

CHIMICA AMBIENTALE

*CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura*

*Docente
Pierluigi Barbieri*

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Scala di pE

Capacità riducente o ossidante delle acque naturali

Per pE si intende il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione effettiva (= della attività) degli elettroni nell'acqua (anche se non esistono e- liberi in acqua). I pE sono adimensionali.

Valori bassi di pE indicano che gli elettroni sono facilmente disponibili nelle sostanze disciolte nell'acqua, per cui il corpo idrico è altamente riducente

Valori alti di pE indicano che le principali sostanze disciolte sono degli agenti ossidanti, per cui si ha scarsa disponibilità di elettroni per processi di riduzione.

Nelle acque naturali predomina l'una o l'altra reazione redox all'equilibrio e questo determina la disponibilità di elettroni per le altre reazioni redox che si svolgono contemporaneamente. Conoscendo la posizione dell'equilibrio per il processo predominante, è possibile calcolare il pE dell'acqua e da questo la posizione di equilibrio (e la specie dominante) nelle altre reazioni.

Quando nell'acqua è disciolta una quantità significativa di ossigeno allora la riduzione dell'O₂ ad acqua costituisce la reazione principale che determina la disponibilità complessiva di elettroni:



Simile a Equazioni di Nernst

L'equazione per ottenere il pE implica la sottrazione dal pE° standard del logaritmo del rapporto tra la concentrazione dei prodotti e i reagenti, ciascuno elevato al coefficiente nella semireazione di un singolo elettrone.

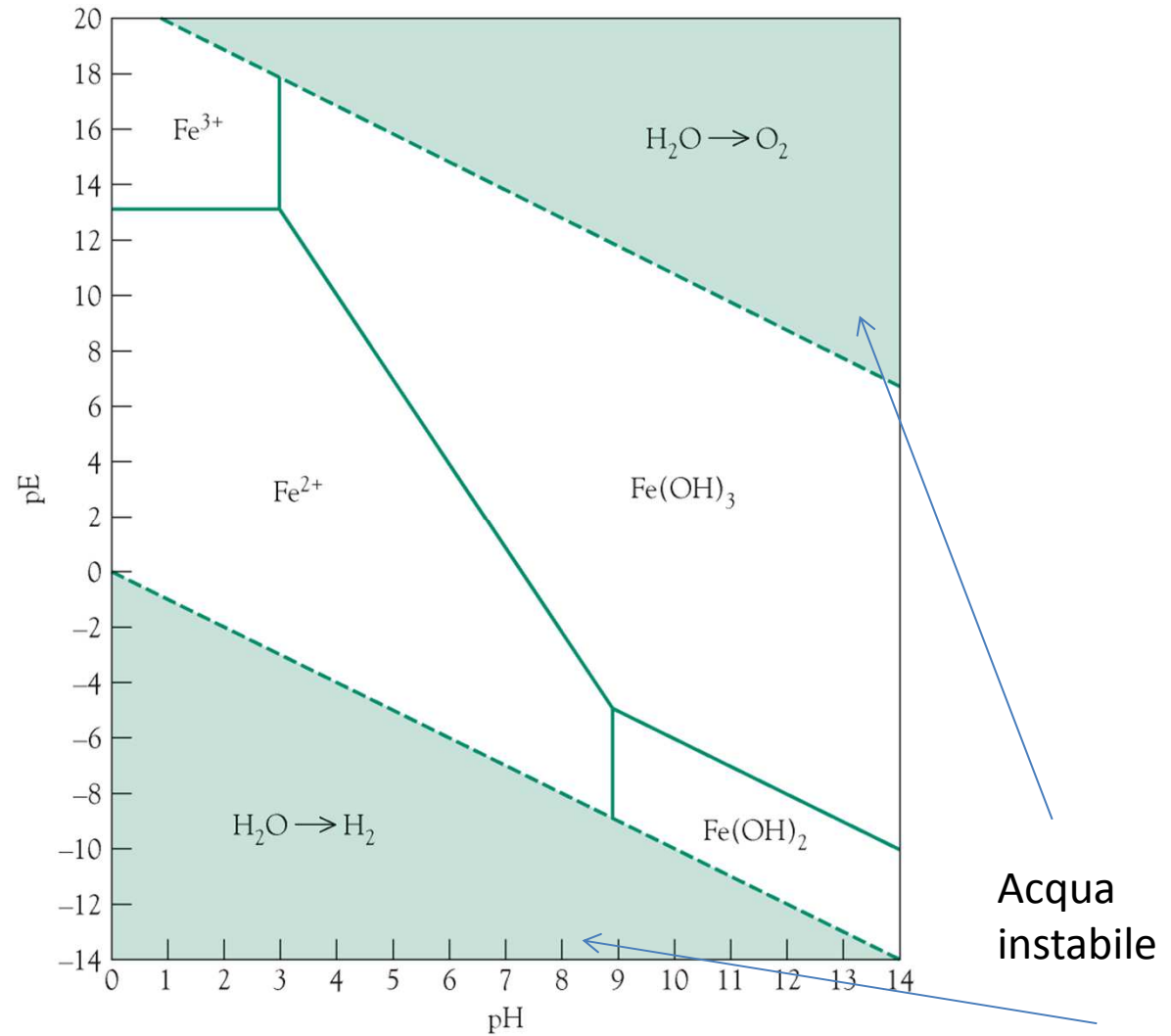
Superficie e strati profondi lago

Il concetto di pE è utile per prevedere il rapporto tra forme ossidate e forme ridotte di un elemento presente in un corpo idrico, quando sappiamo che la disponibilità degli elettroni è governata da altre specie.

