Obalno območje	
	T-Hg	MeHg	T-Hg	MeHg
Zrak	0.05 - 0.10	-	0.001 - 0.005	-
Ribe (100g/day)	0.20 - 3.33	0.18 - 3.20	0.18 - 1.35	0.17 - 1.33
Ostala hrana	0.66	0.13	0.05	0.01

US EPA RfD znaša $0.1 \mu\text{g MeHg}/\text{day}/\text{kg}_{\text{bw}}$

Note: 60 kg telesne teže

Živo srebro in zdravje ljudi

Splošna populacija

Na delovnem mestu



Velike predatorske ribe



Zelenjava iz kontaminiranih območij



Kozmetika



Nepravilna raba proizvodov (termometri, žarnice, itd..)



Odpadki in kontaminirana okolja



Raba Hg v proizvodnji

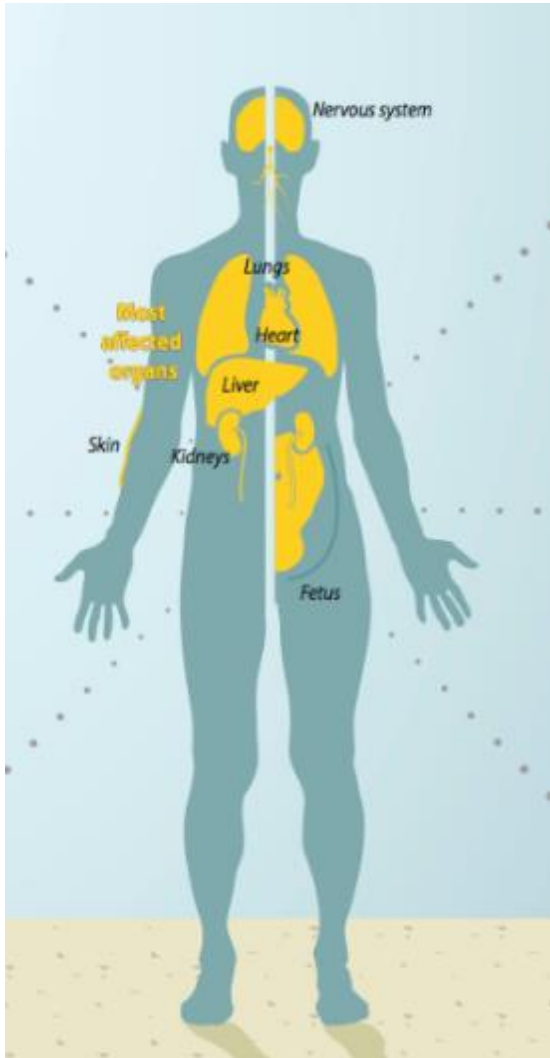


Rudarjenje zlata



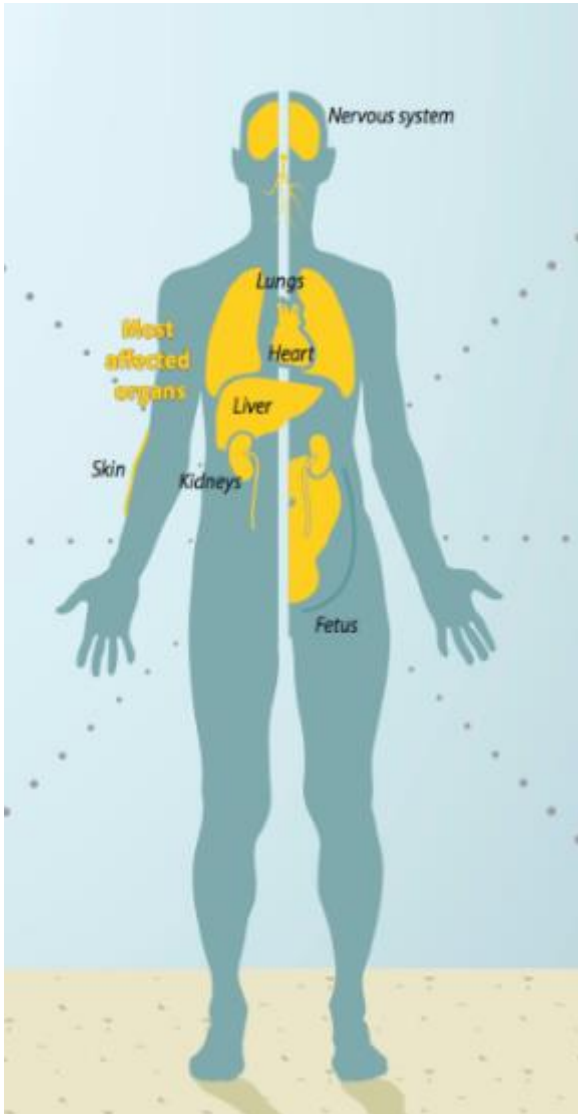
Industrija
(klor-alkalna
industrija)

