

# ***CHIMICA AMBIENTALE***

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

*Docente  
Pierluigi Barbieri*

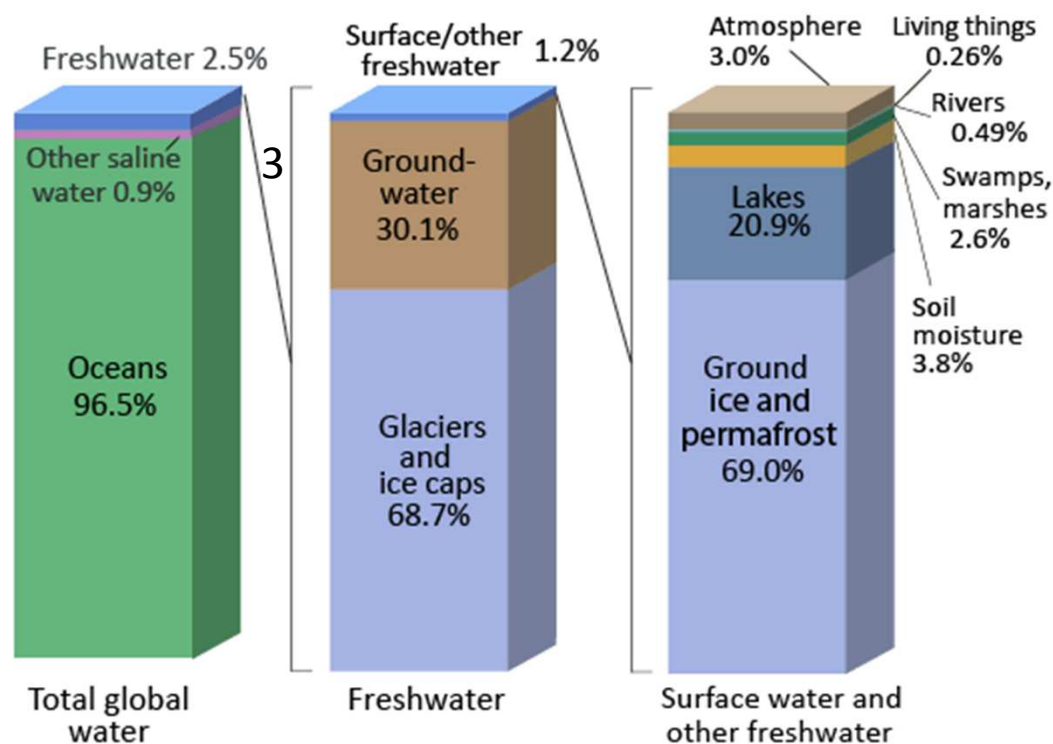
***SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12***

# Acqua di falda: approvvigionamento, contaminazione chimica e risanamento

## Natura e rifornimento delle acque sotterranee

La maggior parte delle acque dolci disponibili sulla Terra si trova nel sottosuolo

### Where is Earth's Water?



Source: Igor Shiklomanov's chapter "World fresh water resources" in Peter H. Gleick (editor), 1993, *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*.  
NOTE: Numbers are rounded, so percent summations may not add to 100.

<http://www.unep.org/esm/Portals/50159/Freshwater%20Operational%20Strategy.pdf>



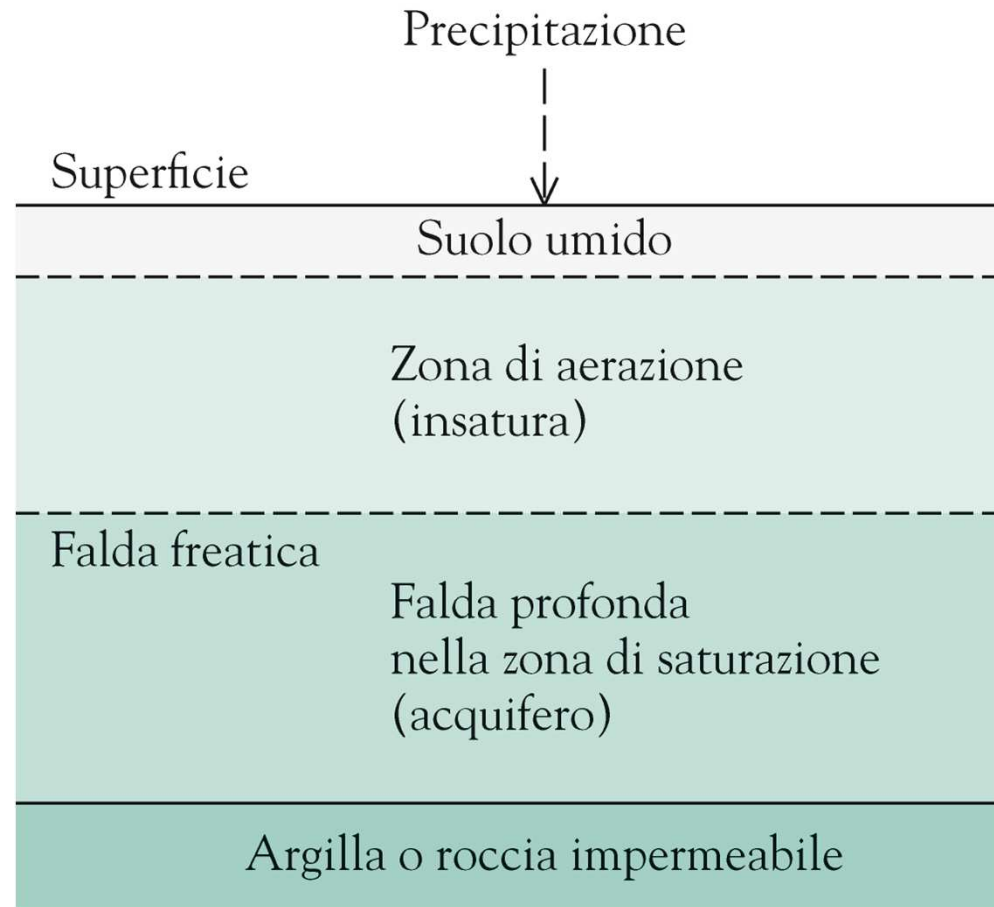
- Zona insatura tra particelle di suolo ricoperte d'acqua è presente aria
- Zona satura: l'acqua ha sostituito tutta l'aria negli spazi porosi
- Acqua presente nella zona di saturazione è acqua sotterranea o di falda (ca. 0,6 dell'acqua del pianeta)

Fonte principale dell'acqua di falda sono le precipitazioni

Acqua di falda può avere da alcuni anni a milioni di anni

Parte superiore di acqua di falda (zona di saturazione) è falda freatica (poco profonda)

Falda freatica in superficie origina paludi, se sopra la superficie genera laghi o fiumi (acque superficiali).



Acqua di falda in suolo con rocce porose o frantumate, se limitata da argilla o rocce impervie, genera acquifero, da cui acqua è estratta tramite pozzi.

A livello mondiale estratti quotidianamente 2000 miliardi di litri di acqua di falda. In Cina pozzi fino a 1 km. Attenzione a esaurimento e *salinizzazione*.

# Contaminazione delle acque di falda

Tradizionalmente l'acqua di falda è considerata pura per filtrazione e tempi di residenza le quantità di specie organiche e organismi patogeni sono basse rispetto a acque superficiali).

Attenzione a salinizzazione, ferro, solfuri, sodio.

Contaminazione di acque profonde compromette una riserva strategica di acque dolci

Attenzione a sorgenti di contaminazione collettive puntiformi (piccole industrie o aziende agricole, pozzi neri

# Contaminazione da nitrati nelle acque di falda

Il contaminante inorganico di maggior interesse per le acque di falda è lo ione nitrato  $\text{NO}_3^-$  presente negli acquiferi rurali e suburbani

ATTO: Direttiva 91/676/CEE del Consiglio, del 12 dicembre 1991, relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole

SINTESI: Poiché l'acqua pulita è vitale per la salute umana e per gli ecosistemi naturali, garantire la qualità delle acque è una delle caratteristiche più importanti della politica ambientale dell'Unione europea (UE). La direttiva nitrati del 1991 è uno dei primi atti legislativi antinquinamento dell'UE.

CHE COSA FA LA DIRETTIVA?:

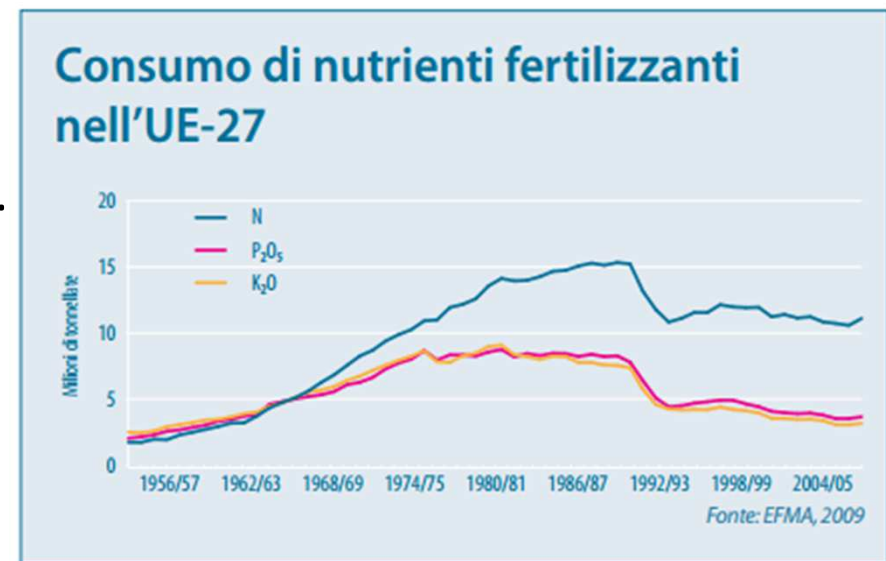
Ha lo scopo di ridurre l'inquinamento idrico da nitrati utilizzati per scopi agricoli e di prevenire qualsiasi ulteriore inquinamento.

