



scienza attiva[®]

**EDIZIONE 2015/2016
AGRICOLTURA, ALIMENTAZIONE E SOSTENIBILITA'**

La risorsa acqua: contaminazione, problemi e prospettive

Valter Maurino

Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica
Analitica



Documento di livello: B

Un progetto di


agorà scienza
centro interuniversitario



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO


scienza attiva[®]



La risorsa acqua: Contaminazione, Problemi e Prospettive

- ***"Water, water, everywhere, nor any drop to drink"***
 - "Acqua, acqua da tutte le parti; e non una goccia da bere"
 - Da: "La ballata del vecchio marinaio" di S.T. Coleridge, 1798

La Terra è il "pianeta blu". Il 70% della sua superficie è coperto da acqua. La presenza di acqua è pervasiva: si ritrova in tutti i comparti ambientali in almeno uno dei tre stati fisici. Il componente principale della biomassa è l'acqua. Tuttavia per gli esseri viventi sulle terre emerse e per l'uomo solo una piccolissima parte dell'acqua terrestre è disponibile, e a causa delle attività umane la disponibilità sta diminuendo...



L'Acqua e le prime Civiltà

- La disponibilità di *acqua dolce* è estremamente importante per la società umana, in particolare per la produzione agricola di cibo. Le prime civiltà di sono sviluppate intorno al 3000 a.c. nelle valli di quattro grandi fiumi
 - Civiltà Egizia (Nilo)
 - Sumeri (Tigri-Eufrate)
 - Civiltà Cinese (fiume Giallo)
 - Civiltà della valle dell'Indo o Civiltà di Harappa



Cronologia dell'utilizzo dell'acqua da parte dell'uomo

- ❑ 12000 anni fa: cacciatori-raccoglitori ritornano continuamente nelle valli fertili dei fiumi
- ❑ 7000 anni fa: indisponibilità di acqua piovana ha indotto l'uomo ad inventare l'irrigazione
- ❑ 1100 anni fa: collasso della civiltà Maya a causa di cambiamenti climatici che hanno portato a lunghi periodi di siccità
- ❑ Metà 1800: contaminazioni fecali delle acque superficiali causarono problemi di salute pubblica (tifo, colera) in alcune delle maggiori città nord-americane
- ❑ 1858: "Anno della Grande Puzza" in Londra, a causa degli scarichi fognari nel Tamigi
- ❑ Fine 1800 inizio 1900: si diffonde l'utilizzo delle dighe come sistema di gestione e immagazzinamento dell'acqua
- ❑ 1900: La rivoluzione agricola aumenta la dipendenza dell'uomo dall'irrigazione
- ❑ Post Seconda Guerra Mondiale: Peggioramento della qualità dell'acqua ed inquinamento diffuso a causa di contaminazioni chimiche e biologiche da parte delle attività agricole e industriali

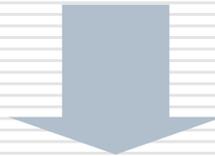


Incremento Popolazione Mondiale

Miglioramento della Qualità della vita

Aumento Consumi (ca 2000 Litri/giorno pro capite):

- Civile (12%)
- Agricoltura (50%)
- Industria (28%)
- Usi Energetici (10%)



La pressione antropica provoca due effetti sul sistema delle acque dolci naturali:

Effetto Quantitativo: Deplezione e Scarsità Risorse (vedi acqua dolce effettivamente disponibile e appropriazione da parte dell'uomo dei flussi superficiali di acque dolci nelle diapositive successive)

Effetto Qualitativo: Gli utilizzi antropici in genere portano a prelevare nell'ambiente acqua di buona qualità e restituire all'ambiente **Acque di Scarico** (tossicità, eutrofizzazione), pensate a uno dei vostri primi gesti mattutini: aprire il rubinetto dell'acqua potabile e immettere in fogna una quantità equivalente contaminata da detersivi. Inoltre si ha contaminazione delle acque meteoriche dovuta a dilavamento suoli contaminati e inquinamento atmosferico. Da ciò deriva un **inquinamento diffuso** dovuto ad attività antropiche (presenza nelle acque di metalli, nutrienti, fertilizzanti, acidificazione da deposizioni atmosferiche (piogge acide), composti organici persistenti (pesticidi))