Diagrammi pE-pH

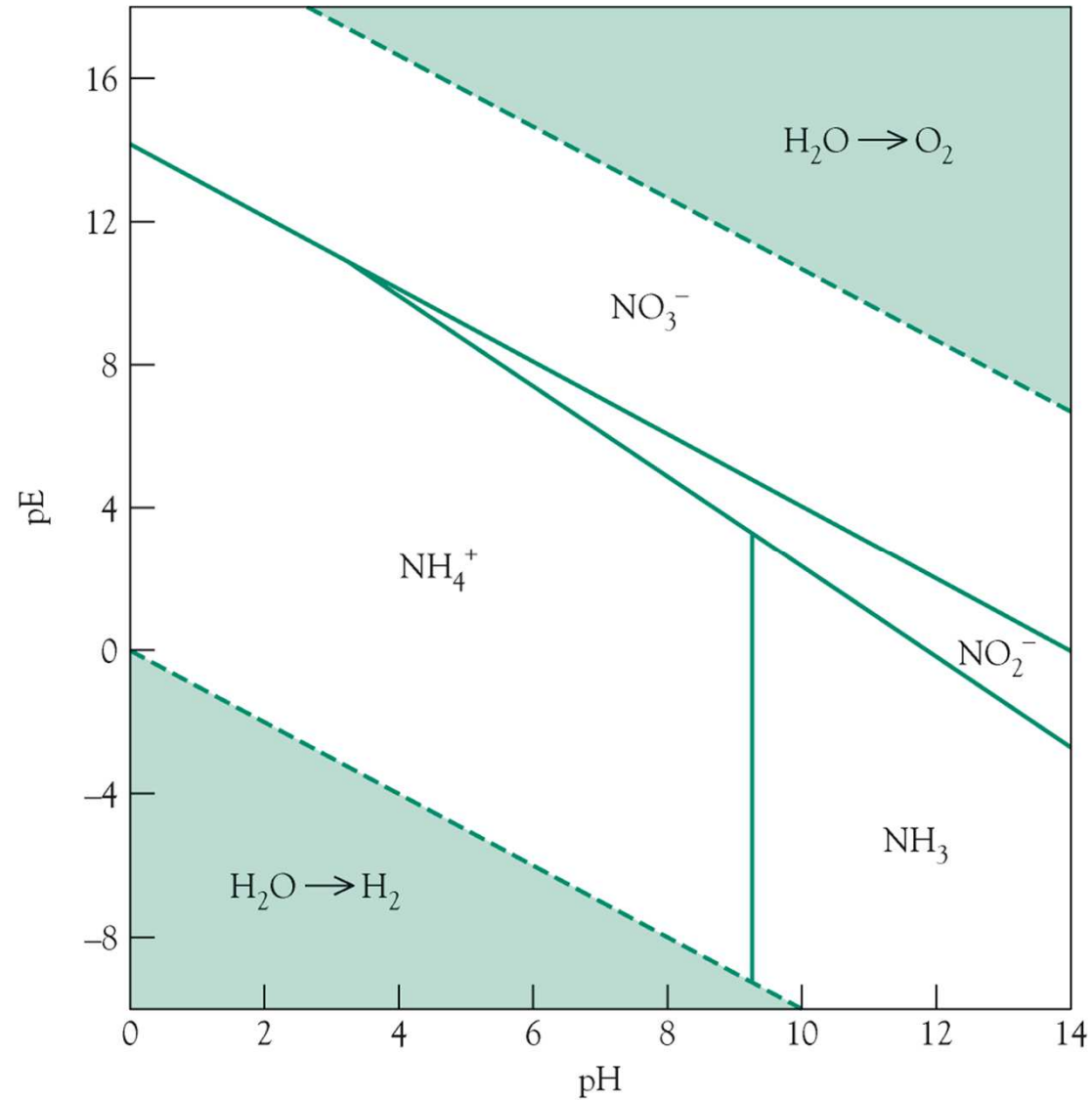
Le linee continue del diagramma stanno ad indicare le combinazioni dei valori del pE e del pH per cui le concentrazioni delle due specie indicate su ambedue i lati della linea sono uguali.

Ferro



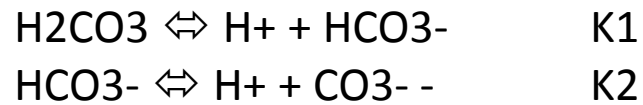
Composti azotati nelle acque naturali

Azoto inorganico



Anidride carbonica in acqua

Acido carbonico
Ione bicarbonato (idrogenocarbonato)
Ione carbonato



$K_1 \gg K_2$

La percentuale del carbonio totale inorganico presente in ciascuna delle tre forme viene espressa in funzione della variabile principale, ovvero il pH della soluzione

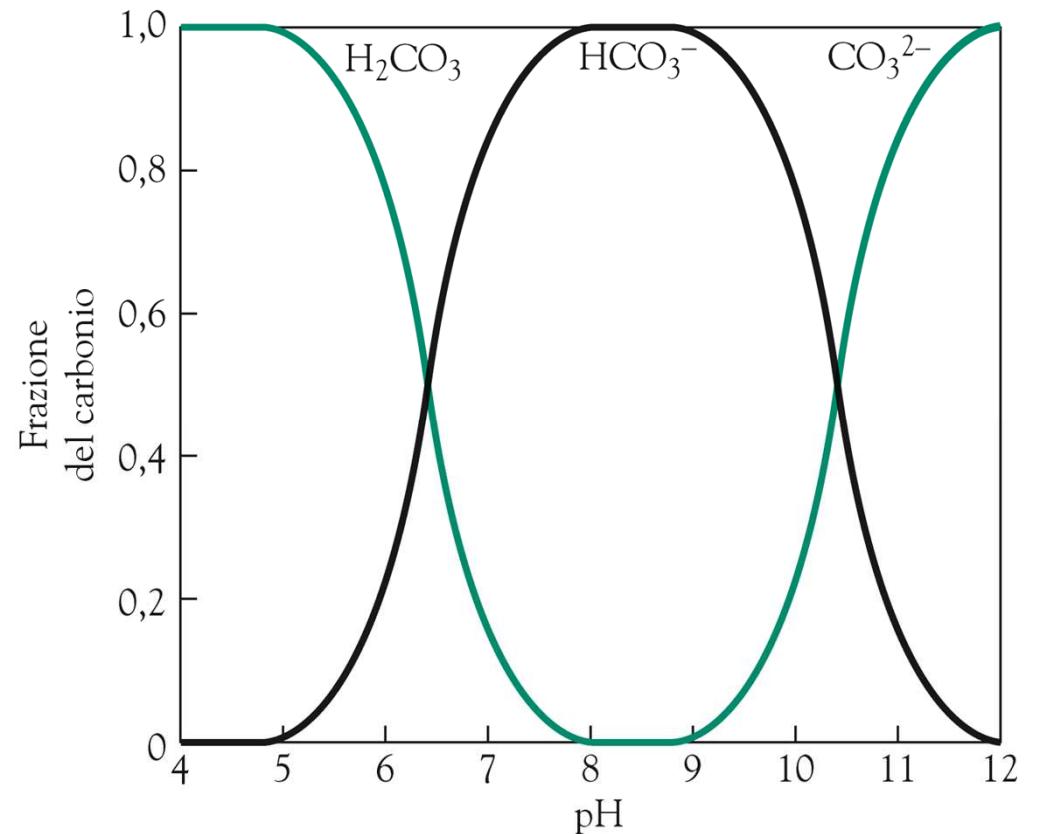
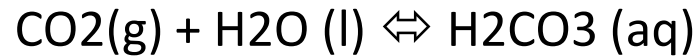