Limite UE 50 mg/l

Limite USA Canada 10 ppm di  $\text{N-NO}_3^-$   
 $= 10 \text{ ppm} * (62/14) = 44 \text{ ppm di } \text{NO}_3^-$

Alto  $\text{NO}_3^-$  dove immissione di azoto  
accompagnata da alto  $\text{O}_2$  e poco Fe e Mn

[http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html)



PUNTI CHIAVE I paesi dell'UE devono:

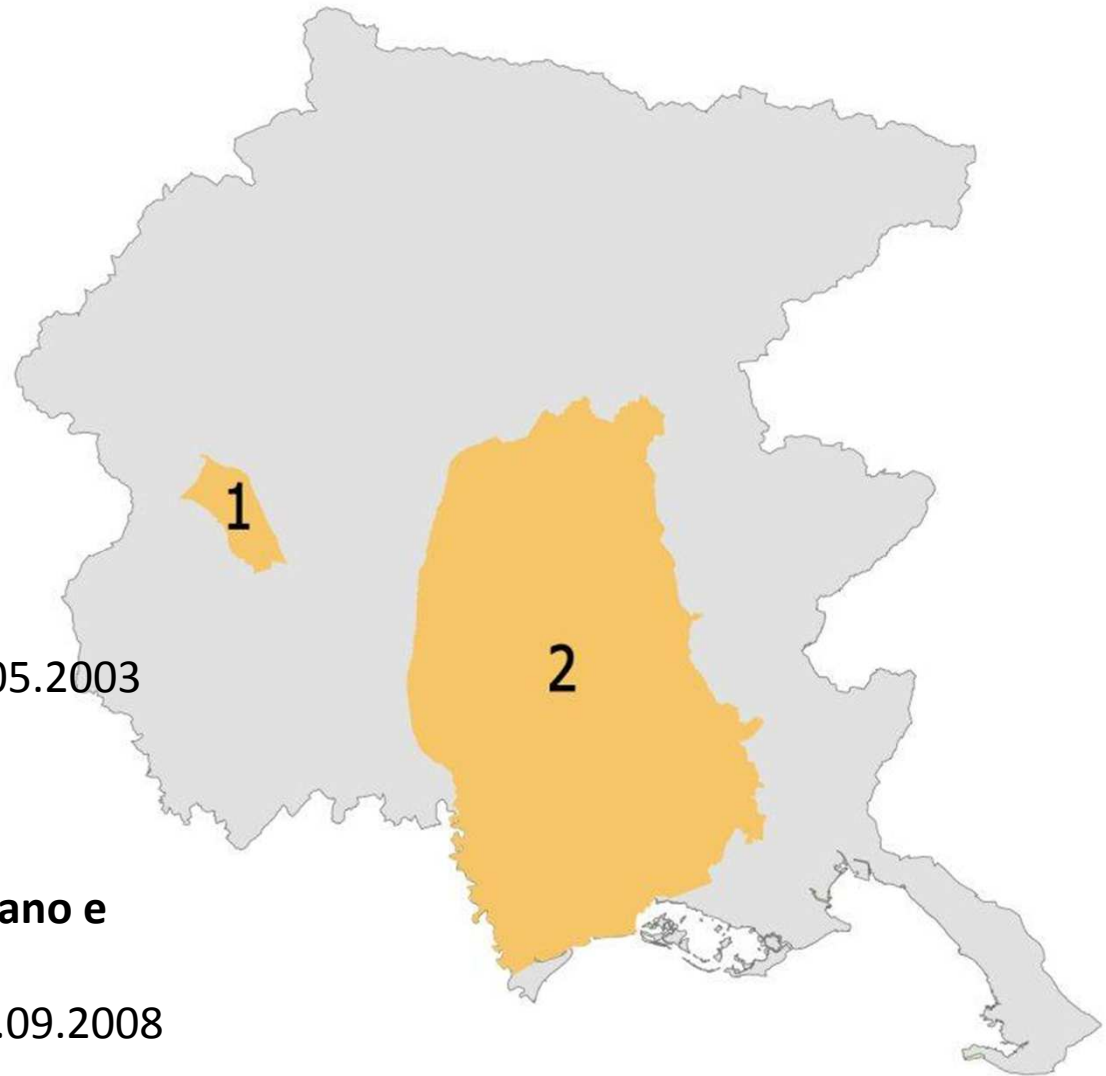
- identifica come **zone vulnerabili** le zone che scaricano nelle acque che sono o potrebbero essere interessate da elevati livelli di nitrati e da eutrofizzazione; riesame ed eventuale revisione almeno ogni quattro anni;
- stabilire **programmi di azione a carattere obbligatorio** per questi settori, tenendo conto dei dati scientifici e tecnici e delle condizioni ambientali generali;
- **monitorare** l'efficacia dei programmi d'azione; testare la concentrazione di nitrati nel suolo fresco e nelle acque superficiali alle stazioni di campionamento, almeno 1 x al mese e più frequentemente durante le inondazioni;
- effettuare un programma di **monitoraggio completo e presentare ogni quattro anni una relazione dettagliata** sull'attuazione della direttiva. La relazione contiene informazioni sulle zone vulnerabili ai nitrati, i risultati del monitoraggio dell'acqua e una sintesi dei corrispondenti aspetti dei codici di buone pratiche agricole e dei programmi d'azione;
- elaborare un codice di **buone pratiche**, che gli agricoltori applicano su base volontaria. Stabilisce buone pratiche, es. quando l'uso di fertilizzanti non è opportuno;
- fornire formazione e informazioni agli agricoltori, se del caso.

La Commissione europea redige una relazione ogni 4 anni, sulla base delle informazioni nazionali che ha ricevuto. Relativamente alle acque sotterranee, il 66 % dei punti di monitoraggio evidenzia concentrazioni di nitrati stabili o in diminuzione.

<http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/it.pdf>



<http://www.ersa.fvg.it/istituzionale/direttiva-nitrati>



1) Comune di **Montereale Valcellina**

DGR di individuazione n. 1516 del 23.05.2003

Superficie totale 6.785 ha

SAU 3.261 ha

2) **Bacino scolante della laguna di Marano e Grado**

DGR di individuazione n. 1920 del 25.09.2008

Superficie totale 175.330 ha

SAU 90.736 ha

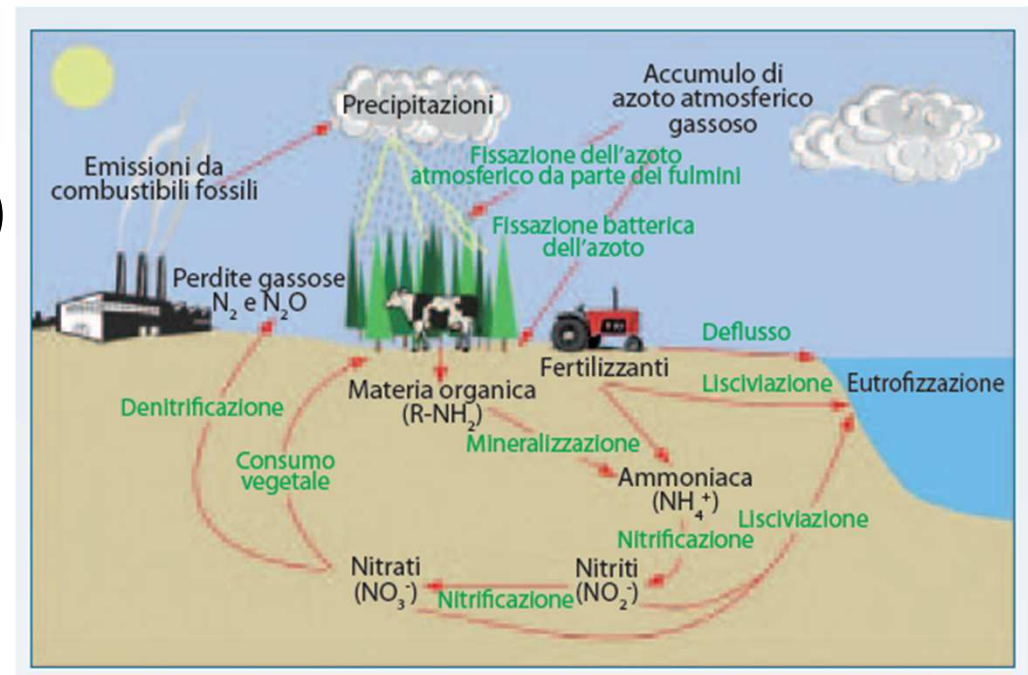
Comuni interessati 67



# la direttiva Nitrati rientra in un contesto coerente di legislazione dell'Unione europea per la protezione dell'ambiente

- direttiva quadro sulle acque (2000),
- direttiva sulla acque sotterranee (2006)
- qualità dell'aria e del suolo
- Cambiamenti climatici
- politica agricola comune (PAC)
- direttiva sulle acque reflue urbane (1991)

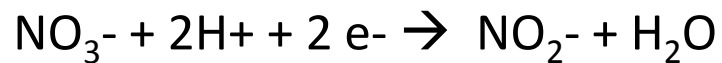
eutrofizzazione



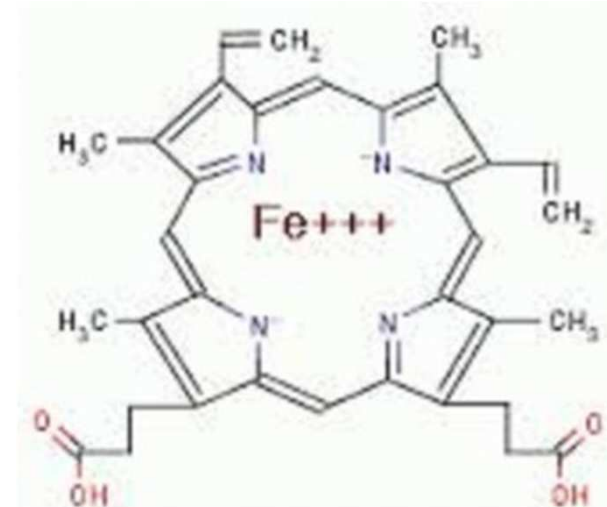
# Rischi sanitari connessi con i nitrati nell'acqua potabile

Eccesso di nitrati può comportare produzione di metaemoglobina con metaemoglobina in neonati ed adulti che presentano un particolare deficit enzimatico.

