

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennali in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura
e in
Chimica

Docente
Pierluigi Barbieri

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

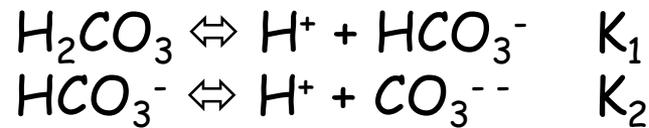
I gas in acqua

O₂ per i pesci e CO₂ per la fotosintesi delle alghe sono i più importanti gas disciolti in acqua.



Accanto all'ossigeno, l'altro gas di grande rilevanza disciolto in acque naturali è il diossido di carbonio

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

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

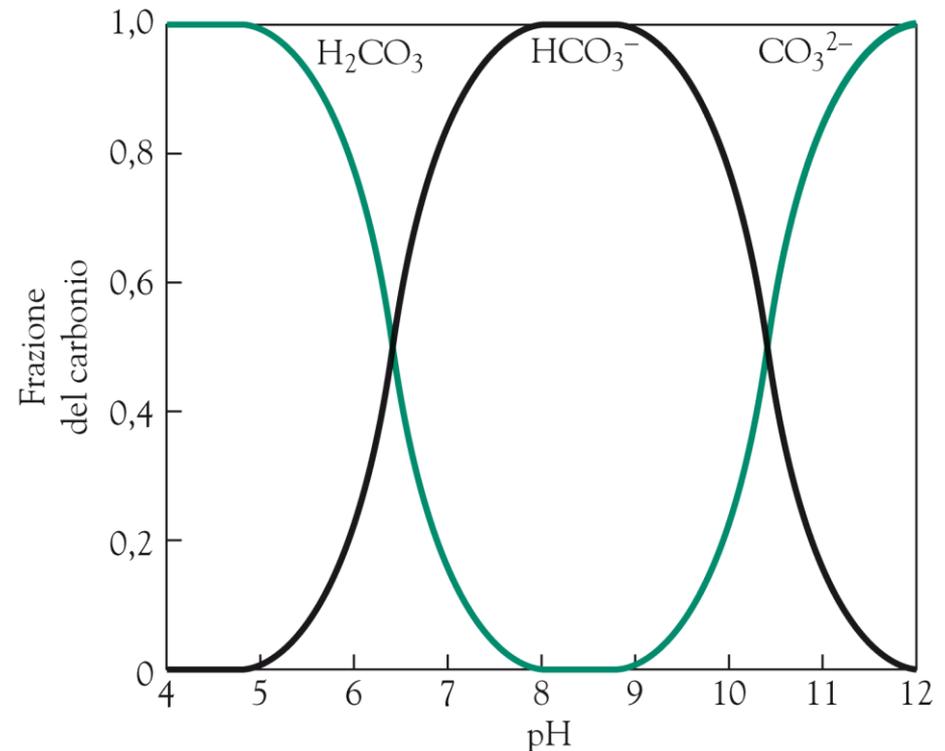


Diagramma di specie

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

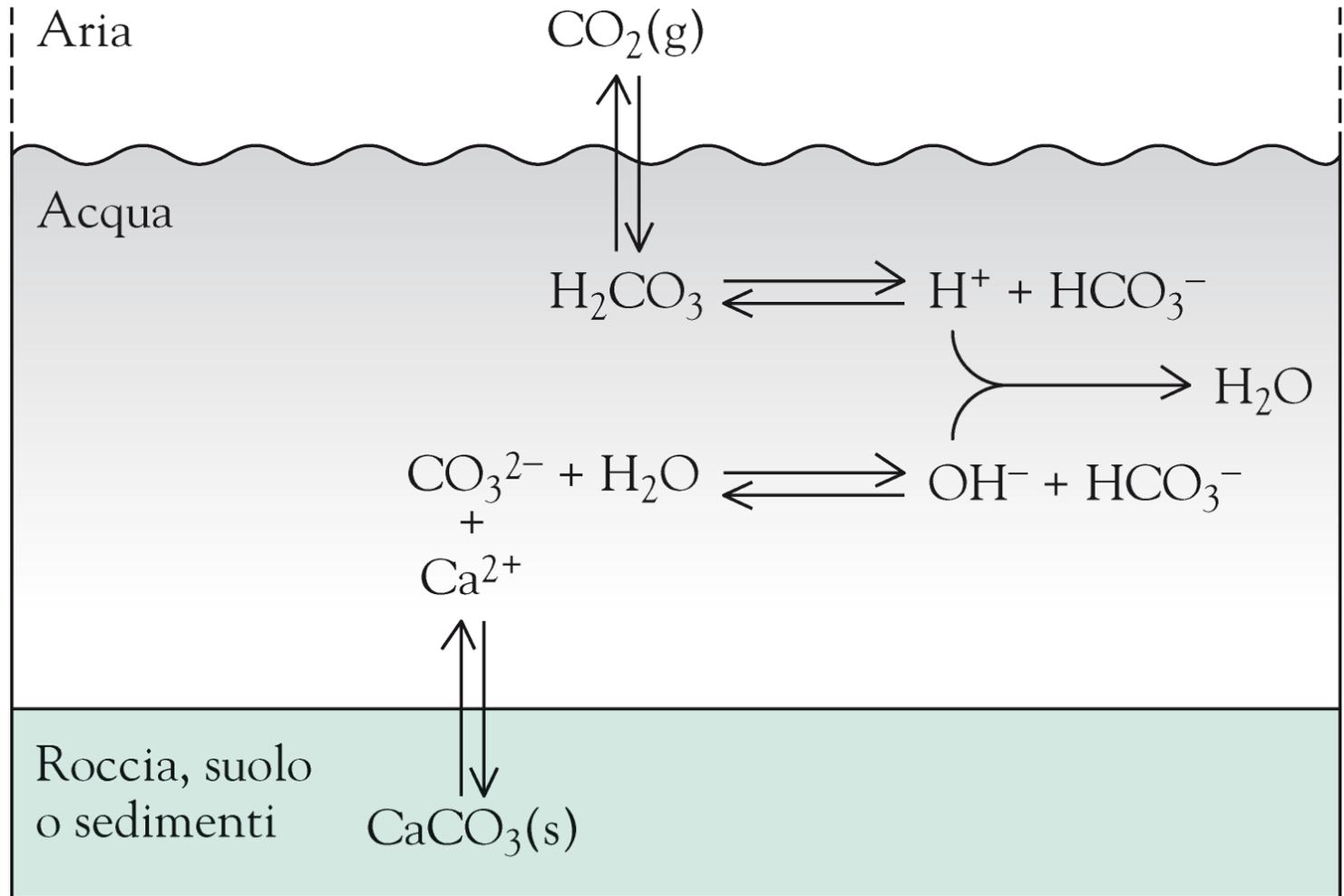


Le acque naturali che vengono in contatto con il calcare sono definite acque calcaree.