Diagramma di specie

H₂CO₃ è la specie dominante in condizioni di elevata acidità, mentre lo ione carbonato è dominante a pH elevato, dove la contaminazione dello ione idrogeno è trascurabile

Il sistema CO₂-carbonato

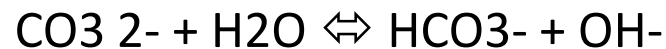
Di fatto gran parte dell'anidride carbonica esiste come CO₂(aq) piuttosto che come H₂CO₃ (aq)



La principale fonte di ione carbonato nelle acque naturali è rappresentata dalle rocce calcaree, che sono costituite in larga misura di carbonato di calcio CaCO₃



Le acque naturali che vengono in contatto con il calcare sono definite acque calcaree. Lo ione carbonato disciolto si comporta come una base, formando l'acido debole coniugato, ione bicarbonato, oltre a ione idrossido



Presenza di ciascuna di queste sostanze è in grado di incrementare la solubilità delle altre, e H^+ e OH^- che si formano si neutralizzano ampiamente, così che acqua ha un pH quasi neutro

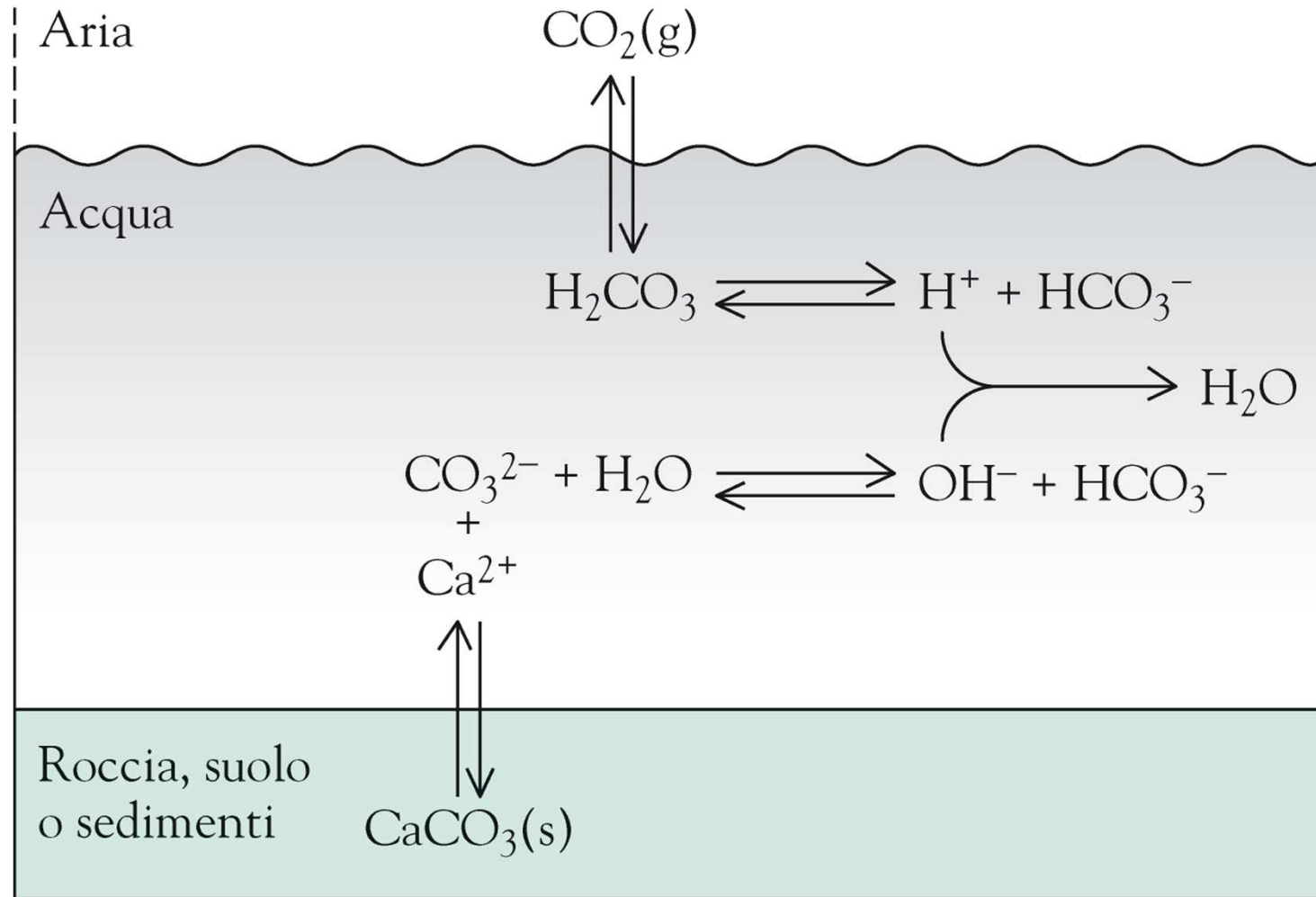


TABELLA 10.3 • Reazioni nel sistema CO₂-bicarbonato-carbonato

Numero delle reazioni	Reazioni	Costante di equilibrio	Valore di K a 25 °C
1	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,5 \times 10^{-7}$
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,7 \times 10^{-11}$
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	K_{H}	$3,4 \times 10^{-2}$
4	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	K_{sp}	$4,6 \times 10^{-9}$
5	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_{\text{b}} (\text{CO}_3^{2-})$	$2,1 \times 10^{-4}$
6	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
7	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1/K_{\text{w}}$	$1,0 \times 10^{14}$
8	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$		