Batteri presenti in biberon non sterilizzati e nello stomaco dei neonati riducono  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$



$\text{NO}_2^-$  ossida  $\text{Fe}^{2+}$  di emoglobina a  $\text{Fe}^{3+}$  impedendo assorbimento e trasferimento di  $\text{O}_2$  alle cellule

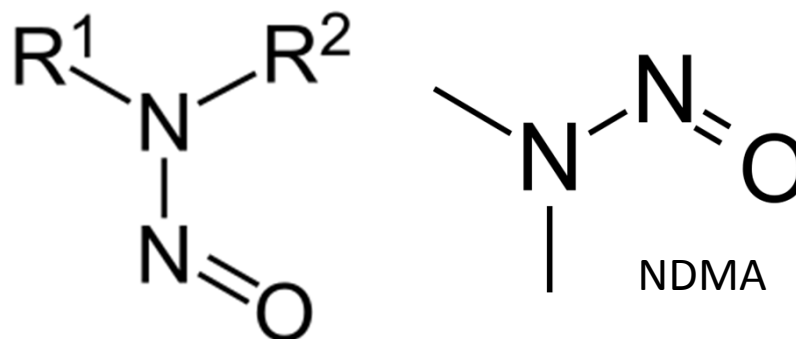


Blue baby syndrome

[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/diseases/methaemoglob/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/methaemoglob/en/)

# Nitrosammine negli alimenti e nell'acqua

Il problema è che i nitriti possono successivamente reagire con le ammine producendo N-nitrosammine, conclamati cancerogeni negli animali



NDMA presente anche in formaggio, pancetta fritta, carni e pesce conservati o affumicati, birra (semivolatile, tossico per il fegato)

# Perclorati

Analogo a nitrato: non metallo in elevato stato di ossidazione legato a ossigeno, solubile, ossidante

Competizione con ioduro nella tiroide, riducendo secrezione ormonale

Per rimuovere perclorati si impiega scambio ionico e trattamento biologico (batteri che fanno decorrere  $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{O}_2$ )

# Contaminazione delle acque di falda da sostanze organiche

Motivo di forte preoccupazione.

Discariche pubbliche e depositi di rifiuti industriali sono sorgenti comuni

Acque di falda

Inizialmente  
attenzione su  
composti  
«industriali»  
o su perdite  
di combustibili

<http://pubs.usgs.gov/of/2006/1338/pdf/ofr2006-1338.pdf>

**Table 2.** Names and synonyms of volatile organic compounds commonly detected in ground water.

[IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry; CAS, Chemical Abstract Services; —, not applicable]

IUPAC name <sup>1</sup>	Common or alternative name (synonyms) <sup>2</sup>	Other possible names <sup>2</sup>	Predominant source	CAS number <sup>1</sup>
Alkyl benzenes				
1,2-dimethylbenzene	<i>o</i> -xylene	The X in BTEX, dimethyltoluene, Xylol	gasoline	95-47-6
1,3-dimethylbenzene	<i>m</i> -xylene			108-38-3
1,4-dimethylbenzene	<i>p</i> -xylene			106-42-3
ethylbenzene	—	The E in BTEX, Ethylbenzol, phenyl-ethane	gasoline	100-41-4
methylbenzene	toluene	The T in BTEX, phenylmethane, Methacide, Toluol, Antisal IA	gasoline	108-88-3
1,2,4-trimethylbenzene	pseudocumene	pseudocumol, asymmetrical trimethyl-benzene	gasoline	95-63-6
Aromatic hydrocarbons				
benzene	—	The B in BTEX, coal naphtha, 1,3,5-cyclohexatriene, mineral naphtha	gasoline	71-43-2
naphthalene	naphthene	—	gasoline, organic synthesis	91-20-3
stryrene	vinyl benzene	phenethylene	gasoline, organic synthesis	100-42-5
Ethers				
2-methoxy-2-methylpropane	methyl <i>tert</i> -butyl ether, MTBE	<i>tert</i> -butyl methyl ether	fuel oxygenate	1634-04-4
Chlorinated alkanes				
chloroethane	ethyl chloride, monochloroethane	hydrochloric ether, muriatic ether	solvent	75-00-3
chloromethane	methyl chloride	—	solvent	74-87-3
1,1-dichloroethane	ethylidene dichloride	—	solvent, degreaser	75-34-3
1,2-dichloroethane	ethylidene dichloride	glycol dichloride, Dutch oil	solvent, degreaser	107-06-2
tetrachloromethane	carbon tetrachloride	perchloromethane, methane tetrachloride	solvent	56-23-5
1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform	—	solvent, degreaser	71-55-6

Chlorinated alkenes				
chloroethene	vinyl chloride	chloroethylene, monochloroethene, monovinyl chloride (MVC)	organic synthesis, degradation product	75-01-4
1,1-dichloroethene	1,1-dichloroethylene, DCE	vinylidene chloride	organic synthesis, degradation product	75-35-4
<i>cis</i> -1,2-dichloroethene	<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene	1,2 DCE, <i>Z</i> -1,2-dichloroethene	solvent, degradation product	156-59-2
<i>trans</i> -1,2-dichloroethene	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene	1,2 DCE, <i>E</i> -1,2-dichloroethene	solvent, degradation product	156-60-2
dichloromethane	methylene chloride	—	solvent	74-09-2
Chlorinated alkenes				
tetrachloroethene	perchloroethylene, PCE, 1,1,2,2-tetrachloroethylene	ethylene tetrachloride, carbon dichloride, PERC®, PERK®	solvents, degreasers	127-18-4
1,1,2-trichloroethene	1,1,2-trichloroethylene, TCE	acetylene trichloroethylene	solvents, degreasers, organic synthesis	79-01-6
Chlorinated aromatics				
chlorobenzene	monochlorobenzene	benzene chloride, phenyl chloride	solvent, degreaser	108-90-7
1,2-dichlorobenzene	<i>o</i> -dichlorobenzene	ortho dichlorobenzol	organic synthesis	95-50-1
1,2,3-trichlorobenzene	1,2,6-trichlorobenzene	—		
1,2,4-trichlorobenzene	1,2,4-trichlorobenzol	—		

**Table 4.** Volatile organic compounds ranked by those frequently detected in ground water near landfills and hazardous waste dumps in the United States and the Federal Republic of Germany.<sup>1</sup>

[IUPAC, International Union of Physical and Applied Chemistry; —, not applicable]

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006

<sup>2</sup>U.S. Environmental Protection Agency, 1995

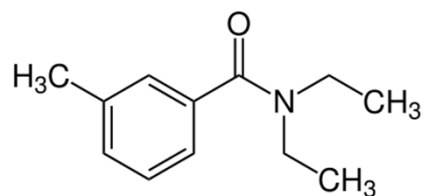
Rank	United States of America		Federal Republic of Germany	
	IUPAC name <sup>2</sup>	Common or alternative name	IUPAC name <sup>2</sup>	Common or alternative name
1	1,1,2-trichloroethene	1,1,2-trichloroethylene, TCE	tetrachloroethene	perchloroethylene, tetrachloroethylene, PCE
2	tetrachloroethene	perchloroethylene, tetrachloroethylene, PCE	1,1,2-trichloroethene	1,1,2-trichloroethylene, TCE
3	<i>cis</i> -1,2-dichloroethene	<i>cis</i> -1,2-DCE	<i>trans</i> -1,2-dichloroethene	<i>trans</i> -1,2-DCE
4	benzene	benzene	trichloromethane	—
5	chloroethene	vinyl chloride	1,1-dichloroethene	1,1-dichloroethylene, DCE
6	trichloromethane	—	dichloromethane	methylene chloride
7	1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform	1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform
8	dimethylbenzene	xylene	1,1-dichloroethane	ethylene dichloride
9	<i>trans</i> -1,2-dichloroethene	<i>trans</i> -1, 2-dichloroethylene	1,2-dichloroethane	ethylene dichloride
10	methylbenzene	toluene	phenol	—
11	ethylbenzene	ethylbenzene	acetone	dimethyl ketone, 2-propanone, and beta-ketopropane
12	dichloromethane	methylene chloride	toluene	methyl benzene
13	dichlorobenzene, total	—	bis-(2-ethylhexyl)-phthalate	—
14	chlorobenzene	chlorobenzene	benzene	benzene
15	tetrachloromethane	carbon tetrachloride	chloroethene	vinyl chloride

<sup>1</sup>Arnth and others, 1989, p. 399

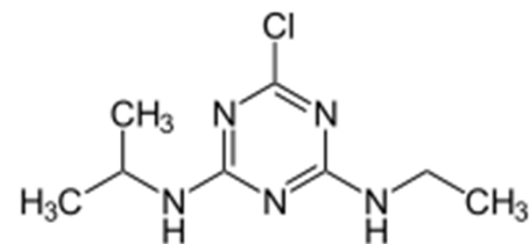
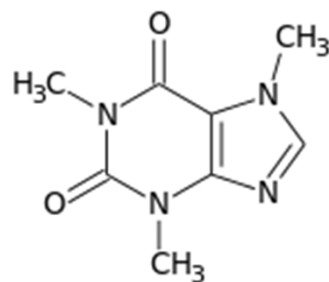
<sup>2</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006