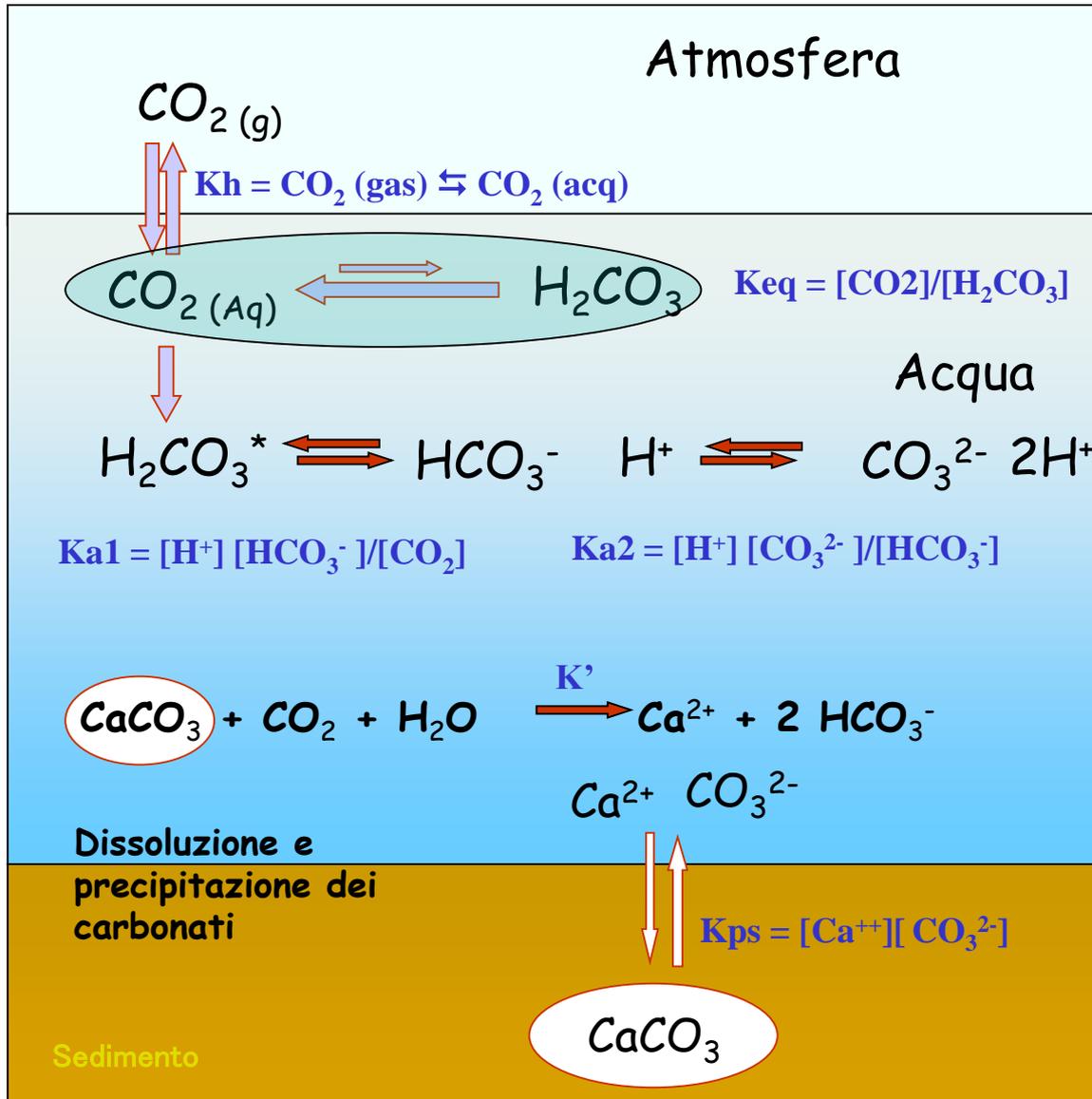
Lo ione carbonato disciolto si comporta come una base, formando l'acido debole coniugato, ione bicarbonato, oltre a ione idrossido



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



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

$$Kh = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$Keq = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$Ka1 = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pKa1=6.35)}$$

$$Ka2 = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pKa2=10.33)}$$

$$Kps = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$K' = [Ca^{++}][HCO_3^-]^2/[CO_2]$$

$$= Kps \cdot Ka1/Ka2$$

$$= 4.24 \cdot 10^{-5}$$

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	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_b (\text{CO}_3^{2-})$	$2,1 \times 10^{-4}$
6	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
7	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1/K_w$	$1,0 \times 10^{14}$
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

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

Alcalinità

È la capacità dell'acqua ad accettare ioni H^+ (è un fattore **capacitivo**)
Si distingue dalla **basicità**, che è un fattore **intensivo**, indice del pH.

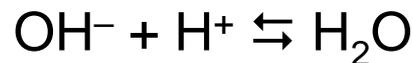
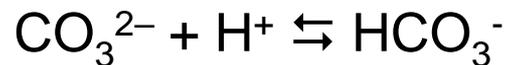
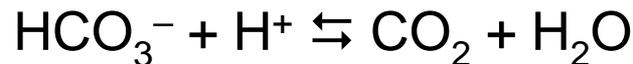
Es: (A) soluzione 10^{-3} M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1 L di essa neutralizza solo 10^{-3} Moli di acido. (B) Soluzione 0.100 M di HCO_3^- è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore)

È spesso associata ad alto pH ed elevati livelli di sali disciolti.

Importante fattore tecnologico (es.: calcolo di prodotti chimici necessari per il trattamento di depurazione), espressa spesso in mg/L di $CaCO_3$.

Importante nella biologia: è un importante tampone di pH, una riserva di C inorganico, favorisce la crescita algale (è un indice della fertilità dell'acqua)

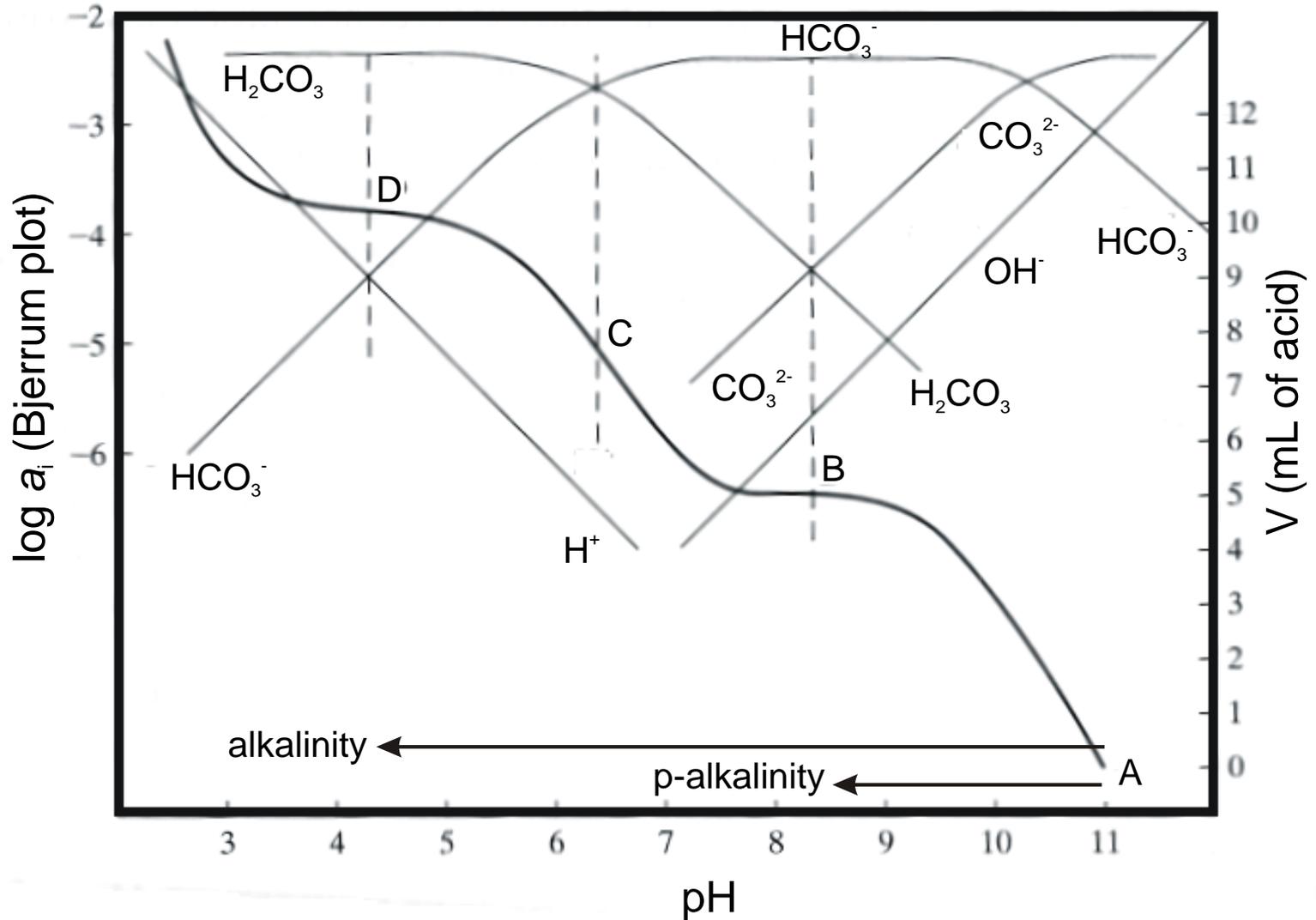
Le maggiori specie responsabili dell'alcalinità sono gli ioni **bicarbonato**, **carbonato** e **idrossido**:



Alcalinità alla fenolftaleina: titolazione $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ (fino a pH = 8.3)

Alcalinità al metilarancio: titolazione CO_3^{2-} e $HCO_3^- \rightarrow CO_2$ (pH = 4.3)

Alcalinità: curva di titolazione

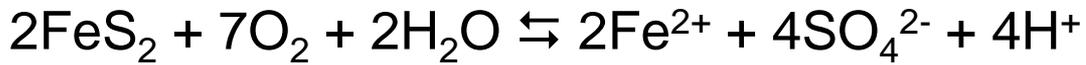


$$\text{Alcalinità} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Acidità

È la capacità dell'acqua di neutralizzare ioni OH⁻

Non si registra frequentemente, eccetto nei casi di grave inquinamento (ad es., piogge acide, acque di miniera, ecc.).