Acqua in equilibrio con il carbonato di calcio in fase solida: prima approssimazione

Acqua in equilibrio con il carbonato di calcio in fase solida: seconda approssimazione

La dissoluzione del carbonato di calcio in acqua neutra si accompagna in modo rilevante alla liberazione di ione calcio, ione bicarbonato e ione idrossido

Nel caso più reazioni vengano unite insieme, la costante di equilibrio K della reazione combinata equivale al prodotto delle costanti di equilibrio dei singoli processi

Natura e tipologie degli inquinanti idrici

La qualità delle acque potabili nella storia è stata un fattore rilevante per determinare il benessere degli esseri umani. Nel passato l'acqua potabile ed impiegata nell'irrigazione è stata veicolo di patologie come tifo, colera, epatiti ed altre ancora.

Attualmente nelle nazioni tecnologicamente avanzate il controllo della trasmissione di queste patologie virali e batteriche trasmesse dall'acqua è molto buono, ma la presenza nelle acque di specie chimiche tossiche rappresenta un elemento di attenzione (es. USA).

Ci sono molte possibili fonti di contaminazione: rifiuti e scarichi dalle produzioni industriali, trattamenti galvanici di metalli, prodotti fitosanitari da terreni agricoli. Idrocarburi clorurari, metalli pesanti (Cd, Pb, Hg), acque saline, batteri (exp. Coliformi) e scarichi municipali ed industriali in genere)

Inquinanti presenti in forma elementare nelle acque

Sostanze in tracce

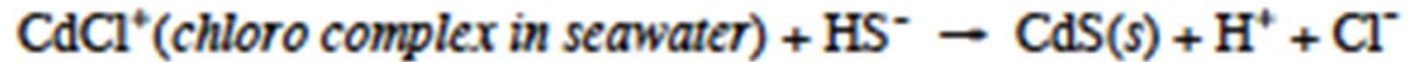
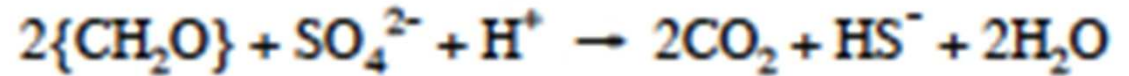
Presenti in concentrazioni
di ppm (parti per milione)
o inferiori

Element	Sources	Effects and Significance
Arsenic	Mining byproduct, chemical waste	Toxic ¹ , possibly carcinogenic
Beryllium	Coal, industrial wastes	Toxic
Boron	Coal, detergents, wastes	Toxic
Chromium	Metal plating	Essential as Cr(III), toxic as Cr(VI)
Copper	Metal plating, mining, industrial waste	Essential trace element, toxic to plants and algae at higher levels
Fluorine (F ⁻)	Natural geological sources, wastes, water additive	Prevents tooth decay at around 1 mg/L, toxic at higher levels
Iodine (I ⁻)	Industrial wastes, natural brines, seawater intrusion	Prevents goiter
Iron	Industrial wastes, corrosion, acid mine water, microbial action	Essential nutrient, damages fixtures by staining
Lead	Industrial waste, mining, fuels	Toxic, harmful to wildlife
Manganese	Industrial wastes, acid mine water, microbial action	Toxic to plants, damages fixtures by staining
Mercury	Industrial waste, mining, coal	Toxic, mobilized as methyl mercury compounds by anaerobic bacteria
Molybdenum	Industrial wastes, natural sources	Essential to plants, toxic to animals
Selenium	Natural sources, coal	Essential at lower levels, toxic at higher levels
Zinc	Industrial waste, metal plating, plumbing	Essential element, toxic to plants at higher levels

- Alcuni elementi sono riconosciuti come nutrienti per animali e piante, e sono essenziali a bassi livelli ma tossici a livelli elevati.
- I cosiddetti metalli pesanti includono elementi essenziali come il ferro e metalli tossici come cadmio e mercurio.
- La maggior parte di essi ha una tremenda **affinità per lo zolfo** e **alterano funzioni enzimatiche** formando legami con i gruppi solforati negli enzimi. I gruppi acido carbossilico ($-\text{CO}_2\text{H}$) ed amino ($-\text{NH}_2$) nelle proteine si legano anche groups a questi metalli
- Cadmio, rame, piombo e mercurio **si legano anche alle membrane cellulari**, ostacolando i processi di trasporto attraverso le pareti cellulari.
- I metalli pesanti possono anche **precipitare i composti contenenti ioni fosfato** nei cicli biochimici p catalizzare la loro decomposizione.

Cadmio

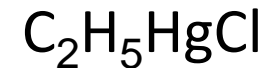
In prossimità del sedimento in estate
la concentrazione diminuisce /
riduzione microbica del solfato



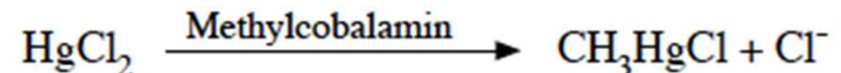
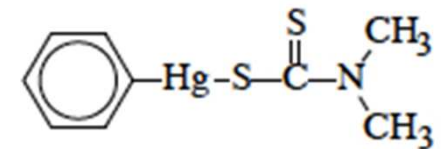
Piombo
Mercurio

Hg(I),
Hg(II)
composti organici del mercurio

In inverno le concentrazioni aumentano (!)