Vplivi na zdravje ljudi



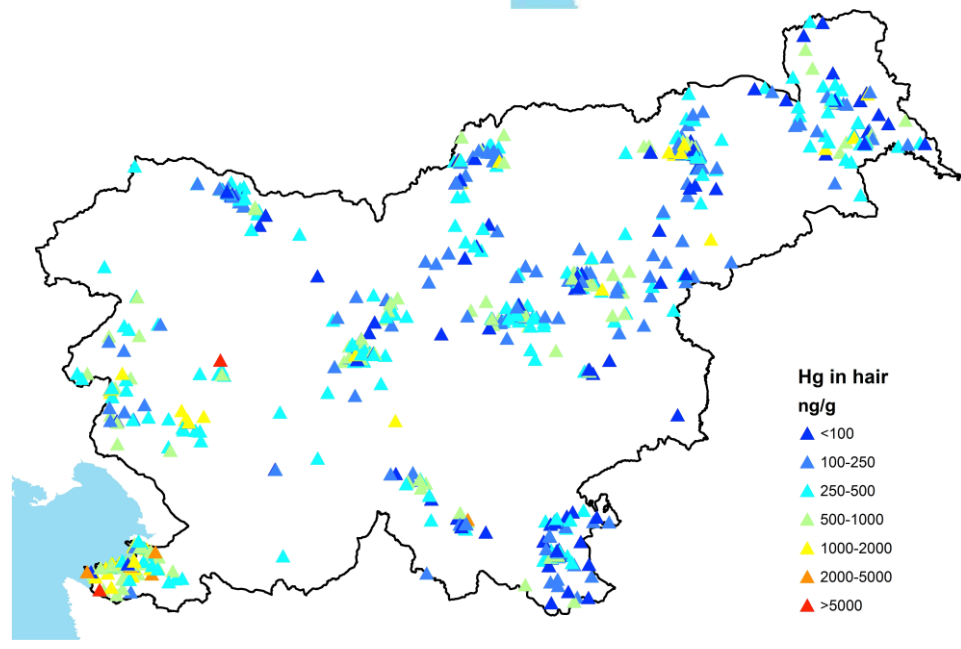
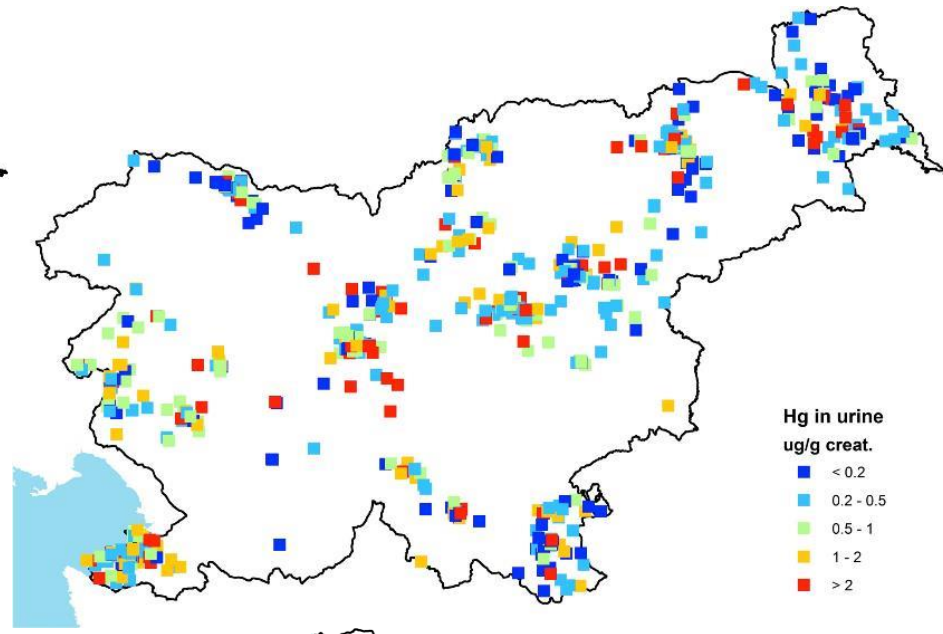
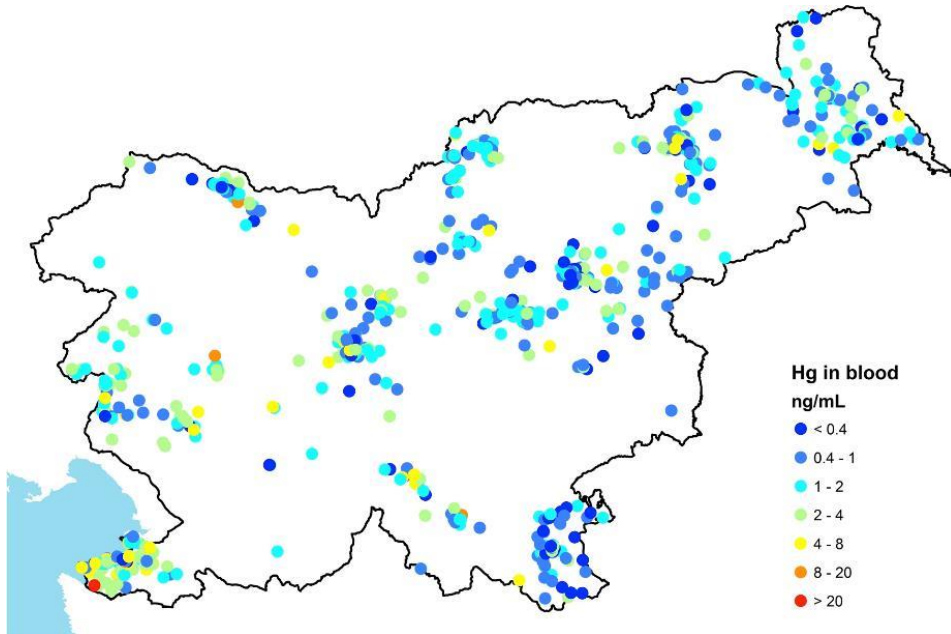
- **Akutna zastrupitev**
- **Kronična izpostavljenost nizkim koncentracijam**
 - Vrste spojin (MeHg , Hg^0)
 - Način vnosa (hrana, zrak, koža)
 - Starost osebe (prenatano, zgodnje otroštvo, ...)
 - Občutljivost (polimorfizem)

Pokazatelji obremenjenosti



- **Lasje**
 - MeHg v ribah
- **Kri**
 - MeHg, Hg^{2+} in Hg^0
- **Urin**
 - Hg^{2+} in Hg^0
- **Izdihan zrak**
 - Hg^0