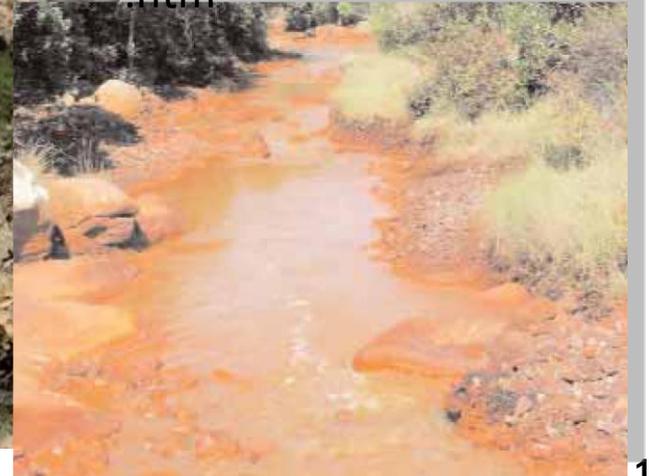


Miniere: Pirite

www.cotf.edu/ete/modules/waterq/wqchemistry.html

Acciaierie:

www.chinadaily.com.cn/china/2016-04/15/content_24562198.htm



Acidità

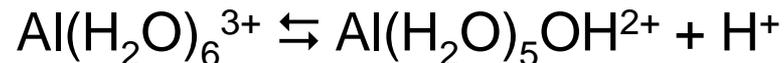
L'acidità è data, oltre che da CO_2 , da acidi deboli come H_2PO_4^- , H_2S , proteine, acidi grassi e ioni metallici (soprattutto Fe^{3+}).

Spesso sono di difficile determinazione. Ad es. CO_2 e H_2S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

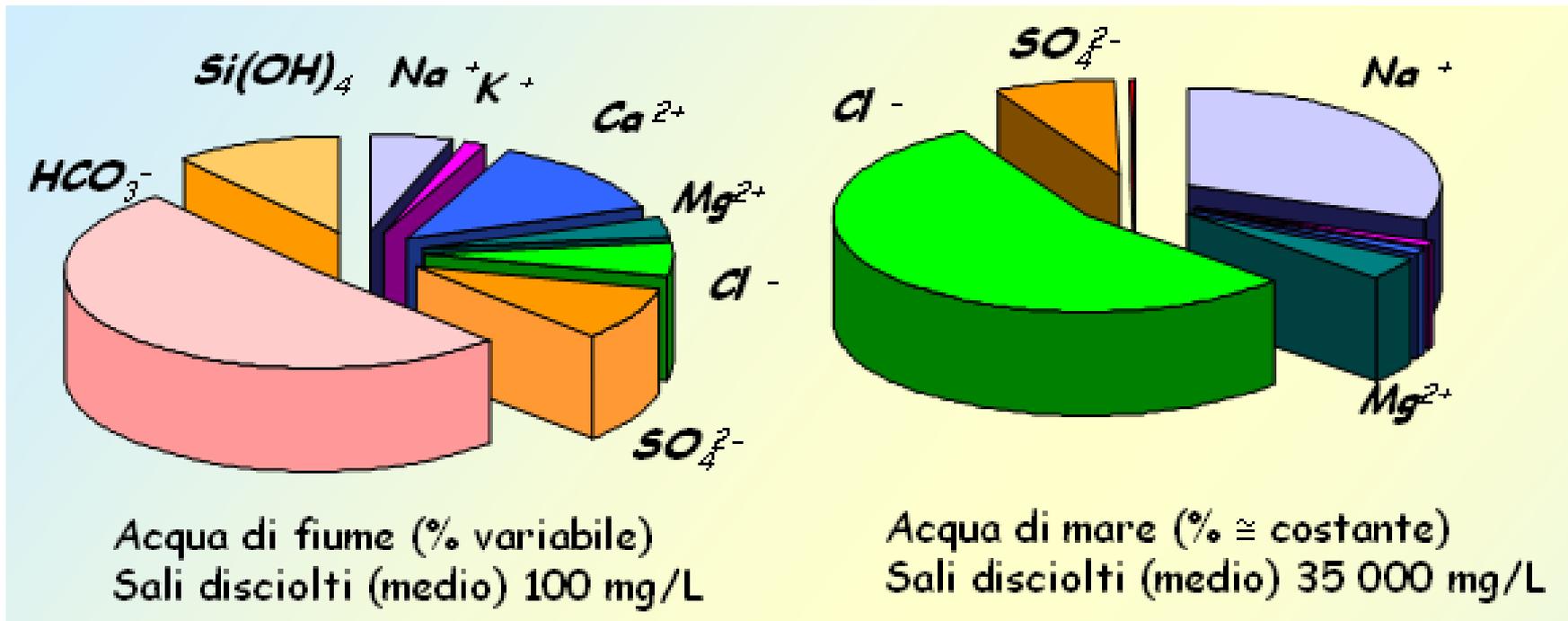
L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

Acidi minerali liberi (H_2SO_4 , HCl , ecc.) possono essere comunemente riscontrati nell'acqua di miniera. L'acidità minerale libera si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

Alcuni ioni metallici idratati possono contribuire all'acidità:



Specie chimiche comunemente presenti in acqua

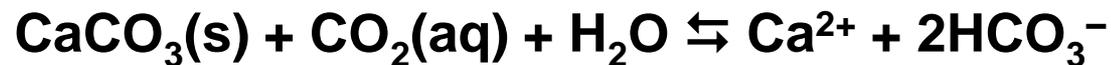


Calcio in acqua

- Il Ca^{2+} è generalmente il catione più concentrato in sistemi di acqua dolce.
- Elemento chiave in molti processi geochimici.
- Fonte primaria: minerali, quali gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrite (CaSO_4), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcite e aragonite (differenti forme minerali di CaCO_3).

Assieme al Mg, è responsabile della **durezza** dell'acqua:

L'acqua contenente alti livelli di CO_2 scioglie facilmente Ca nei carbonati:



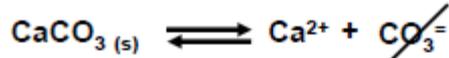
L'equilibrio tra CO_2 disciolto e i minerali di carbonato di calcio è importante nel determinare parecchi parametri chimici dell'acqua naturale come

alcalinità,

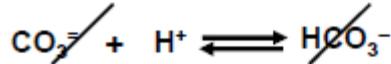
pH

concentrazione di calcio disciolto.

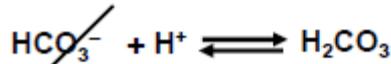
Calcolo della solubilità del carbonato di calcio al variare del pH



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-9}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-11}$$



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-7}$$



Solubilità normale: $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$

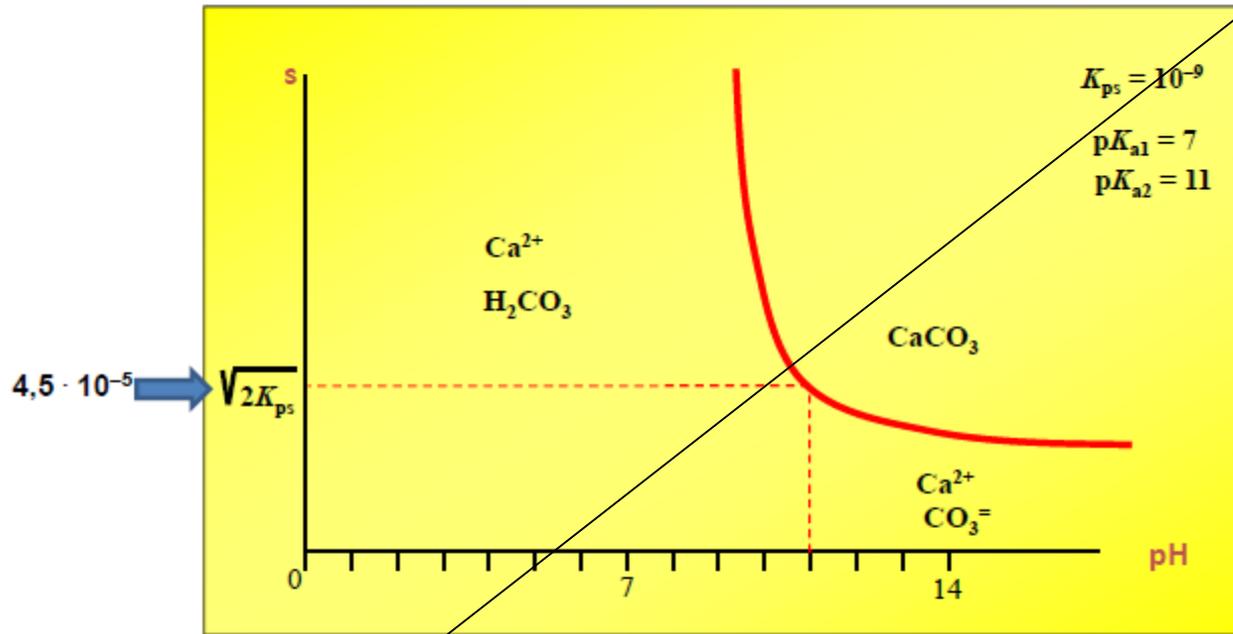
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} =$$

$$= \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \implies s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$