Lago Saint Clair (Ca/US)



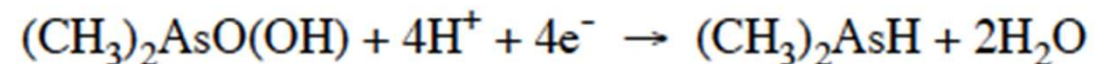
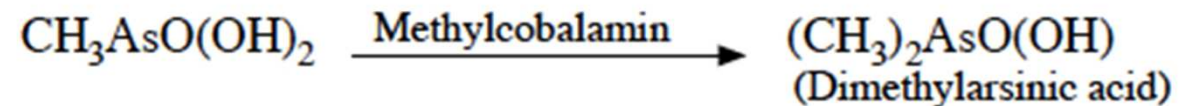
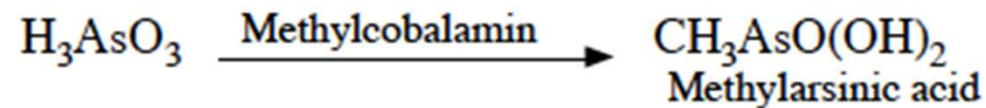
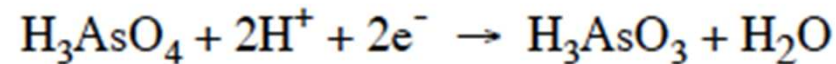
Metalloidi

Arsenico

Combustibili fossili

Vecchi pesticidi (molto persistenti)

Aumenta la mobilità per metilazione batterica



Dimetil arsina o idruro
di cacodile



Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino

R = alchile, arile

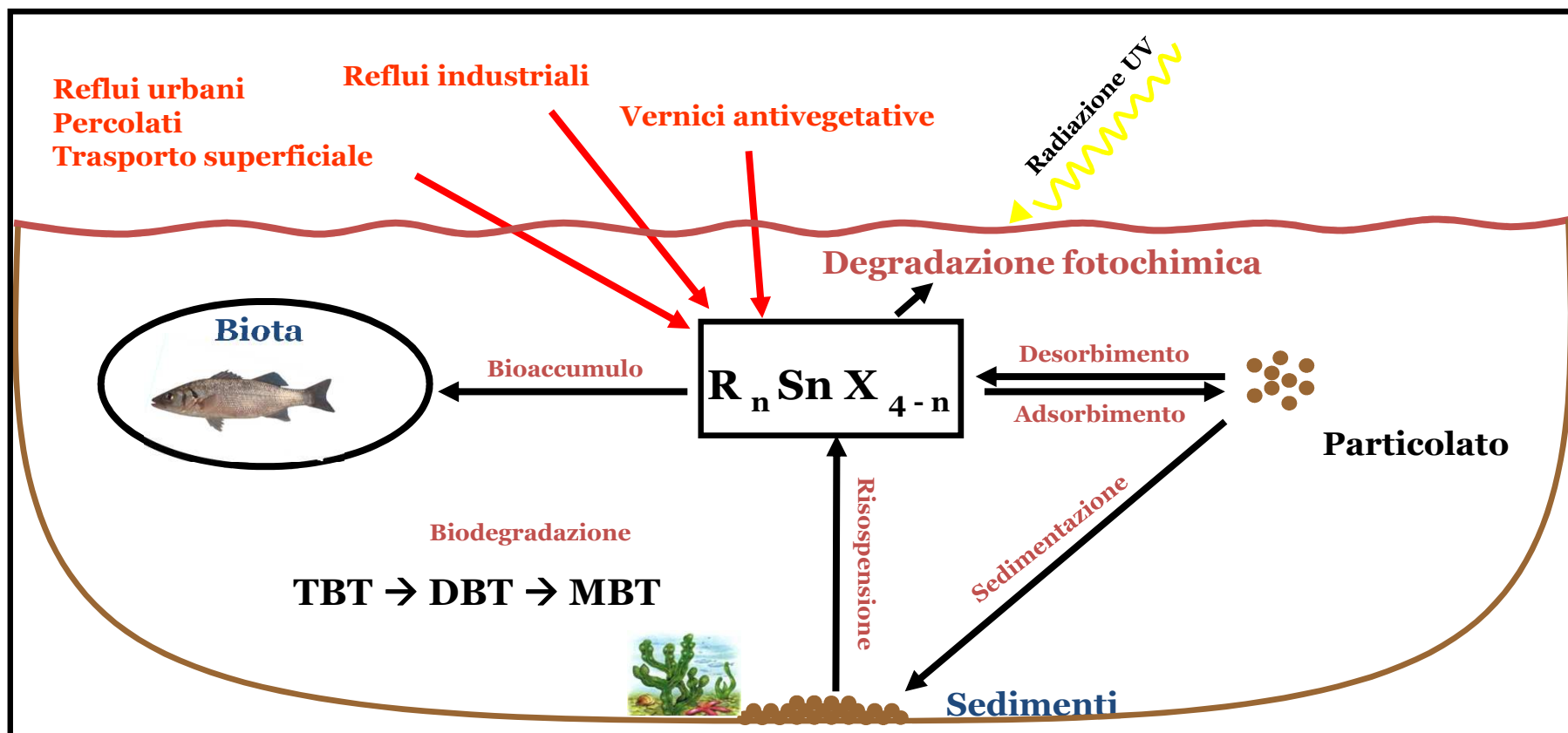
X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻



Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino



Modificato da: Hoch, M., 2001. Appl. Geochem. 16, 719-743



Composti organostannici



Rilevanza ambientale

- *Crassostrea gigas* → Allevamenti di ostriche di Arcachon Bay:
 - diminuzione della riproduzione
 - anomalie nella calcificazione delle conchiglie
- Gasteropodi marini → *imposex*
- Molluschi (*Mytilus galloprovincialis*) → Azione su *stress protein*

Non esistono biomarker specifici per il TBT. La quantificazione chimica risulta, al momento, l'unico metodo certo per la sua individuazione e quantificazione.