Attenzione viene più recentemente portata anche su composti organici persistenti **polari**

[https://www.researchgate.net/profile/Robert\\_Loos/publication/44679197\\_Pan-European\\_survey\\_on\\_the\\_occurrence\\_of\\_selected\\_polar\\_organic\\_persistent\\_pollutants\\_in\\_ground\\_water/links/09e41502c999f56999000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Robert_Loos/publication/44679197_Pan-European_survey_on_the_occurrence_of_selected_polar_organic_persistent_pollutants_in_ground_water/links/09e41502c999f56999000000.pdf)



Diethyltoluamide





**Table 1 – Summary of analytical results for polar organic pollutants in EU ground waters.**

Chemical	LOD [ng/L]	Freq [%]	max [ng/L]	Average [ng/L]	med [ng/L]	Per90 [ng/L]
DEET	0.4	83.5	454	9	1	9
Caffeine	1.0	82.9	189	13	4	32
PFOA	0.4	65.9	39	3	1	6
Atrazine	0.4	56.1	253	8	1	24
Desethylatrazine (DEA)	0.4	54.9	487	17	1	50
1H-Benzotriazole	1.0	53.0	1032	24	1	40
Methylbenzotriazole	1.0	51.8	516	20	4	42
Desethylterbutylazine (DET)	0.4	49.4	266	7	0	12
PFOS	0.4	48.2	135	4	0	11
Simazine	0.5	43.3	127	7	0	17
Carbamazepine	0.5	42.1	390	12	0	20
NPE1C	0.5	41.5	11 316	263	0	127
Bisphenol A	1.0	39.6	2299	79	0	73
PFHxS	0.4	34.8	19	1	0	5
Terbutylazine	0.3	33.5	716	6	0	2
Bentazone	0.4	31.7	10 550	116	0	15
Propazine	0.3	31.7	25	1	0	2
PFHpA	0.4	29.9	21	1	0	1
2,4-Dinitrophenol	1.0	29.3	122	4	0	6
Diuron	0.3	28.7	279	3	0	3
Sulfamethoxazole	0.5	24.4	38	2	0	4
PFDA	0.4	23.8	11	0	0	1
tert-Octylphenol (OP)	0.4	23.2	41	1	0	2
Metolachlor	0.3	20.7	209	2	0	2
Nitrophenol	4.0	20.1	152	4	0	8
Isoproturon	0.2	20.1	22	0	0	0
Hexazinone	0.3	17.7	589	4	0	1
Chloridazon-desphenyl	50	16.5	13 000	176.9	0	217
PFBS	0.3	15.2	25	0	0	1
PFNA	0.4	15.2	10	0	0	0
Mecoprop	0.2	13.4	785	7	0	1
N,N'-Dimethylsulfamid (DMS)	50	11.6	52 000	332	0	50
Nonylphenol (NP)	30.0	11.0	3850	83	0	39
Ketoprofen	1.0	10.4	2886	26	0	2
Diazinon	0.3	9.1	1	0	0	0
MCPA	0.1	7.9	36	0	0	0

# WWTP effluent waters

**Table 1 – Summary of analytical results for chemicals in EU WWTP effluents. The compounds are sorted according to their frequency of detection (Freq. in %) and highest medium concentrations; “Max.” is the maximum concentration found, “Med.” the median concentration, and “Per90” the 90<sup>th</sup> percentile; calculated from all samples (not only the positive); levels below LOQ were set as zero; priority substances of the WFD in blue font; Gadolinium in red (the only inorganic substance).**

Chemical	LOQ [ng/l]	Freq. [%]	Max. [ng/l]	Average [ng/l]	Med. [ng/l]	Per90 [ng/l]
Methylbenzotriazole	40	100	24.3 µg/l	2.9 µg/l	2.1 µg/l	4.7 µg/l
TCCP, Tris(2-chloroisopropyl)-phosphate	1	100	21 µg/l	1231	620	2100
Tramadol	0.5	100	1166	256	218	504
DEET, N,N'-Diethyltoluamide	1	100	15.8 µg/l	678	196	1091
TBEP, Tris(2-butoxyethyl)phosphate	1	100	43 µg/l	2220	190	7580
TBP, Tributylphosphate	1	100	1700	260	160	574
TIBP, Tri-iso-butylphosphate	1	100	870.0	133	110	244
TDCP, Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate	1	100	860.0	176	110	480
Irbesartan	0.5	100	17.9 µg/l	480	85.4	860
TCEP Tris(2-chloroethyl)phosphate	1	100	2400	131	71.0	246
Gadolinium	1.9	100	789	115	58.4	236
TPP, Triphenylphosphate	1	100	610	35.6	17.0	71.8
Risperidone	0.1	100	85.8	6.9	3.3	15.6
Venlafaxine	0.5	99	548	119	97.0	243
PFOA, Perfluorooctanoic acid	1	99	15.9 µg/l	255	12.9	60.9
Fluconazole	0.5	98	598	108	67.5	287
Codeine	0.5	98	826	70.6	20.9	167
Diphenhydramine	0.05	98	142	11.7	4.9	26.0
Repaglinide	0.5	98	12.3	3.1	2.1	6.6
1H-Benzotriazole	40	97	221 µg/l	6.3 µg/l	2.7 µg/l	10.9 µg/l
Bisoprolol	0.1	97	423	41.6	15.7	136

The most relevant compounds in the **WWTP effluent waters** with the highest median concentration levels were the **artificial sweeteners** acesulfame and sucralose, benzotriazoles (**corrosion inhibitors**), **several organophosphate ester flame retardants and plasticizers** (e.g. tris(2-chloroisopropyl)phosphate; TCCP), **pharmaceutical compounds** such as carbamazepine, tramadol, telmisartan, venlafaxine, irbesartan, fluconazole, oxazepam, fexofenadine, diclofenac, citalopram, codeine, bisoprolol, eprosartan, the antibiotics trimethoprim, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, and clindamycin, the **insect repellent** N,N'-diethyltoluamide (DEET), the **pesticides** MCPA and mecoprop, **perfluoroalkyl substances** (such as PFOS and PFOA), **caffeine, and gadolinium**.