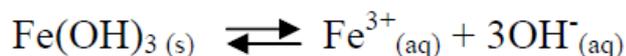
Solubilità del carbonato di calcio in funzione del pH

Se $[\text{H}^+] = K_{a2} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-18}} \right)} = \sqrt{2 K_{ps}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$

Per $pH = 5 \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + \frac{10^{-5}}{10^{-11}} + \frac{10^{-10}}{10^{-18}} \right)} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot (1 + 10^6 + 10^8)} = \sqrt{10^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-1}$

- Calcolare la solubilità molare del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in acqua a pH 7 ($K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-39}$)

La reazione di solubilizzazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (idrossido di ferro(III)) è:



L'espressione della K_{ps} sarà quindi: $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$

La concentrazione di ioni OH^- è fissata dal pH, quindi la solubilità molare di $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ è uguale alla concentrazione di ioni Fe^{3+} . Cioè: $[\text{Fe}^{3+}] = s$.

Se $\text{pH} = 7,0$ allora $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Poiché $K_{ps} = s \cdot [\text{OH}^-]^3$ allora $s = K_{ps} / [\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39} / (1,0 \cdot 10^{-7})^3 = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ M}$

Durezza

Identifica la caratteristica connessa alla ***limitata capacità dell'acqua a sciogliere saponi sodici e potassici quando siano presenti ioni bivalenti alcalino-terrosi*** (Ca^{2+} e Mg^{2+}) che determinano la precipitazione dei saponi stessi sotto forma dei corrispondenti sali di calcio e magnesio.

La durezza dell'acqua è una caratteristica comunemente notata soprattutto per i suoi effetti:

- si deposita un solido bianco ogni volta che l'acqua viene bollita
- minore efficacia dei detergenti
- minore solubilità di metalli tossici (dovuti alla maggiore alcalinità)
- azione tamponante rispetto ad inquinanti acidi

La durezza dell'acqua è data dalla quantità di cationi multivalenti in essa contenuti; in pratica ci si limita a Ca^{2+} e Mg^{2+} (il contributo residuo può essere attribuito agli ioni di Al, Fe e Zn)

Il valore viene espresso in mg/L come se fosse tutto carbonato di calcio (trasformare le moli anche di altri sali in peso di CaCO_3)

Durezza

Si distinguono diverse tipologie di durezza:

Durezza temporanea

E' il contenuto salino *attribuibile ai sali di calcio e magnesio sotto forma di bicarbonati*. Questi quando sottoposti a riscaldamento, all'ebollizione precipitano come carbonati a seguito della perdita dell'anidride carbonica (CO₂) presente nel campione.



Durezza totale

E' il contenuto in ioni calcio e magnesio espresso come carbonato di calcio (CaCO₃), che corrisponde alla *somma della durezza permanente e della durezza temporanea*. Questa viene determinata sull'acqua prima di essere sottoposta a trattamento termico.

La durezza temporanea viene pertanto valutata come differenza tra la durezza totale e la durezza permanente

Durezza permanente

E' il contenuto salino di un'acqua in *ioni calcio e magnesio* che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto *derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.*

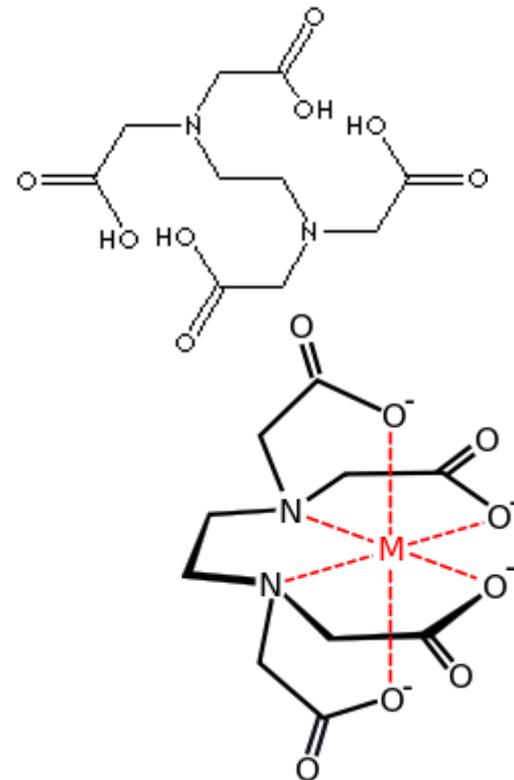
Durezza

Determinazione

La procedura analitica si basa sulla **titolazione complessometrica** degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione tamponato a pH 10, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in presenza di eriocromo T come indicatore. In tali condizioni il campione da titolare assume un colore rosso-violetto che al raggiungimento del punto equivalente (quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati complessati dell'EDTA) vira al blu.

Per evitare interferenze di altri metalli (anch'essi complessati), si fanno precipitare (o complessare) prima della titolazione mediante additivi (KCN, Na₂S, cloruro di idrossilammonio).

1 grado francese = 10 mg/L come CaCO₃



Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

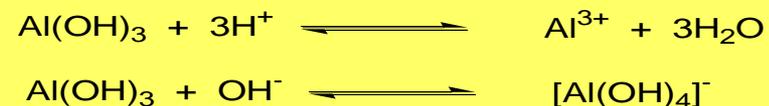
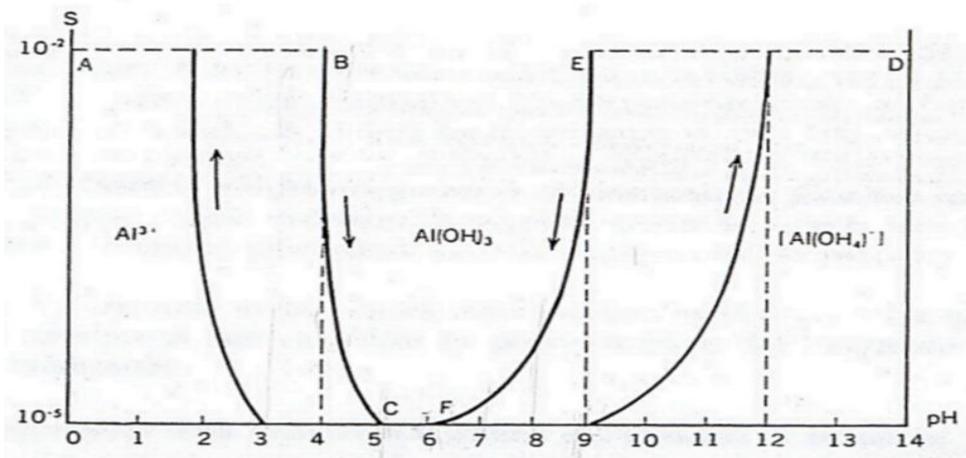
<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Alluminio	Minerali contenenti Al	A pH < 4.0 si trova come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; a $4.5 < \text{pH} < 6.5$ perde H^+ ; forma polimeri con ponti idrossidici; precipita come <i>gibbsite</i> ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); a pH < 10 è anfotero e forma $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; forma forti complessi con F^- ; precipita con ioni silicio e ortofosfato.
Cloruro, Cl	Minerali, inquinamento	Relativamente inerte in acqua; innocuo a basse conc.; a maggiori livelli è principale ione associato ad acidità eccessiva.
Fluoruro, F	Minerali, additivi dell'acqua	Forma HF, $\text{pK}_a = 3.13$, a basso pH; forma sali insolubili con Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; sostituisce spesso OH^- ; dannoso per ossa e denti sopra i 10 mg/L; previene degenerazione dei denti a ~ 1 mg/L.
Ferro	Minerali, acqua acida di miniera	Si trova come Fe^{2+} sol. in condizioni riducenti (acque sotterranee o fondo dei laghi); Fe(III) può essere presente come particolato o in complessi organici del Fe a normali valori di pH (bassa solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$); è un soluto indesiderabile in acqua per la formazione di depositi di $\text{Fe}(\text{OH})_3$; comunemente si trova a livelli di 10 mg/L in acqua sotterranee.
Magnesio	Minerali (es: dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Si trova come ione Mg^{2+} ; ha proprietà simili a Ca^{2+} , ad eccezione del raggio atomico, che è molto più piccolo, per cui lega l'acqua di idratazione con molta più forza; concentrazione comune ~ 10 mg/L.
Manganese	Minerali	Presente come MnO_2 in presenza di O_2 ; ridotto a Mn^{2+} sol. in acqua sotterranee o altre acque carenti di O_2 ; bassa tossicità,

Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Azoto	Minerali, decomposizione di materia organica azotata, inquinamento	Specie azotate sono tra le più importanti. Azoto inorganico presente come NO_3^- in presenza di O_2 , come NH_4^+ in assenza di O_2 ; NO_2^- , nitrito tossico è una forma intermedia. Nitrato è nutriente algale che può contribuire all'eutrofizzazione. NH_4^+ è un acido debole ($\text{pK}_a = 9.26$). NO_3^- è fortemente legato al suolo. Microrganismi catalizzano interconversione tra vari stati di ossidazione di N in acqua. Azoto organico è legato a vari composti organici inquinanti e biologici.
Potassio, K^+	Materia minerale, fertilizzanti, incendi foreste	Può essere lisciviato da minerali come il feldspato, KAlSi_3O_8 ; è un nutriente essenziale delle piante; usualmente si trova a livelli di alcuni mg/L, ai quali non è un inquinante.
Fosforo	Minerali, fertilizzanti, scarichi domestici (dai detersivi)	Si trova in acque naturali come anione di acido ortofosforico H_3PO_4 , $\text{pK}_{a1} = 2.17$, $\text{pK}_{a2} = 7.31$, $\text{pK}_{a3} = 12.36$; gli anioni H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} sono predominanti in acque con pH ordinario; può essere presente P organico; è nutriente algale che spesso contribuisce ad eutrofizzazione.
Silicio	Minerali (es: sodio feldspato albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), inquinanti	Presente in acqua a livelli normali di 1-30 mg/L; si trova come SiO_2 colloidale, specie polinucleari, come $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, o acido silicico, H_4SiO_4 , $\text{pK}_a = 9.46$
Zolfo	Minerali, inquinanti, acque acide di miniera, piogge acide	Lo ione solfato, SO_4^{2-} , prevale sotto condizioni aerobiche; l' H_2S è prodotto in acque anaerobiche ed è tossico, mentre SO_4^{2-} è innocuo a livelli moderati.
Sodio, Na^+	Minerali, inquinamento	Ci sono poche reazioni in cui Na^+ è precipitato o assorbito; non c'è danno diretto ai livelli più bassi, ma a livelli più alti è associato all'inquinamento delle acque salate, che uccide le piante; i livelli normali sono di alcuni mg/L.

Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche

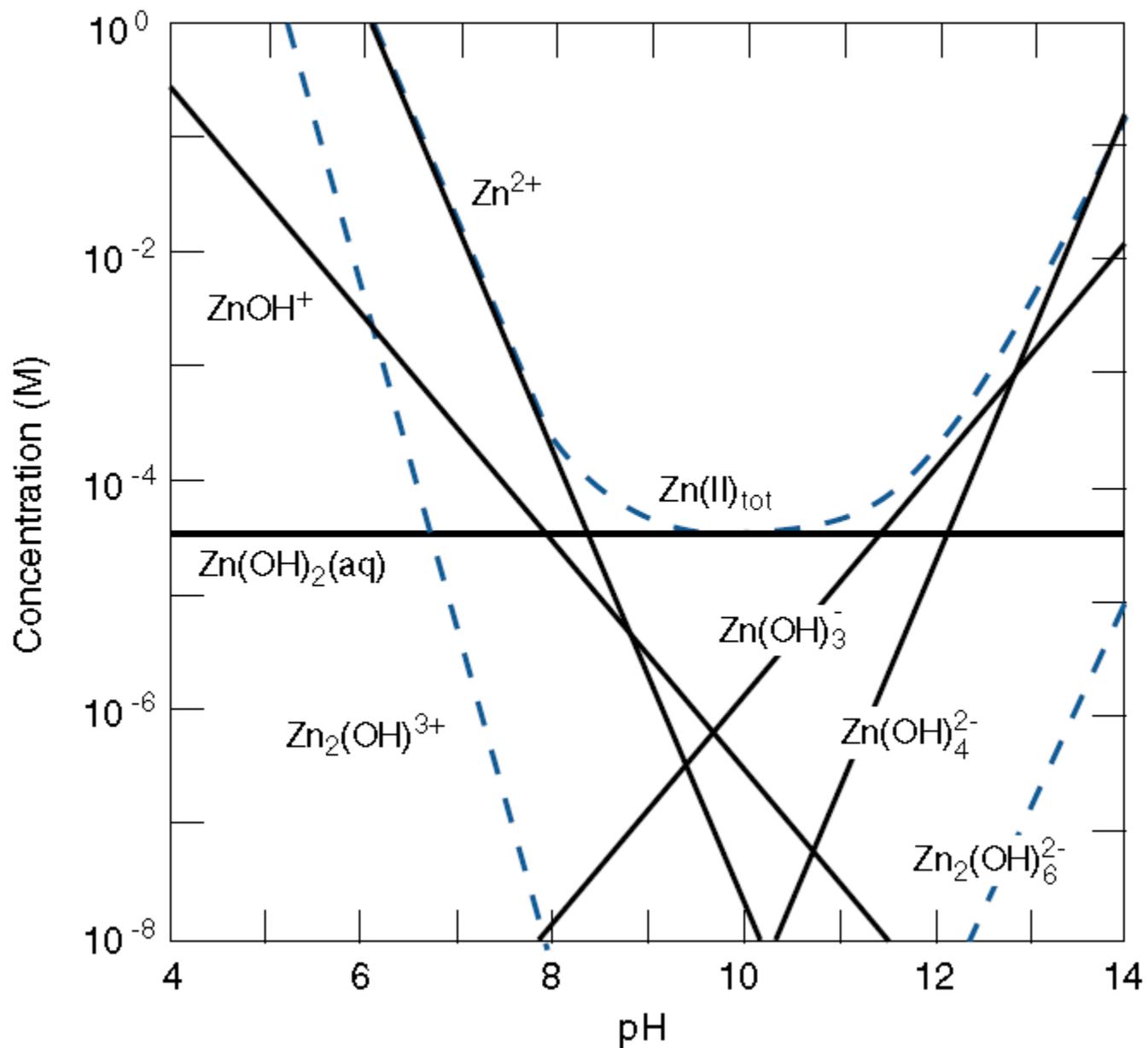
L'alluminio è anfotero in quanto il suo idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ si scioglie sia in ambiente acido che basico (quindi si comporta sia da base che da acido).