Composti organostannici



Legislazione

- Francia, 1982: proibito su imbarcazioni di lunghezza <25 metri
- Provvedimenti analoghi in Italia, Regno Unito, Stati Uniti, Svizzera, Germania e Giappone
- 2001 IMO (Organizzazione Marittima Internazionale):
 - Gennaio 2003: bandito l'utilizzo delle vernici contenenti TBT
 - Gennaio 2008: rimozione completa delle vernici contenenti stagno dagli scafi delle navi



Composti organostannici



Legislazione

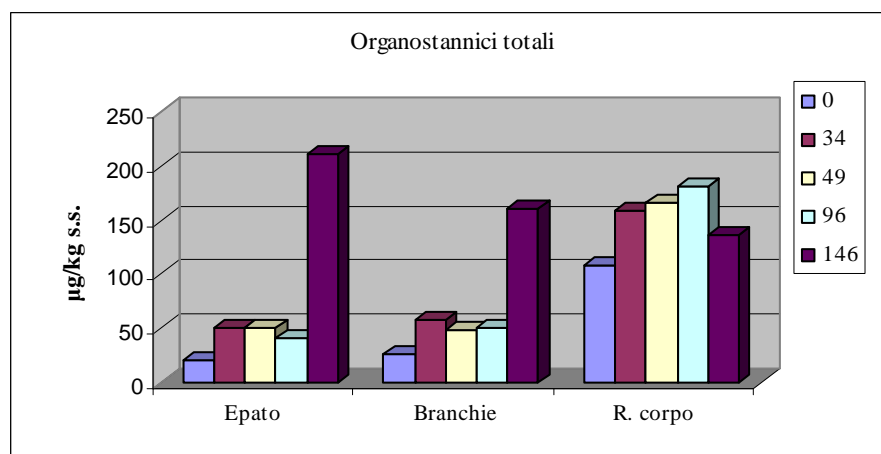
- **D.M. 367/2003**: TBT e DBT vengono identificati come sostanze prioritarie pericolose.
- Limiti per il raggiungimento standard di qualità per la matrice acquosa e per i sedimenti delle acque marino-costiere, lagunari e degli stagni costieri:

	Standard di qualità delle acque ($\mu\text{g/l}$)		Standard di qualità sedimenti ($\mu\text{g/kg s.s.}$)
	2008	2015	
DBT catione	0,01	0,001	
TBT catione	0,001	0,0001	5

Composti organostannici



Biomonitoraggio



Epatopancreas: 13%
Branchie: 17%
Resto del corpo: 70%

Inquinanti organici

Acque di scarico

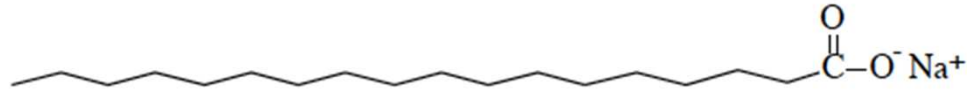
Table 7.4. Some of the Primary Constituents of Sewage from a City Sewage System

Constituent	Potential sources	Effects in water
Oxygen-demanding substances	Mostly organic materials, particularly human feces	Consume dissolved oxygen
Refractory organics	Industrial wastes, household products	Toxic to aquatic life
Viruses	Human wastes	Cause disease (possibly cancer); major deterrent to sewage recycle through water systems
Detergents	Household detergents	Esthetics, prevent grease and oil removal, toxic to aquatic life
Phosphates	Detergents	Algal nutrients
Grease and oil	Cooking, food processing, industrial wastes	Esthetics, harmful to some aquatic life
Salts	Human wastes, water softeners, industrial wastes	Increase water salinity
Heavy metals	Industrial wastes, chemical laboratories	Toxicity
Chelating agents	Some detergents, industrial wastes	Heavy metal ion solubilization and transport
Solids	All sources	Esthetics, harmful to aquatic life

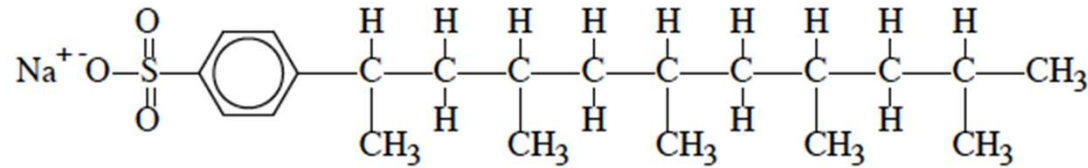
Impianti di
Trattamento:

Acque trattate
+
Fanghi

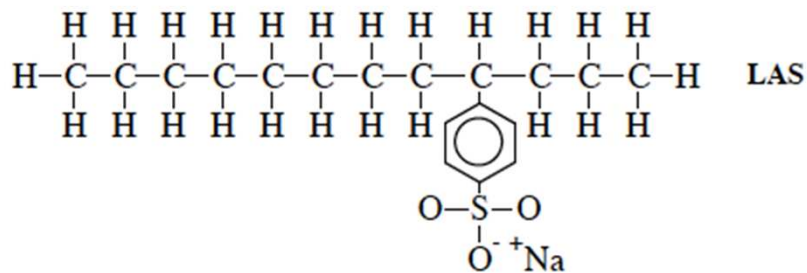
Saponi e detergenti



Stearato di sodio
(non va bene per
acque dure)



Alchil Benzen
Solfonato (poco
biodegradabile)

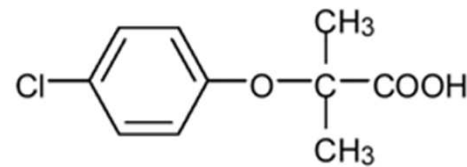


Alchil solfonato
lineare

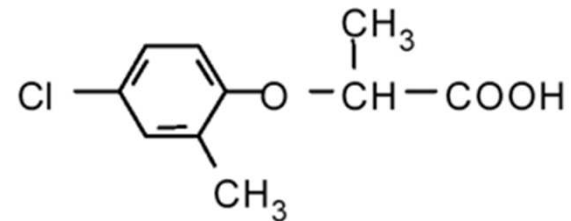
Pesticidi

Erbicidi

Altri prodotti clorurati (PCDXs, PCB, Alometani)

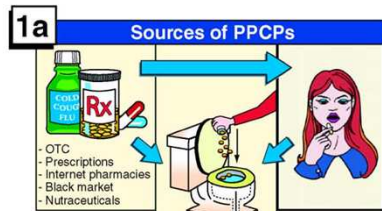


(a)



(b)

Figura Y: Acido clofibrico (a) e erbicida *Mecoprop* (b)