Summary of analytical results of polar pollutants in EU Rivers

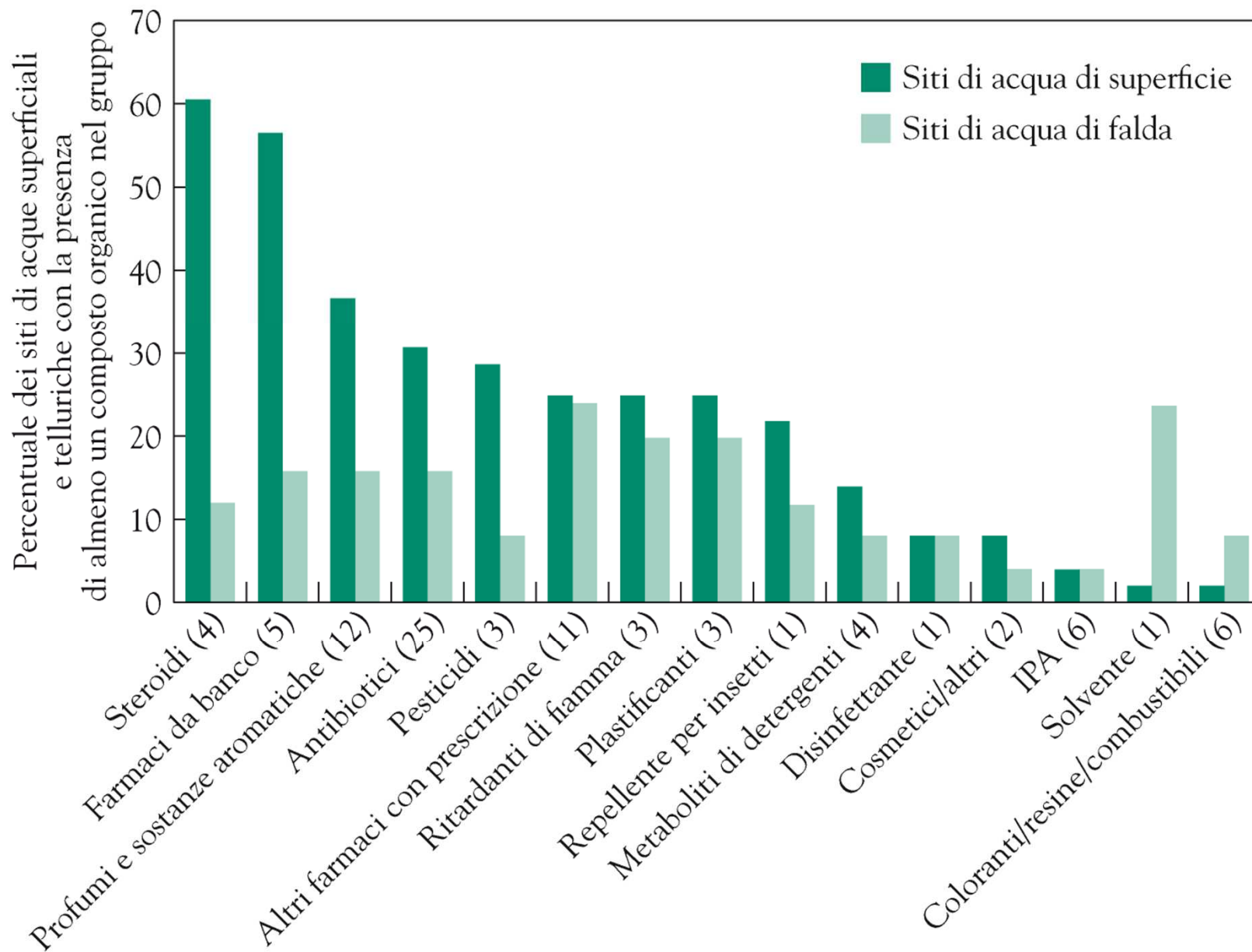
Chemical	CAS No.	RL [ng/L]	Freq [%]	Max [ng/L]	Average [ng/L]	Med [ng/L]	Per90 [ng/L]	Limit [ng/L]
<i>Negative mode (method 1)</i>								
4-Nitrophenol	100-02-7	1	97	3471	99	16	95	100
2,4-Dinitrophenol	51-28-5	1	86	174	18	10	40	100
Bentazone	25057-89-0	1	69	250	14	4	31	100
2,4-D (Dichlorophenoxyacetic acid)	94-75-7	1	52	1221	22	3	35	100
Ketoprofen	22071-15-4	3	14	239	10	0	17	100
Naproxen	22204-53-1	1	69	2027	38	4	47	100
Bezafibrate	41859-67-0	1	55	1235	32	4	56	100
Mecoprop	7085-19-0	1	43	194	15	0	54	100
Ibuprofen	15687-27-1	1	62	31,323	395	6	220	200
Diclofenac	15307-86-5	1	83	247	17	5	43	100
Gemfibrozil	25812-30-0	1	35	970	29	0	17	100
<b>Perfluorinated acids</b>								
PFHxA; perfluorohexanoate	68259-11-0	1	39	109	4	0	12	30
PFHpA; perfluoroheptanoate	375-85-9	1	64	27	1	1	3	30
PFOA; perfluorooctanoate	335-67-1	1	97	174	12	3	26	30
PFNA; perfluorononanoate	375-95-1	1	70	57	2	1	3	30
PFOS; perfluorooctansulfonate	EDF-508	1	94	1371	39	6	73	30
PFDA; perfluorodecanoate	335-76-2	1	40	7	1	0	1	30
PFUnA; perfluoroundecanoate	2058-94-8	1	26	3	0	0	1	30
<i>Positive mode (method 2)</i>								
Caffeine	58-08-2	1	95	39,813	963	72	542	1000
1H-Benzotriazole	95-14-7	1	94	7997	493	226	1225	1000
1-Methyl-1H-benzotriazole (tolyltr.)	13351-73-0	1	81	19,396	617	140	1209	1000
Atrazine-desethyl	6190-65-4	1	48	80	7	0	21	100
Sulfamethoxazole	723-46-6	1	75	4072	76	15	104	100
Terbutylazine-desethyl	30125-63-4	1	69	76	10	4	24	100
<b>Simazine</b>	<b>122-34-9</b>	<b>1</b>	<b>26</b>	<b>169</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>34</b>	<b>1000</b>
Carbamazepine	298-46-4	1	95	11,561	248	75	308	100
<b>Atrazine</b>	<b>1912-24-9</b>	<b>1</b>	<b>68</b>	<b>46</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>600</b>
<b>Isoproturon</b>	<b>34123-59-6</b>	<b>1</b>	<b>70</b>	<b>1959</b>	<b>52</b>	<b>4</b>	<b>86</b>	<b>300</b>
<b>Diuron</b>	<b>330-54-1</b>	<b>1</b>	<b>70</b>	<b>864</b>	<b>41</b>	<b>10</b>	<b>115</b>	<b>200</b>
Terbutylazine	5915-41-3	1	65	124	9	2	29	100
<i>Phenolic compounds (method 3)</i>								
Bisphenol A	80-05-7	5	34	323	25	0	64	100
Nonylphenoxyacetic acid NPE <sub>1</sub> C	3115-49-9	2	97	7491	553	233	987	1000
<b>Nonylphenol</b>	<b>84852-15-3</b>	<b>50</b>	<b>29</b>	<b>4489</b>	<b>134</b>	<b>0</b>	<b>268</b>	<b>300</b>
<b>tert-Octylphenol</b>	<b>140-66-9</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>557</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>100</b>
<i>Steroid estrogens</i>								
Estrone	53-16-7	2	16	81	4	0	10	10
17β-Estradiol	50-28-2	5	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17α-Ethinylestradiol	57-63-6	5	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

## EU RIVERS

The most frequently and at the highest concentration levels detected compounds were benzotriazole, caffeine, carbamazepine, tolyltriazole, and nonylphenoxy acetic acid (NPE1C).



Negli  
USA  
(Focazio,  
2008)



# Farmaci nelle acque

Daughton CG, Ternes TA. *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* Environ Health Perspect. 1999 Dec;107 Suppl 6:907-38.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1566206/pdf/envhper00523-0087.pdf>

*“Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks”*

Editors: **Kümmerer**, Klaus (Ed.) Springer 2008

Individuate concentrazioni anche maggiori di ppb per vari farmaci (con prescrizione, da banco, illegali e veterinari) in effluenti da WWTP, In fiumi, laghi, acque costiere. Es.

Estradiolo (ormone estrogeno)

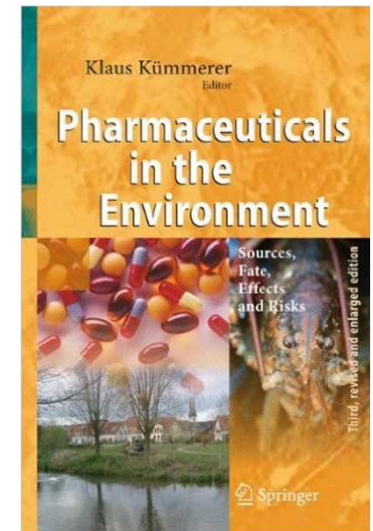
Ibuprofen (FANS)

Fluoxetina (antidepressivo - PROZAC)

Carbamazepina (antiepilettico)

Gemfibroxil (controllo colesterolo)

nelle acque potabili rilevate concentrazioni di ppt



- P. Barbieri “Studio degli effetti di inquinamento dei corpi idrici superficiali e profondi indotti dall'uso di prodotti farmaceutici impiegati nella medicina umana e veterinaria, in agricoltura ed in acquicoltura”, Autorità di Bacino del Friuli Venezia Giulia (2005/07)

**XII CONGRESSO NAZIONALE DELLA DIVISIONE DI CHIMICA  
DELL'AMBIENTE E DEI BENI CULTURALI  
26-30 settembre 2010, Taormina**

---

**“Effluenti da impianti di depurazione  
studio e messa a punto di un metodo  
SPME-GC/MS e relativi risultati sperimentali  
dei principi attivi  
farmacologici (fans ed estrogeni) nel FVG”**

---

**Luigi Giorgini<sup>\*)</sup>, Valeria Mattassi<sup>\*)</sup>, Dario Voinovich<sup>\*)</sup>, Jari  
Falomo<sup>\*)</sup>, Arnold Pastrello<sup>\*)</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>\*)</sup>**  
*<sup>\*) ARPA FVG dip Trieste</sup>*  
*<sup>\*) UNI Trieste</sup>*

# Destinazione finale dei contaminanti organici nelle acque

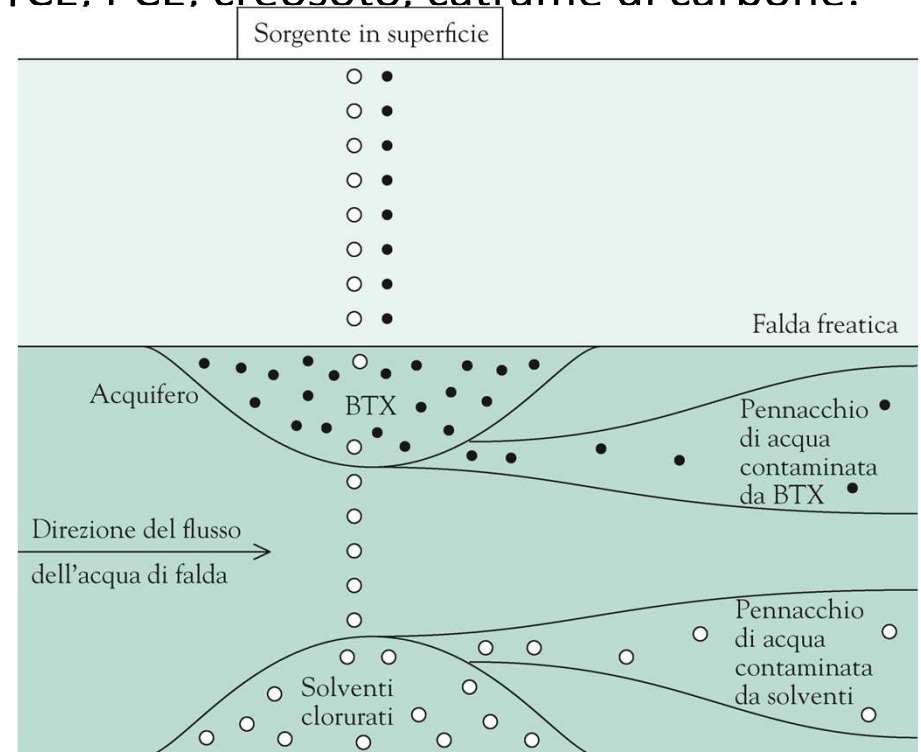
Comportamento dei composti organici dipende in modo significativo dalla loro densità relativa a quella dell'acqua (1g/ml)

I meno densi poco idrosolubili galleggiano nella parte superiore della falda (idrocarburi con MM piccola o media – BTX e prodotti petroliferi). I policlorurati più densi e pesanti non idrosolubili tendono a disporsi in profondità (cloruro di metilene, cloroformio, tetracloruro di carbonio, 1-1-1-tricloroetano, TCE, PCE, creosoto, catrame di carbone: *dense nonaqueous phase liquids*).