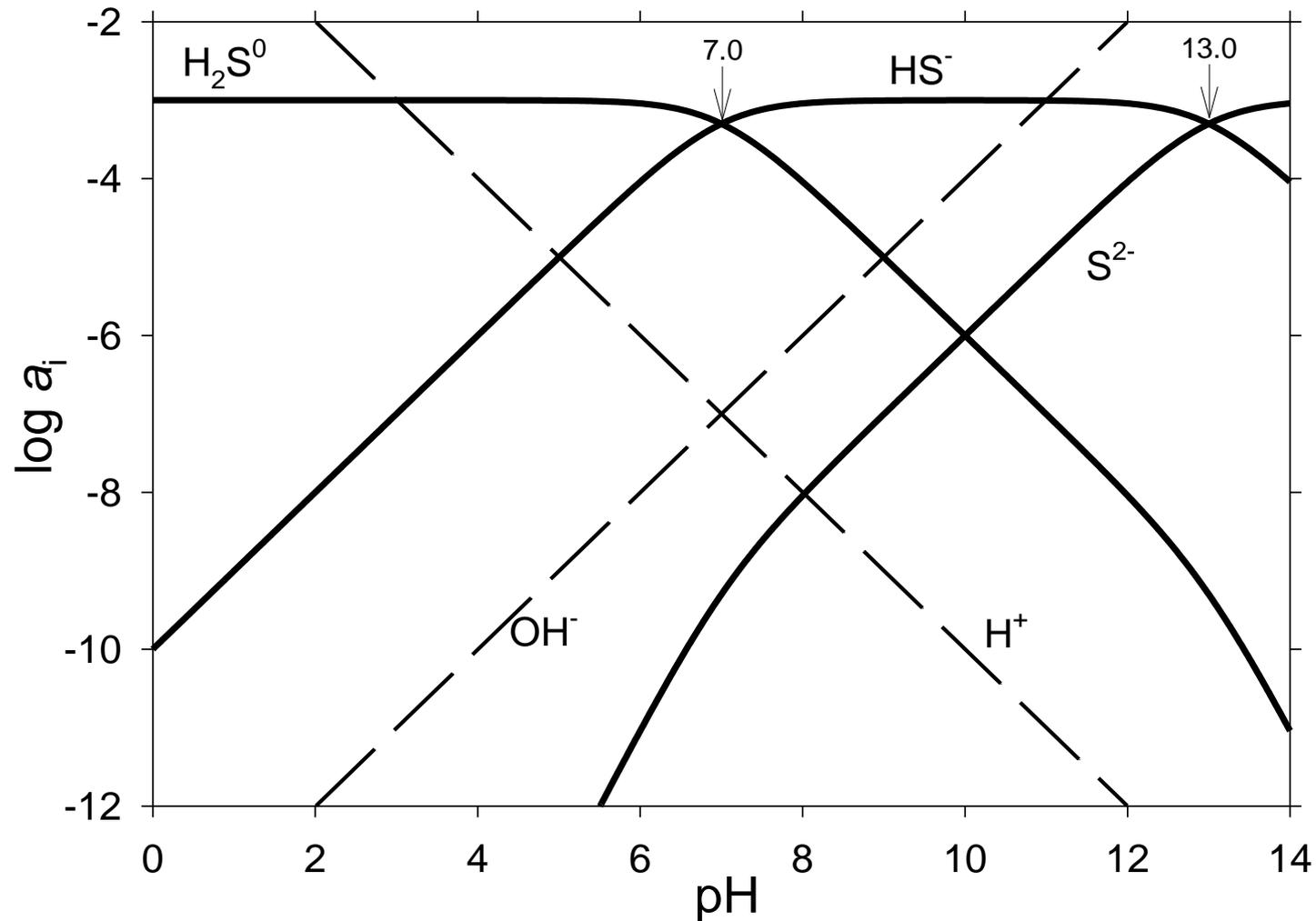
Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH (valori approssimati)

In teoria le curve di precipitazione e dissoluzione dovrebbero coincidere. In pratica questo non succede in quanto gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso dal pH di precipitazione. Lo sfasamento delle due curve (e quindi i pH reali di precipitazione e dissoluzione) dipende quindi dal grado di invecchiamento dell'idrossido.

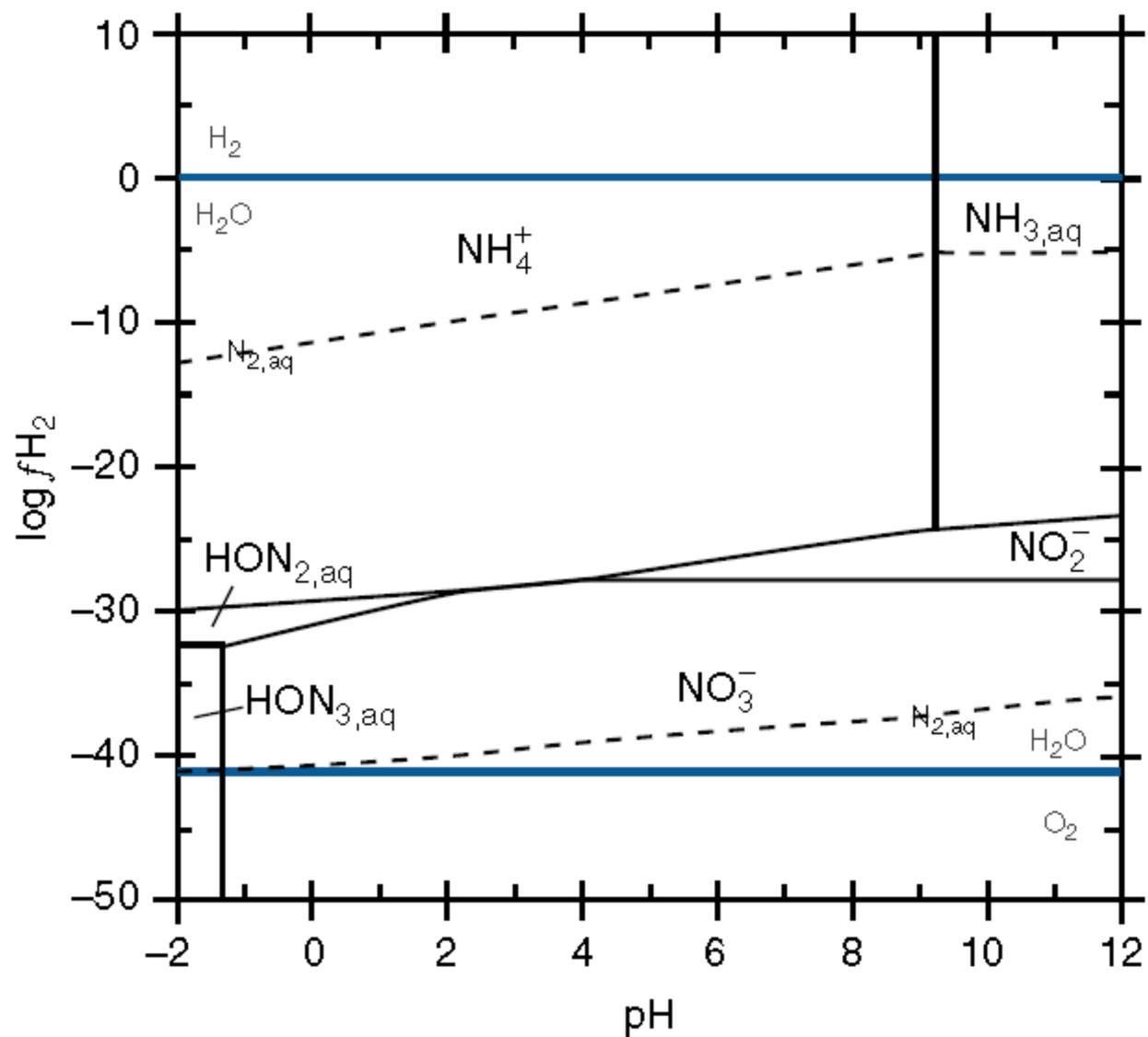
Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche



Bjerrum plot showing the activities of reduced sulfur species as a function of pH for a value of total reduced sulfur of 10^{-3} mol L $^{-1}$.



Influenza del pH e del potenziale redox sullo stato di ossidazione



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 clorurati, 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 elevata **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 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 e catalizzare la loro decomposizione.

Cadmio

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



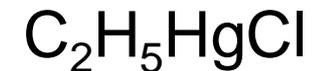
Piombo

In inverno le concentrazioni aumentano (!)