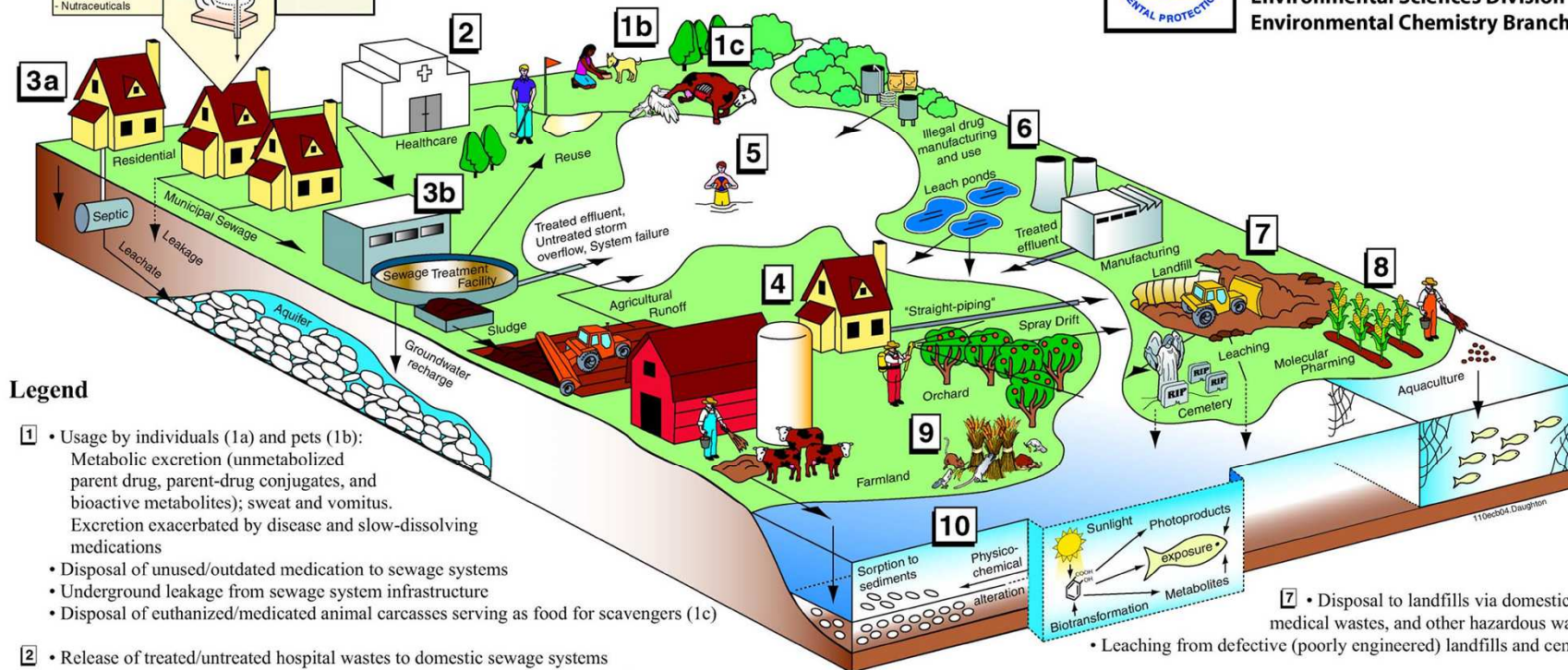


Origins and Fate of PPCPs[†] in the Environment

[†]Pharmaceuticals and Personal Care Products



U.S. Environmental Protection Agency
Office of Research and Development
National Exposure Research Laboratory
Environmental Sciences Division
Environmental Chemistry Branch



Legend

- Usage by individuals (1a) and pets (1b):
Metabolic excretion (unmetabolized parent drug, parent-drug conjugates, and bioactive metabolites); sweat and vomitus.
Excretion exacerbated by disease and slow-dissolving medications
 - Disposal of unused/outdated medication to sewage systems
 - Underground leakage from sewage system infrastructure
 - Disposal of euthanized/medicated animal carcasses serving as food for scavengers (1c)
- Release of treated/untreated hospital wastes to domestic sewage systems (weighted toward acutely toxic drugs and diagnostic agents, as opposed to long-term medications); also disposal by pharmacies, physicians, humanitarian drug surplus
- Release to private septic/leach fields
 - Treated effluent from domestic sewage treatment plants discharged to surface waters or re-injected into aquifers (recharge)
 - Overflow of untreated sewage from storm events and system failures directly to surface waters
- Transfer of sewage solids ("biosolids") to land (e.g., soil amendment/fertilization)
 - "Straight-piping" from homes (untreated sewage discharged directly to surface waters)
 - Release from agriculture: spray drift from tree crops (e.g., antibiotics)
 - Dung from medicated domestic animals (e.g., feed) - CAFOs (confined animal feeding operations)
- Direct release to open waters via washing/bathing/swimming
- Discharge of regulated/controlled industrial manufacturing waste streams
 - Disposal/release from clandestine drug labs and illicit drug usage
- Disposal to landfills via domestic refuse, medical wastes, and other hazardous wastes
 - Leaching from defective (poorly engineered) landfills and cemeteries
- Release to open waters from aquaculture (medicated feed and resulting excreta)
 - Future potential for release from molecular pharming (production of therapeutics in crops)
- Release of drugs that serve double duty as pest control agents:
examples: 4-aminopyridine, experimental multiple sclerosis drug → used as avicide; warfarin, anticoagulant → rat poison; azacholesterol, antilipidemics → avian/rodent reproductive inhibitors; certain antibiotics → used for orchard pathogens; acetaminophen, analgesic → brown tree snake control; caffeine, stimulant → *coqui* frog control
- Ultimate environmental transport/fate:
 - most PPCPs eventually transported from terrestrial domain to aqueous domain
 - phototransformation (both direct and indirect reactions via UV light)
 - physicochemical alteration, degradation, and ultimate mineralization
 - volatilization (mainly certain anesthetics, fragrances)
 - some uptake by plants
 - respirable particulates containing sorbed drugs (e.g., medicated-feed dusts)



Expanding Uses and Escalating Usage

- Aging population (polypharmacy)
- Growing numbers of drug targets (genomics)
- Individualized therapy (polymorphisms)
- Nutraceuticals
- Lifestyle and cosmetic pharmacy