Rimozione problematica.

Pennacchi nella direzione del flusso d'acqua

Chiusura pozzi





Decontaminazione delle acque di falda:  
procedimenti chimici e fisici  
Pump and treat, problematico

# Decontaminazione delle acque di falda: biorisanamento e attenuazione naturale

Biorisanamento indica Decontaminazione di acqua o suolo Mediante uso di processi biochimici Anziché chimici o fisici

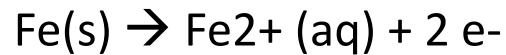
**TABELLA 11.3 • Probabilità di successo nel risanamento delle acque di falda mediante attenuazione naturale delle varie sostanze**

Classe delle sostanze chimiche	Principali processi	Probabilità di successo dell'attenuazione dato il livello attuale di conoscenza
<b>Composti organici</b>		
<i>Idrocarburi</i>		
BTEX	Biotrasformazione	Elevata
Benzina, olio combustibile	Biotrasformazione	Moderata
Composti alifatici non volatili	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
PAH	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
Creosoto	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
<i>Idrocarburi ossigenati</i>		
Alcol a basso peso molecolare, chetoni, esteri	Biotrasformazione	Elevata
MTBE	Biotrasformazione	Bassa
<i>Sostanze alifatiche alogenate</i>		
PCE, TCE, tetracloruro di carbonio	Biotrasformazione	Bassa
1,1,1-tricloroetano (TCA)	Biotrasformazione, trasformazione abiotica	Bassa
Cloruro di metilene	Biotrasformazione	Elevata
Cloruro di vinile	Biotrasformazione	Bassa
Dicloroetilene	Biotrasformazione	Bassa
<i>Sostanze aromatiche alogenate</i>		
Altamente clorate	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
PCB, tetraclorodibenzofurano, pentaclorofenolo, benzeni policlorurati		
Poco clorate	Biotrasformazione	Bassa
PCB, diossine	Biotrasformazione	Moderata
Monoclorobenzene	Biotrasformazione	
<b>Sostanze inorganiche</b>		
<i>Metalli</i>		
Ni	Immobilizzazione	Moderata
Cu, Zn	Immobilizzazione	Moderata
Cd	Immobilizzazione	Bassa
Pb	Immobilizzazione	Moderata
Cr	Biotrasformazione, immobilizzazione	Da bassa a moderata
Hg	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
<i>Non metalli</i>		
As	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
Se	Biotrasformazione, immobilizzazione	Bassa
<i>Ossianioni</i>		
Nitrato	Biotrasformazione	Moderata
Perclorato	Biotrasformazione	Bassa

# Decontaminazione delle acque di falda: risanamento *in situ*

Tecnica a barriera per il trattamento in situ di acque di falda contaminate da composti clorurati (exp. C1 e C2): parete permeabile di sabbia grossolana contenente ferro metallico,  $\text{Fe}^{\circ}$ , lungo il percorso dell'acqua

Ferro agisce come riducente



$\text{E}^{-}$  ceduti a molecole cloroorganiche : degradazione riduttiva e  $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^{-}$

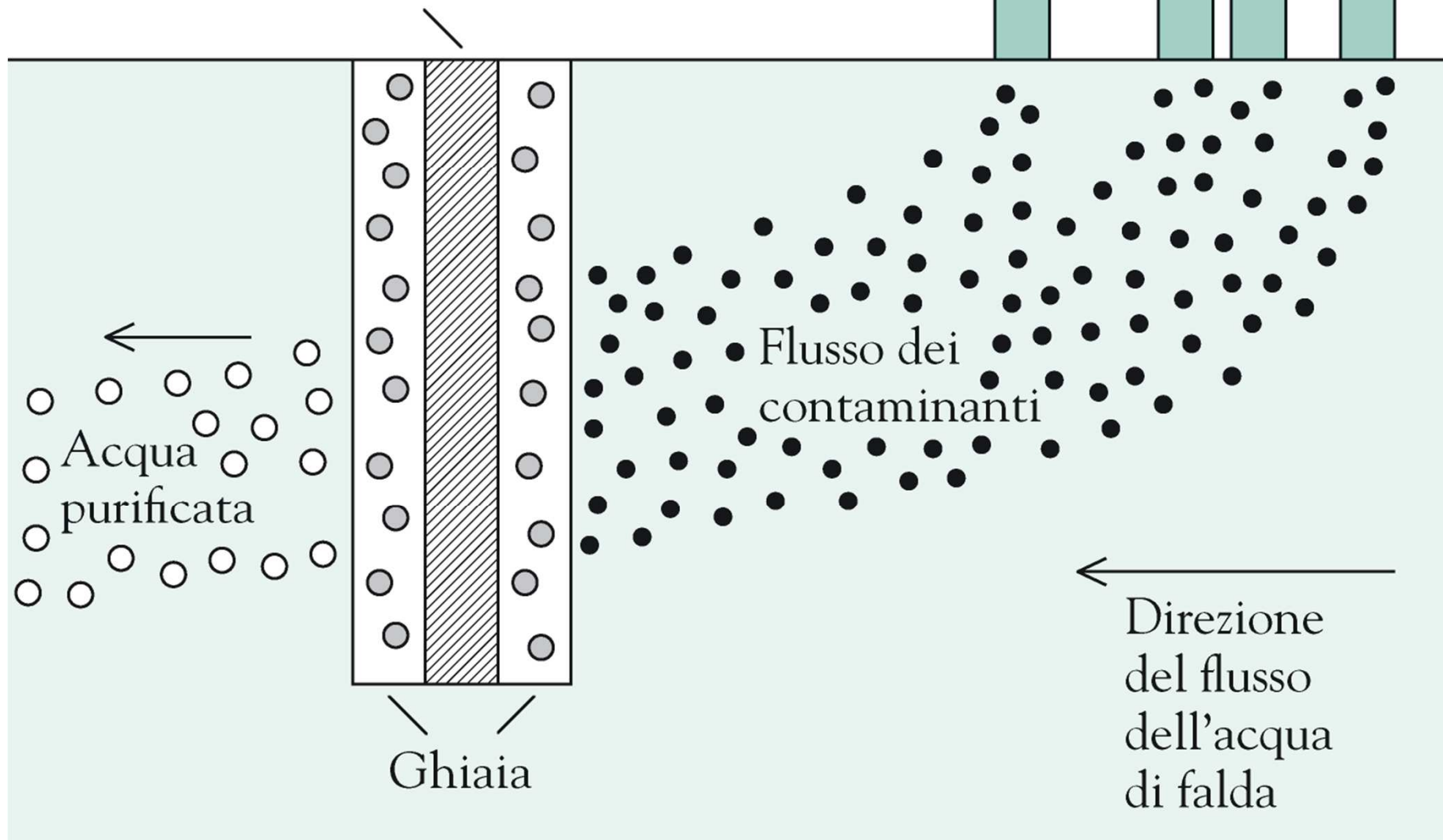


Bicarbonato presente nelle acque in condizioni basiche si trasforma in carbonato che da sali insolubili

Anche Fe + Ni (accelerazione fattore 10)

Parete permeabile per il trattamento delle acque sotterranee composta da limatura di ferro e sabbia

Fonte di contaminanti chimici



# Contaminazione chimica e depurazione delle acque reflue e dei liquami

Centri urbani sottopongono a trattamenti i propri liquami grezzi (non trattati) provenienti dalle abitazioni, da fabbricati e dalle industrie (anche alimentari) attraverso sistema di fogne per **acque nere**, prima che il residuo liquido si riversi in un corpo ricettivo idrico naturale vicino (fiume, lago, mare)

Acqua piovana e neve sciolta scorrono su strade e superfici lastricate, con minore contaminazione e vengono raccolte spesso separatamente in fognature per acque piovane (**acque chiare**) che giungono direttamente al corpo idrico naturale.

A volte con precipitazioni elevate c'è tracimazione e sversamento nel corpo recettore di reflu non trattato.

Liquami = acqua + materia organica di origine biologica (dimensioni da p. macroscopiche trattenibili da grigliati a p. microscopiche colloidali)

# Trattamento delle acque reflue

**Trattamento primario (o meccanico)** delle acque reflue: particelle più grossolane (sabbia e sedimento/limo) vengono rimosse, facendo defluire, attraverso griglie, l'acqua che viene poi lentamente raccolta in appositi bacini (vasche di calma).

Sul fondo del bacino si forma un fango, in superficie si forma e galleggia «grasso liquido» (grassi, oli, cere, prodotti di saponi con Ca e Mg), rimovibile.

Abbattimento del 30% ca del BOD, meccanicamente.

Acqua chiarificata ha BOD ancora elevato (centinaia di ppm), nocivo per la sopravvivenza della fauna ittica; BOD principalmente associato a particelle organiche colloidali.

Nella fase di **trattamento secondario (biologico)** gran parte della materia organica sospesa e disciolta in acqua viene biologicamente ossidata dai microorganismi ad anidride carbonica e acqua o convertita in fango, rimovibile dall'acqua.

Acqua spruzzata in un letto di sabbia o ghiaia o materiale plastico ricoperto di microorganismi (*filtri a gocciolamento*) oppure agitata in un reattore di aerazione (*processo dei fanghi attivi*) per favorire le reazioni da parte dei microorganismi. Sistema aerato per agevolare l'ossidazione. Microorganismi aerobi svolgono in alcune ore quanto in natura avverrebbe in settimane.