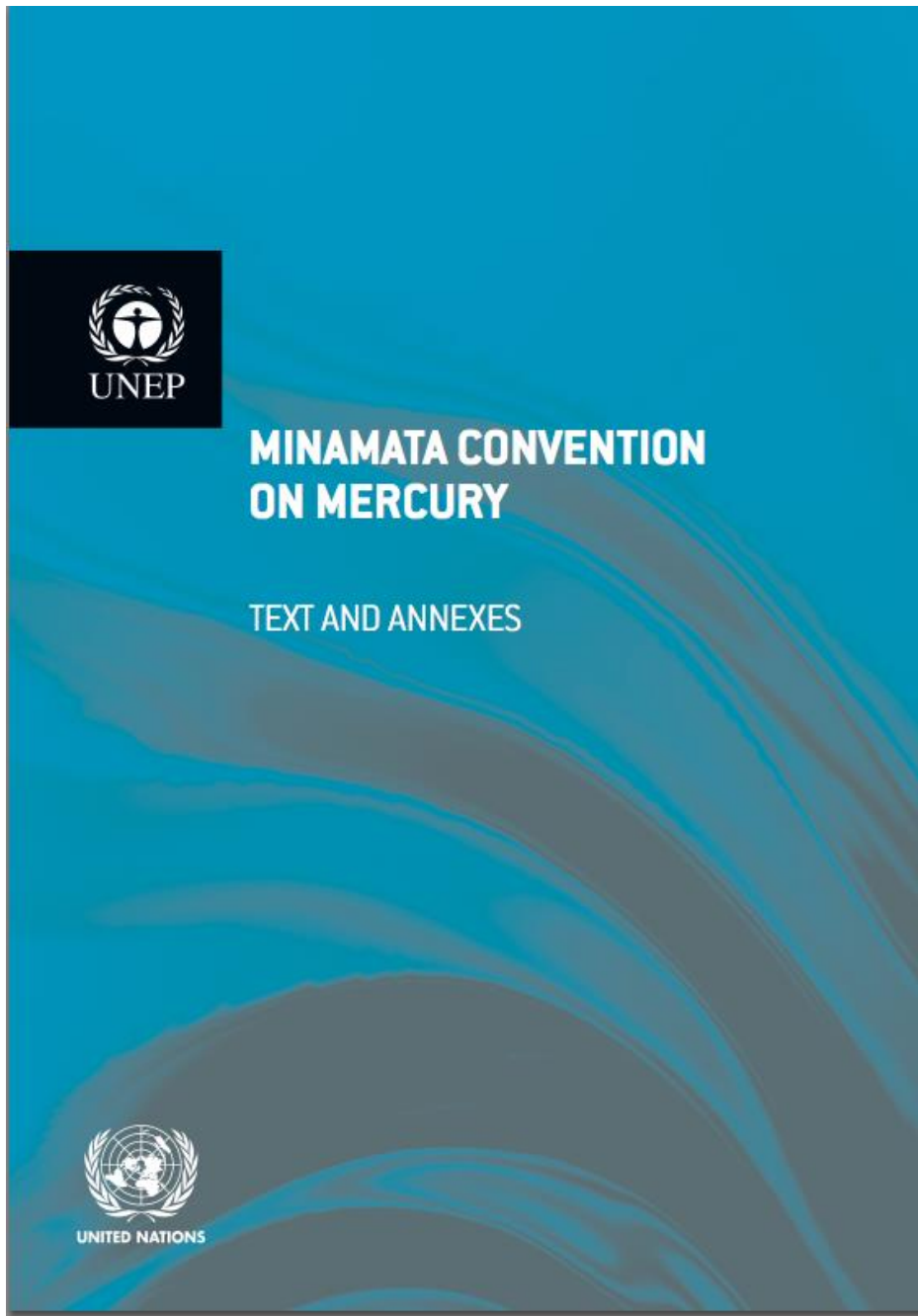
Rezultati: Humani biomonitoring 2008-2015



Zaključki

- Strupenost Hg in njegovih spojin
- Biogeokemijsko kroženje (Hg^0 , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , CH_3HgCH_3)
- Bioakumulacija CH_3Hg^+
- Globalni polutant
- Nova zakonodaja: Konvencija Minamata (2013)

Nova zakonodaja!



Podpisniki: 128 držav
(2013-2015)

Ratifikacija do danes:
27 držav

50 držav mora ratificirati
konvencijo, da bo le-ta
začela pravno veljati