Mercurio

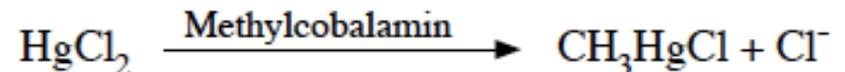
Hg(I),
Hg(II)

composti organici del mercurio



Lago Saint Clair (Ca/US)

[http://cronus.uwindsor.ca/units/sta-teofthestraight/softs.nsf/54ef3e94e5fe816e85256d6e0063d208/4506079a8efac1ca852573a3005000fa/\\$FILE/hg-le-walleye.pdf](http://cronus.uwindsor.ca/units/sta-teofthestraight/softs.nsf/54ef3e94e5fe816e85256d6e0063d208/4506079a8efac1ca852573a3005000fa/$FILE/hg-le-walleye.pdf)



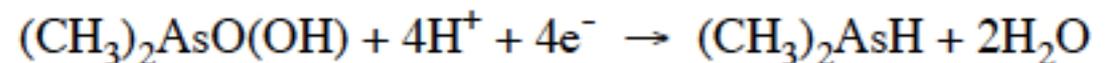
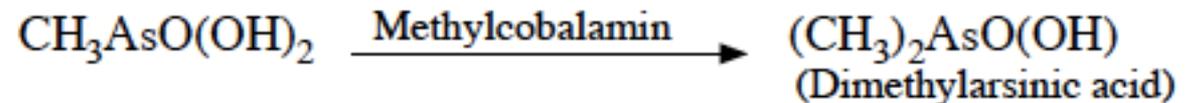
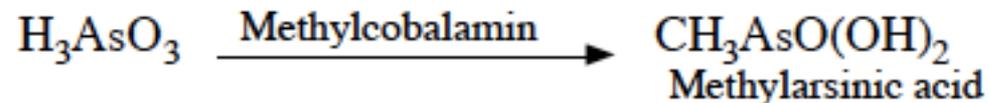
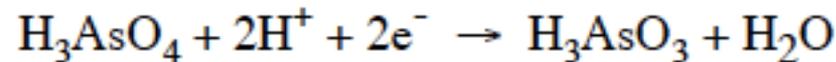
Metalloidi

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

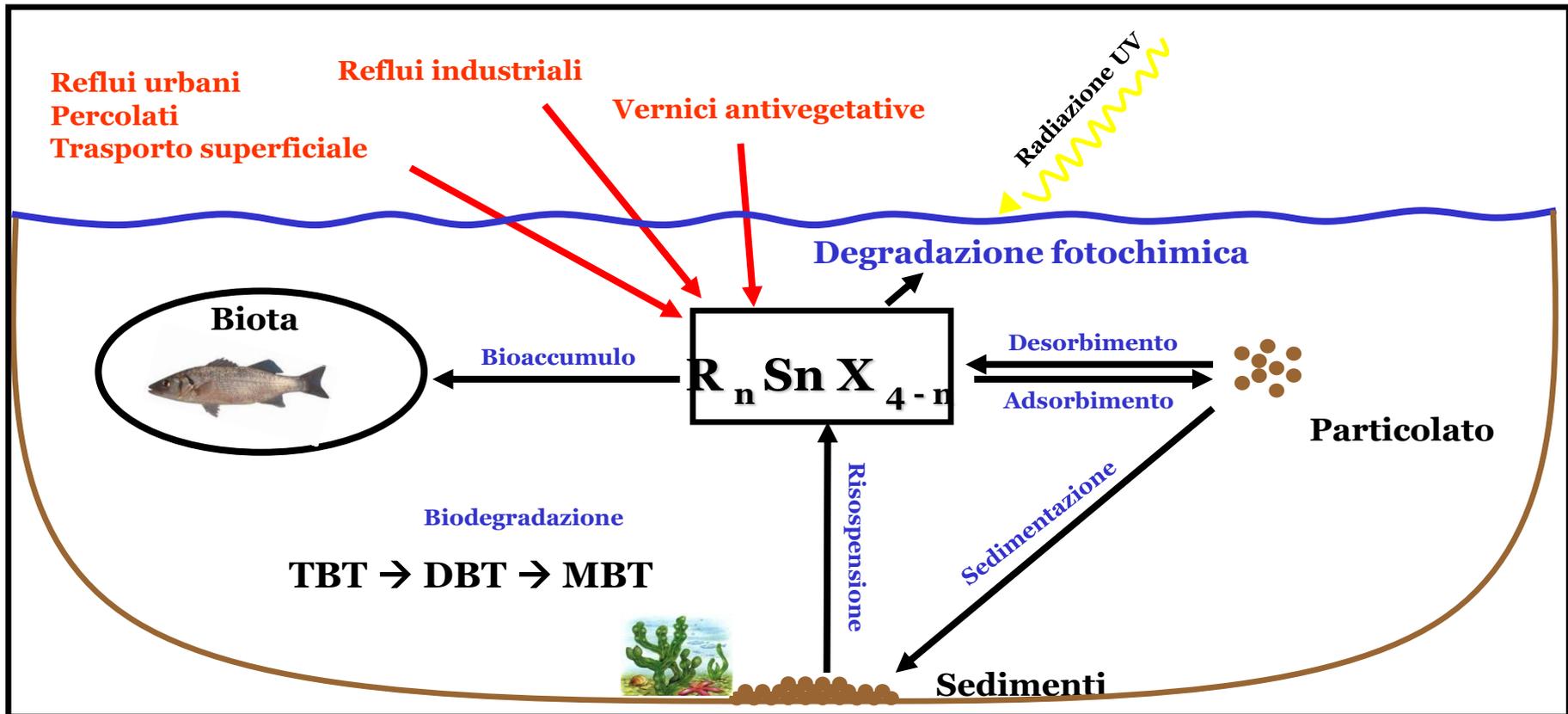
X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻



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

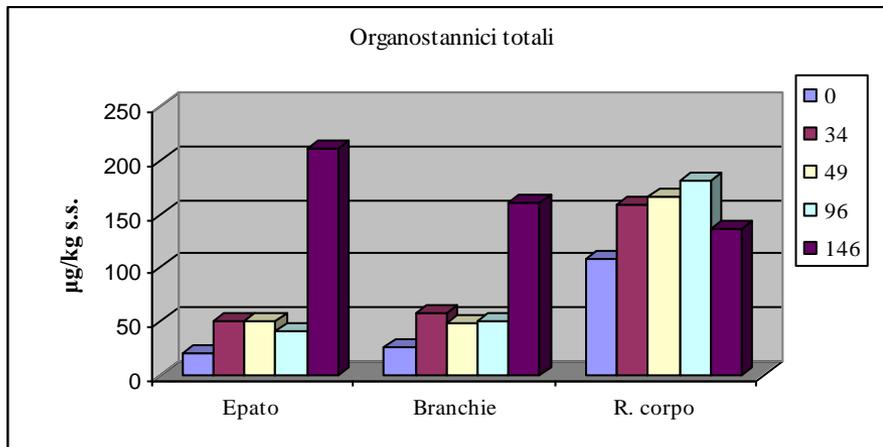
- D.M. 367/2003: TBT e DBT vengono identificati come sostanze prioritarie pericolose.
- Limiti per il raggiungimento standard di qualità per la matrice acquosa e per i sedimenti delle acque marino-costiere, lagunari e degli stagni costieri:

	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

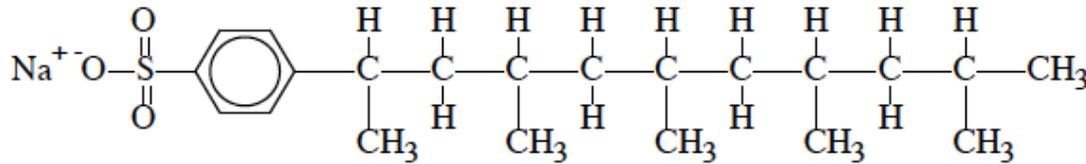
Impianti di
Trattamento:

Acque trattate
+
Fanghi

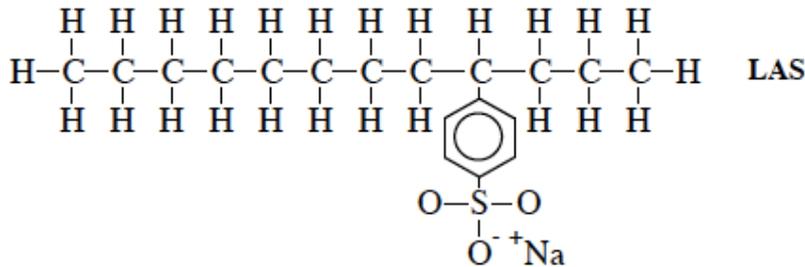
Saponi e detergenti



Stearato di sodio
(non va bene per
acque dure)



Alchil Benzen
Solfonato (poco
biodegradabile)

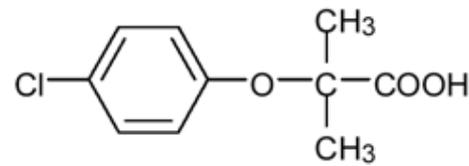


Alchil solfonato
lineare

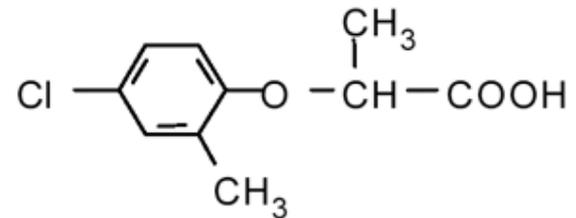
Pesticidi

Erbicidi

Altri prodotti clorurati (PCDXs, PCB, Alometani)