Bioreattori a membrana comportano micro-ultrafiltrazione invece di lenta sedimentazione.

Ossidazione biologica nel trattamento secondario riduce il BOD a livelli < 100 ppm (ca 10% BOD iniziale).

Decorre anche parziale nitrificazione: composti azotati → nitrati e CO<sub>2</sub>.

Trattamento secondario delle acque reflue implica reazioni biochimiche in grado di ossidare gran parte del materiale organico ossidabile, non rimosso nello stadio primario.

Diluizione ulteriore



Acqua ottenuta sottoposta spesso a disinfezione attraverso clorazione, ozonazione o trattamento con raggi UV, prima di reimmissione in corpo idrico.

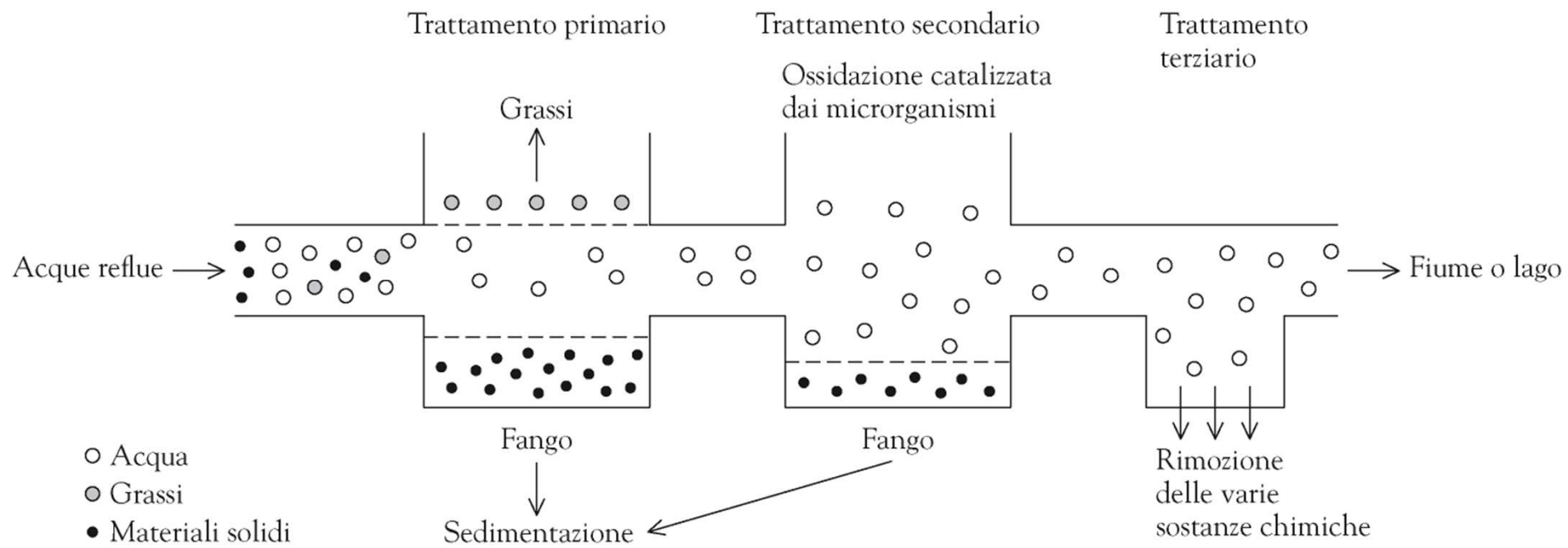
Clorazione può generare composti mutageni (es. da Cl + organici).

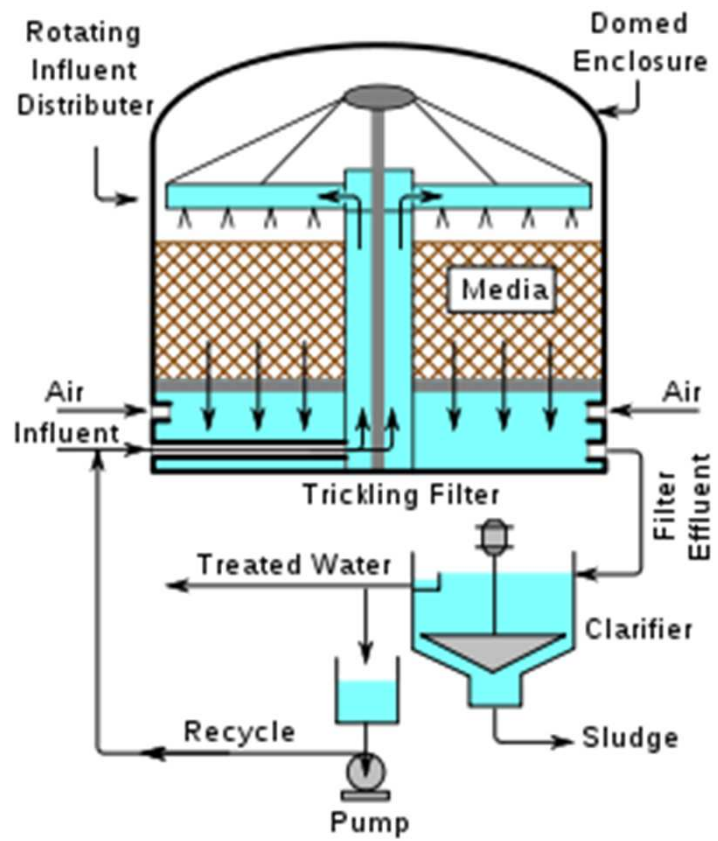
**Trattamento terziario (avanzato o chimico)** delle acque reflue: si abbattano sostanze chimiche particolari da acqua depurata, prima della disinfezione finale (a volte acqua ottenuta è di qualità adeguata a uso potabile).

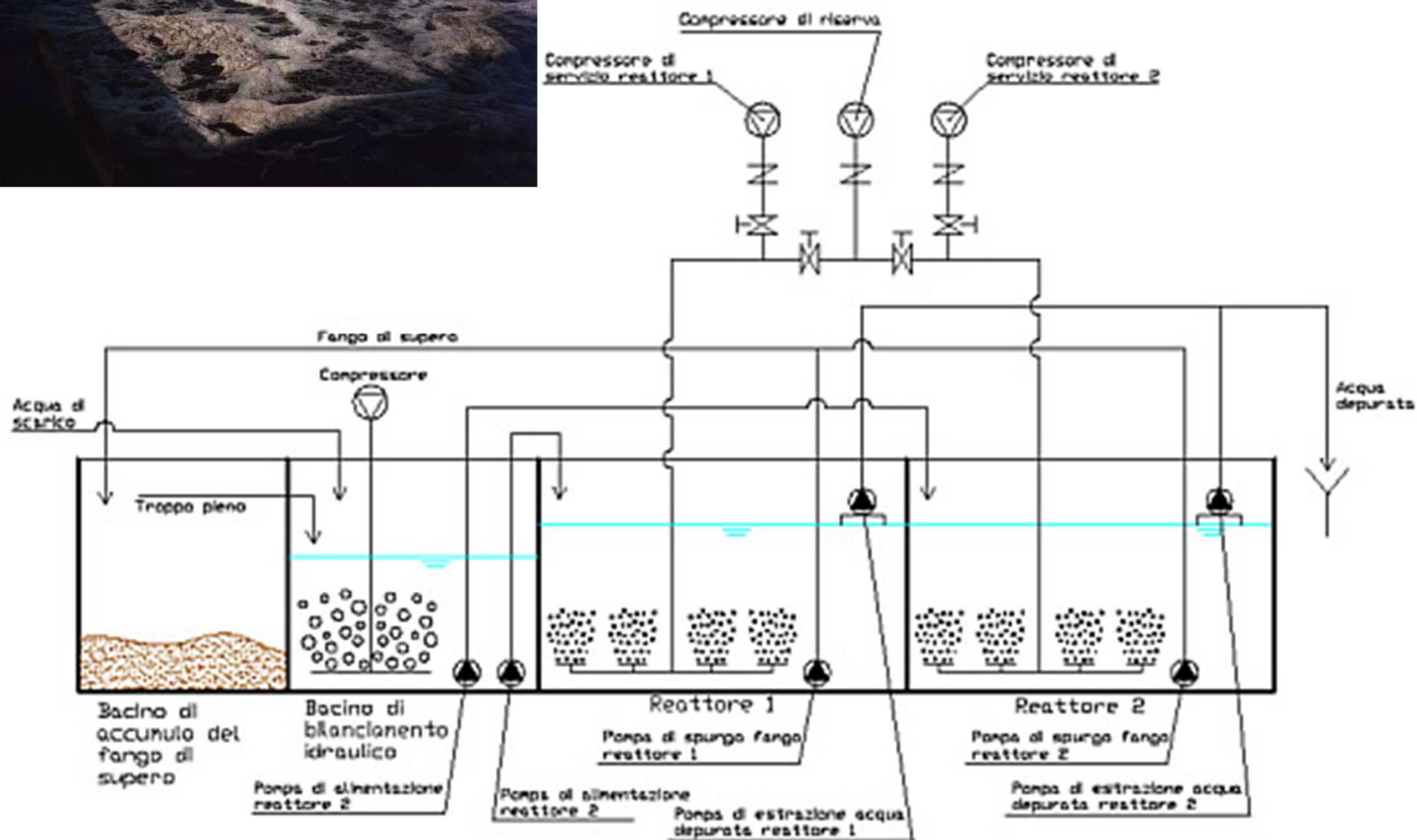
Esempi di trattamento terziario:

- Ulteriore riduzione del BOD per rimozione del materiale colloidale con Sali di alluminio
- Rimozione dei composti organici disciolti (Cloroformio) e alcuni metalli pesanti, per assorbimento su carbone attivo.
- Rimozione del fosfato
- Rimozione dei metalli pesanti (con idrossido o solfuro)
- Rimozione del Ferro (pH elevato → Fe<sup>3+</sup> insolubile, con forte ossidante per distruggere leganti organici)
- Rimozione composti dell'azoto: se ammoniacale, alzo pH a 11 con calce, ammoniaca (g), o scambio ionico con resine con ioni sodio o calcio; o con batteri nitrificanti (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e poi denitrificanti (N<sub>2</sub>), aggiungendo metanolo











## Il sistema fognario

### Il sistema fognario di Trieste e Muggia

Le linee strategiche per la fognatura e relativo sistema di depurazione nel Comune di Trieste sono state tracciate nel 1936 dall'Ing. Cambon, già ordinario di idraulica all'Università di Bucarest. Il sistema fognario del Comune di Trieste, di tipo misto, raccoglie le acque meteoriche e quelle reflue mediante una rete di canalizzazioni e di tratti di torrenti intubati intercettati nella parte inferiore del corso d'acqua mediante opere idrauliche che conferiscono le acque di magra in due collettori principali:

- collettore di massima della zona bassa lungo la linea di costa;
- collettore di massima della zona alta a una quota intermedia.