Ramifications

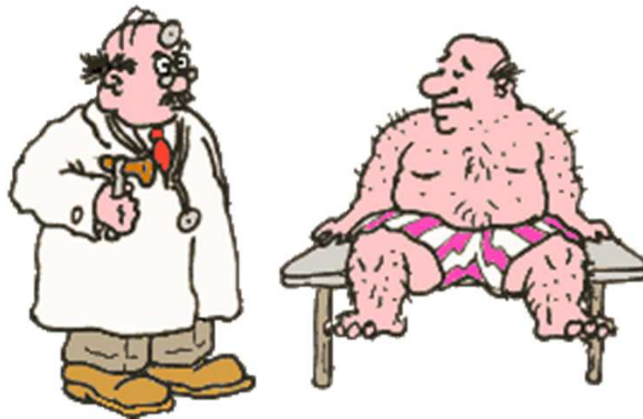
- Exposure at therapeutic doses is NOT the concern.
- Exposure to non-target organisms could be significant.
- Continual input to waters via treated sewage imparts PPCPs with "pseudo-persistence" even if they have short half-lives.
- Aquatic organisms can suffer continual exposure.
- Potential exists for subtle effects (e.g., neurobehavioral change), even at ppb levels ($\mu\text{g-ng/L}$); therapeutic endpoints are not the issue.
- Potential exists for inhibition of aquatic defensive mechanisms such as efflux pumps (e.g., so-called multi-drug transporters).
- Many challenges posed for the outer envelope of toxicology - -especially the many unknowns associated with effects from long-term simultaneous exposure to multiple chemical stressors.
- Potential for additive (cumulative) and interactive (synergistic) effects from multiple exposure; exposure at individual levels below so-called NOELs (no-observed-effect-levels) could prove significant.



***What portion of overall risk is
contributed by unregulated
water pollutants?***



Can risk be assessed in a truly holistic manner without knowing the actual exposure universe?



“PBTs” - “POPs” - “BCCs”: Only one part of the risk puzzle?

Since the 1970s, the impact of chemical pollution has focused almost exclusively on conventional “priority pollutants”[†], especially on those collectively referred to as “persistent, bioaccumulative, toxic” (PBT) pollutants, “persistent organic pollutants” (POPs), or “bioaccumulative chemicals of concern” (BCCs).

The “dirty dozen” is a ubiquitous, notorious subset of these, comprising highly halogenated organics (e.g., DDT, PCBs).

The conventional priority pollutants, however, are only one piece of the larger risk puzzle.

[†] an historical note: the current “lists” of priority pollutants were originally established in the 1970s in large part based on which chemicals of initial concern could be measured with off-the-shelf chemical analysis technology. Priority pollutants were NOT selected because they posed the sole risks.



The Chemical Universe

The *KNOWN* Universe

As of September 2003, over 22 million organic and inorganic substances had been documented.

(indexed by the American Chemical Society's Chemical Abstracts Service in their CAS Registry; excluding bio-sequences such as proteins and nucleotides)

- Represented a 6% increase over the prior 9-month period.
- Of the 22 million known chemicals, nearly 6 million were commercially available.
- Of these, only about a 0.25 million (227,000) were inventoried or regulated by numerous government bodies worldwide - - representing less than 4% of those that are commercially available or 1% of the known universe of chemicals.

<http://www.epa.gov/nerlesd1/chemistry/pharma/critical.htm>



The Chemical Universe

The *POTENTIAL* Universe

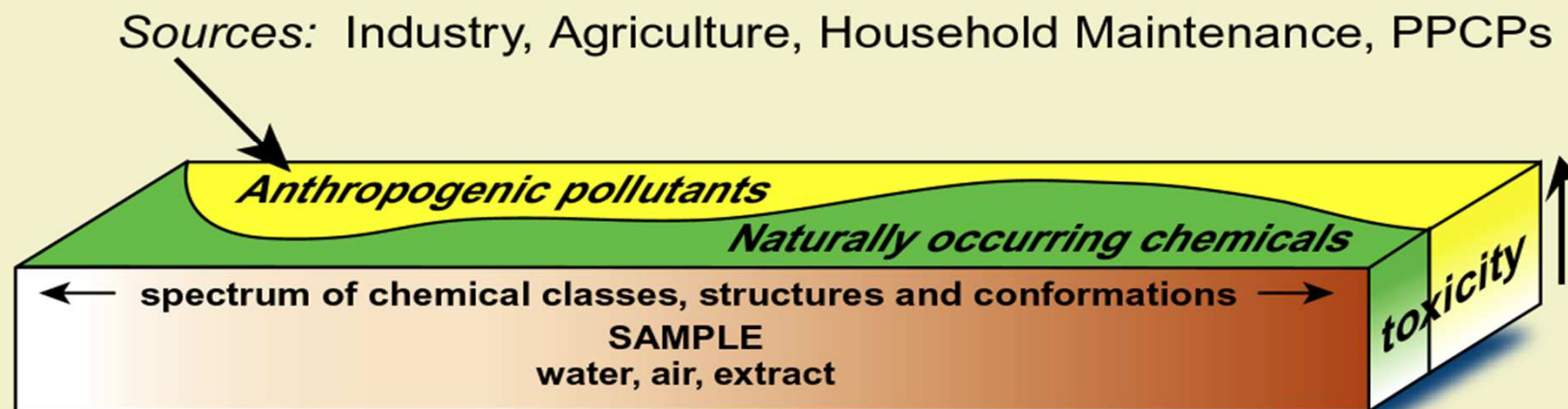
While the *KNOWN* universe of chemicals might seem large (22 million), the universe of *POTENTIAL* chemicals (those that could possibly be synthesized and those that already exist but which have not yet been identified) is unimaginably large.

How many distinct organic chemical entities could hypothetically be synthesized and added to a seemingly limitless, ever-expanding chemical universe?

- By limiting synthesis strictly to combinations of 30 atoms of just C, N, O, or S, **more than 10^{60} structures are possible !**
- Expanding the allowable elements to other heteroatoms (e.g., P and halogens), the limits to the numbers of possible structures defies imagination.



Universe of Chemicals in the Environment



274odc02-figure 1