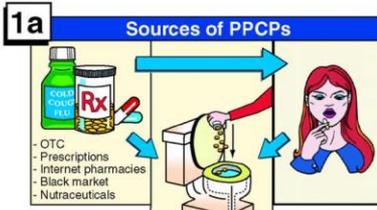


(a)



(b)

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

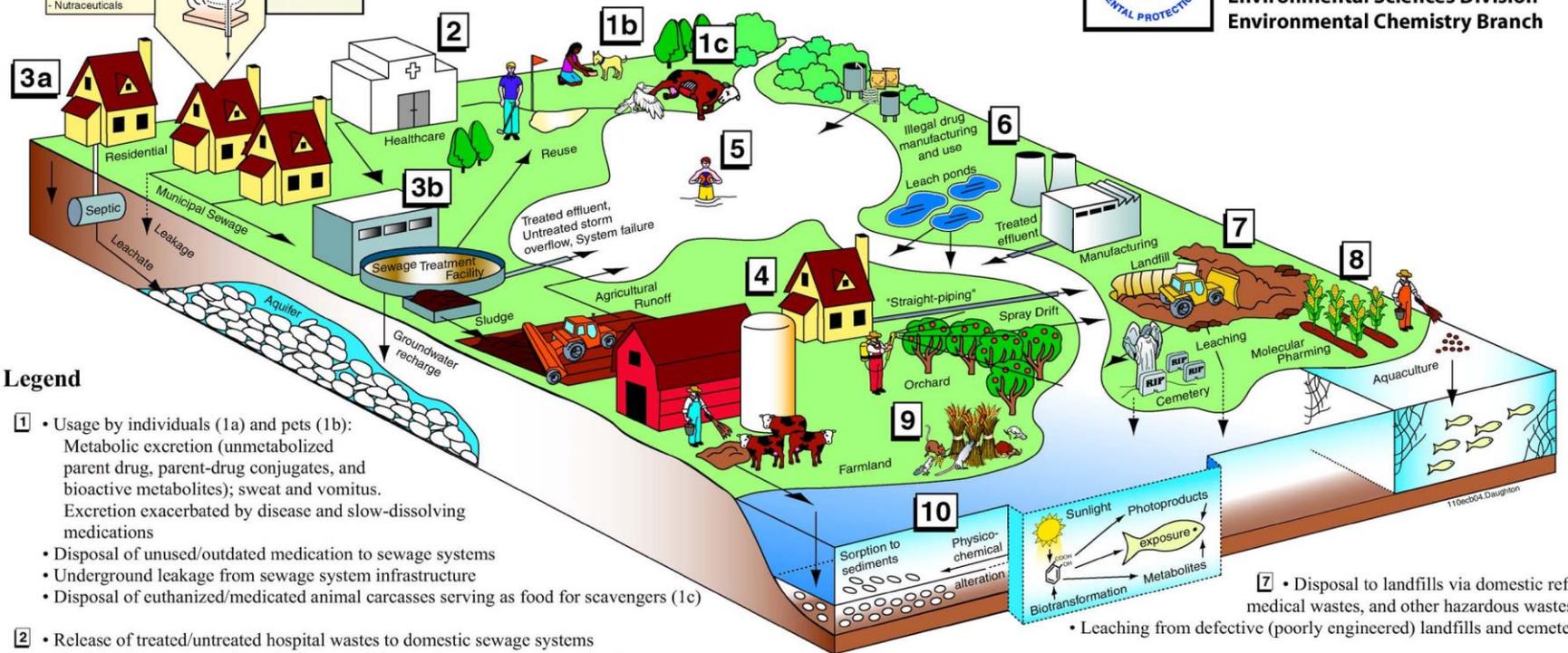


Origins and Fate of PPCPs[†] in the Environment

[†]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

- 1 • 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
- 2 • Disposal of unused/outdated medication to sewage systems
- 3 • Underground leakage from sewage system infrastructure
- 4 • Disposal of euthanized/medicated animal carcasses serving as food for scavengers (1c)
- 2 • 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
- 3 • Release to private septic/leach fields
- 3 • Treated effluent from domestic sewage treatment plants discharged to surface waters or re-injected into aquifers (recharge)
- 3 • Overflow of untreated sewage from storm events and system failures directly to surface waters
- 4 • Transfer of sewage solids ("biosolids") to land (e.g., soil amendment/fertilization)
- 4 • "Straight-piping" from homes (untreated sewage discharged directly to surface waters)
- 4 • Release from agriculture: spray drift from tree crops (e.g., antibiotics)
- 4 • Dung from medicated domestic animals (e.g., feed) - CAFOs (confined animal feeding operations)
- 5 • Direct release to open waters via washing/bathing/swimming
- 6 • Discharge of regulated/controlled industrial manufacturing waste streams
- 6 • Disposal/release from clandestine drug labs and illicit drug usage
- 7 • Disposal to landfills via domestic refuse, medical wastes, and other hazardous wastes
- 7 • Leaching from defective (poorly engineered) landfills and cemeteries
- 8 • Release to open waters from aquaculture (medicated feed and resulting excreta)
- 8 • Future potential for release from molecular pharming (production of therapeutics in crops)
- 9 • 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
- 10 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

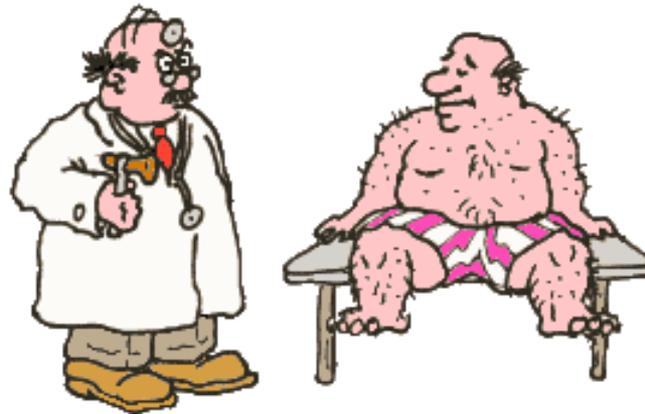
- Exposure at therapeutic doses is NOT the concern.
- Exposure to non-target organisms could be significant.
- Continual input to waters via treated sewage imparts PPCPs with "pseudo-persistence" even if they have short half-lives.
- Aquatic organisms can suffer continual exposure.
- Potential exists 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.



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.

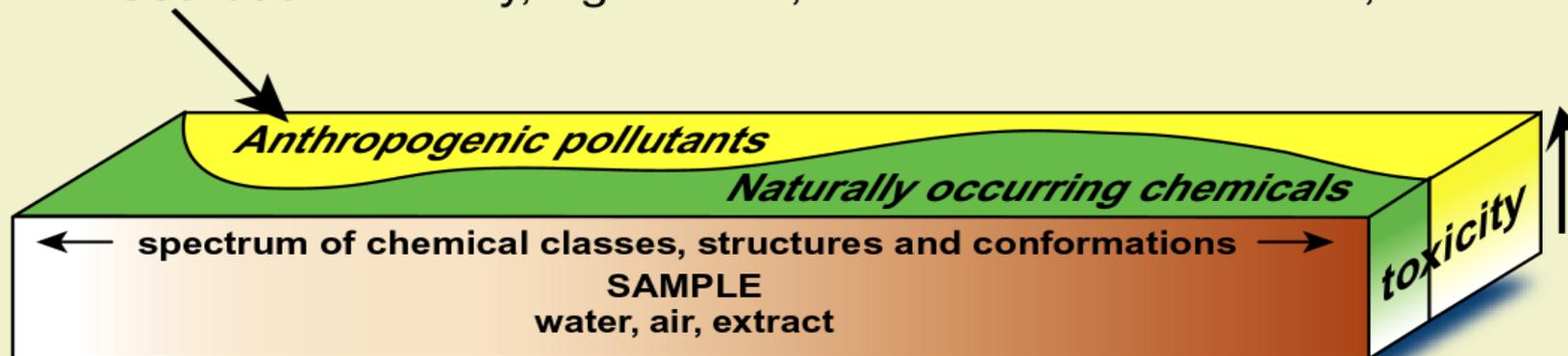
How many distinct organic chemical entities could hypothetically be synthesized and added to a seemingly limitless, ever-expanding chemical universe?

- 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

Sources: Industry, Agriculture, Household Maintenance, PPCPs



274odc02-figure 1

For more discussion, see:

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