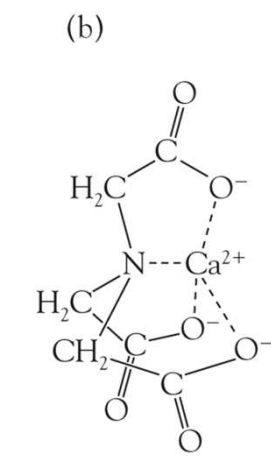
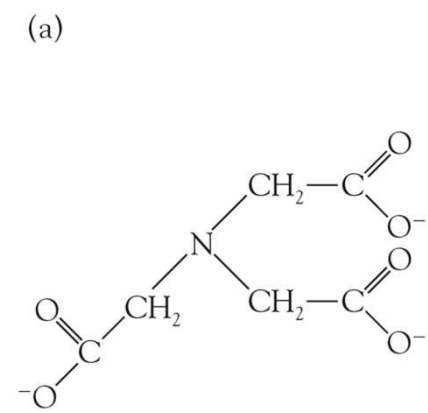
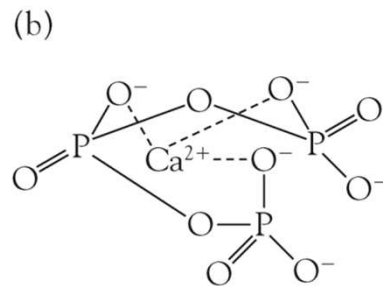
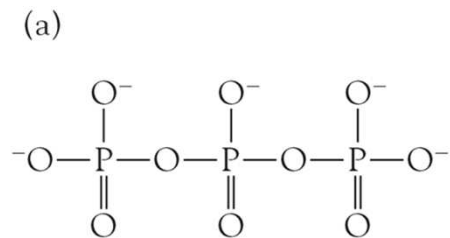
Il sistema fognario triestino comprende circa 370 km di condotte e 60 km di canali e torrenti tombati. Le tubazioni di piccolo diametro sono per la maggiore parte in grès, quelle più recenti in PVC e quelle con diametro maggiore principalmente in calcestruzzo vibro-compresso, con saltuari tratti in acciaio (condotte in pressione). La rete fognaria sucomprensive, inoltre, 20 stazioni di sollevamento e 6 opere di captazione dei principali torrenti coperti.

Questo sistema convoglia i reflui verso l'**impianto di depurazione di Servola** dove le acque vengono sottoposte ad un trattamento di tipo chimico-fisico (mentre per la parte fanghi è prevista la digestione anaerobica riscaldata con il recupero del biogas prodotto). Le acque vengono poi smaltite nel mare mediante una condotta sottomarina di oltre 7 km di lunghezza che le diffonde mediante un sistema di "torrini" posizionati nell'ultimo tratto della condotta stessa. L'impianto si trova ai piedi del colle di Servola, occupa una superficie di 12.500 mq ed è caratterizzato dai seguenti sistemi di processo:

- una **linea liquami**, dallo sbocco dei due collettori fognari (alto e basso) all'ingresso dell'impianto sino allo smaltimento in mare in prossimità dei diffusori della condotta sottomarina posta al largo del porto di Trieste;
- una **linea fanghi** provenienti dalle sedimentazioni finali dei liquami con relativo processo di trattamento e disidratazione meccanica finale

# Origine e rimozione del fosfato in eccesso

Lago Erie, negli anni '60 lago morente; P in genere nutriente limitante la crescita algale, polifosfati presenti nei detersivi sintetici, poi sostituiti;  
Per rimuovere fosfati si aggiunge Calcio idrossido, facendo precipitare sali insolubili ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  )



Nitrilo triacetato

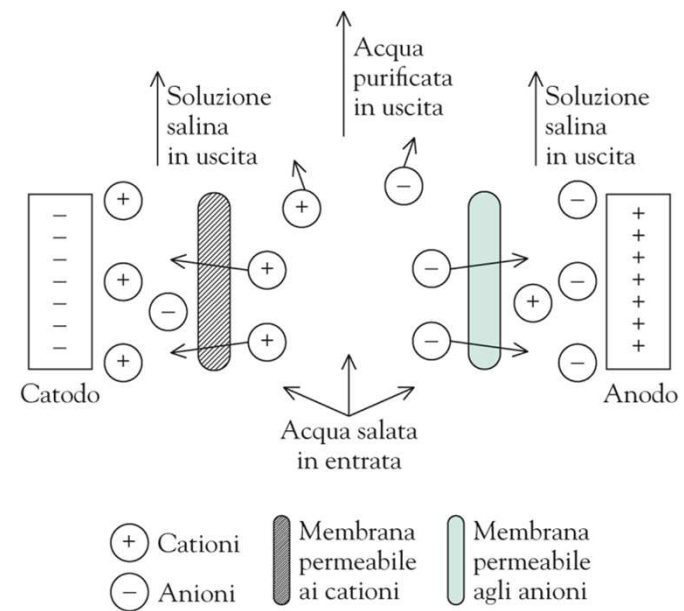
# Riduzione della concentrazione salina nell'acqua

Decomposizione delle sostanze organiche e biologiche durante la fase secondaria del trattamento delle acque reflue comporta in genere la produzione di sali inorganici.

Ioni inorganici sono rimossi con processo di dissalazione con

- Osmosi inversa
- Elettrodialisi
- Scambio ionico

(in scambio cationico siti occupati inizialmente da H<sup>+</sup>, in scambio anionico da OH<sup>-</sup>)



# Trattamento biologico delle acque reflue e dei liquami

Fitodepurazione – area umida costruita; ingenti quantità di fanghi.

Fosse settiche (si liquefanno masse di rifiuti)



Trattamento dei cianuri nei reflui

Ossidati con  $O_2$  ( $\rightarrow NH_3$ ) o  $Cl_2$  ( $\rightarrow N_2$ )

# Smaltimento dei fanghi degli impianti di depurazione

Nei fanghi vi è abbondanza di nutrienti e materiale organico Spesso soggetti a digestione anaerobia.

Fanghi residui applicati su terreni agricoli, campi da golf e giardini ma preoccupazione perché spesso anche metalli e sostanze tossiche (alchilfenoli dei detersivi, bromocomposti ritardanti di fiamma, prodotti farmaceutici).

# Moderne tecniche di decontaminazione dell'aria e delle acque reflue

## Abbattimento dei COV

Air stripping

Ossidazione catalitica (300-500°C + metallo prezioso su allumina)

# Metodi avanzati di ossidazione AOM per la purificazione dell'acqua

Mineralizzazioni con produzione di radicali liberi

Perossido di idrogeno

Ozono

Formazione di sottoprodotti parzialmente ossidati tossici

<http://www.sswm.info/content/advanced-oxidation-processes>

[http://www.wioa.org.au/conference\\_papers/2012\\_qld/documents/Bill\\_Grote.pdf](http://www.wioa.org.au/conference_papers/2012_qld/documents/Bill_Grote.pdf)

Processi fotocatalitici

UV A

Biossido di titanio

	Composti farmaceutici acidi				Estrogeni			Antibiotici		Farmaci neutri		Mezzi di contrasto iodati		
	Ibu	Dicl	Bezfl	Clof	E1	E2	EE2	SMX	Rox	Carb	Diaz	Iopr	Diatr	Iopam
Trattamento di acque reflue														
Trattamento primario	--	--	--	--	+	+	+	--	--	--	--	--	--	--
Nitrificazione	+++	+	+++	--	+++	+++	+++	+++	+	--	--	++	--	--
Fanghi attivi	+++	+	+++	--	+++	+++	+++	++	++	--	--	++	--	--
Membrane bioreattori	+++	+	+++	--	+++	+++	+++	nd	++	--	nd	++	--	--
Biofiltri	nd	+	nd	--	+++	+++	++	nd	+	--	nd	++	--	--
Ozonazione per scarichi	+ / ++	+++	++		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	--	+
Trattamento per la potabilizzazione														
Bank filtration	+++	+++	++	(--)	+++	+++	+++	++	+++	--		++	--	--
Flocculazione	--	--	--	--	nd	nd	nd	--	--	--	--	--	--	--
Ozonazione	+	+++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	--	+
AOPs	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
GAC	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+
Ultrafiltrazione/PAC	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	(+)
Nanofiltrazione	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	(+++)
Clorazione	--	++	--	--	(++)	(++)	(++)	(+++)	(++)	--	--	(--)	(--)	(--)
ClO <sub>2</sub>	--	+++	--	--	+++	+++	+++	+++	++	--	--	--	--	--