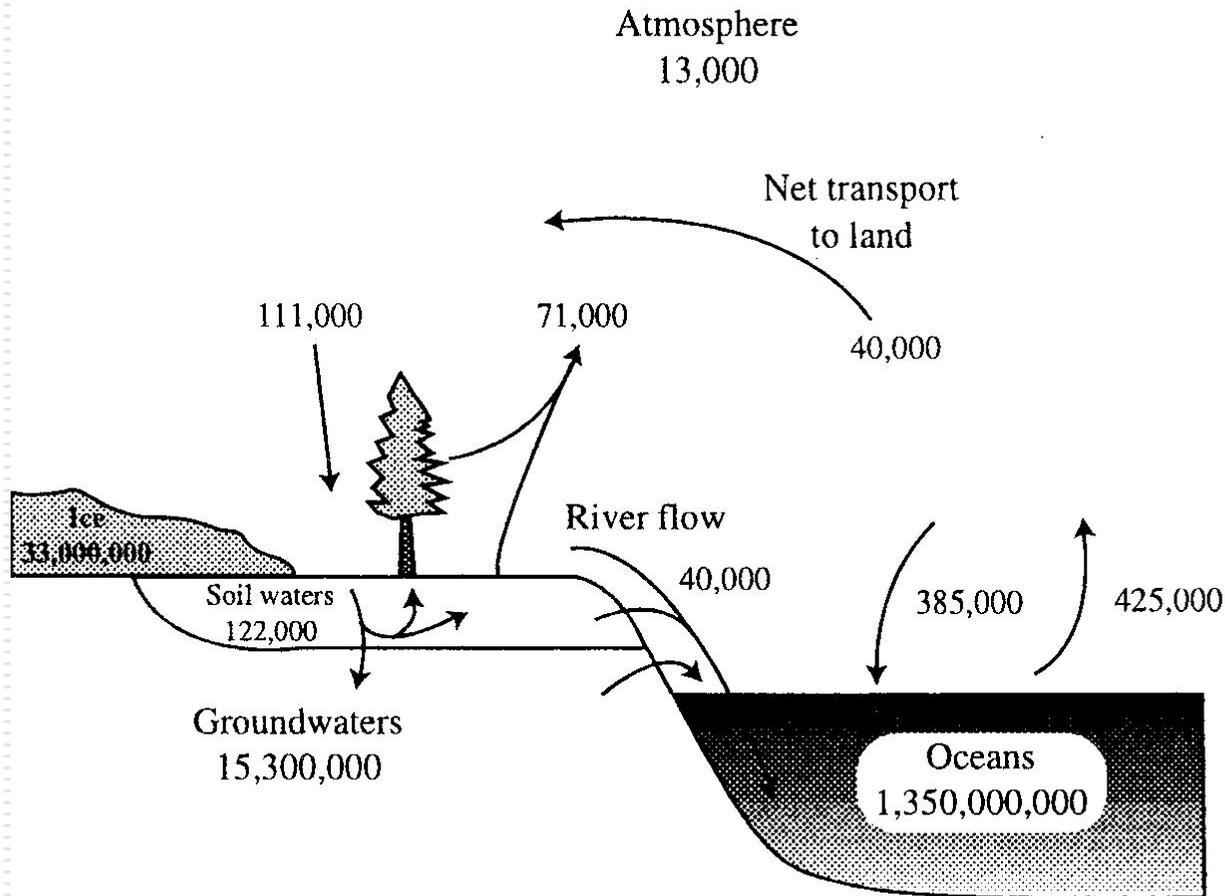


Proprietà dell'acqua

<i>Proprietà dell'acqua</i>	<i>Effetto e significato</i>
<i>Solvente eccellente (sostanze polari e ioniche)</i>	Trasporto di nutrienti e scarti, rendendo possibili i processi biologici in un mezzo acquoso
<i>Elevata costante dielettrica</i>	Elevata solubilità di sostanze saline
<i>Trasparente a radiazione visibile e vicino UV</i>	Possibilità di fotosintesi entro ecosistemi acquatici
<i>Massima densità a 4°C</i>	Ghiaccio galleggia, evitando ulteriore raffreddamento. Circolazione verticale limitata in corpi d'acqua stratificati
<i>Calore di evaporazione elevato</i>	Trasferimento di calore latente e di acqua fra atmosfera e acque/terre
<i>Calore latente di fusione elevato</i>	Stabilizzazione delle temperature
<i>Capacità termica elevata</i>	Stabilizzazione delle temperature



Il ciclo idrologico globale



La circolazione dell'acqua o ciclo idrologico è il più grande movimento di una sostanza chimica alla superficie della terra. Il motore del ciclo idrologico è l'energia solare

Pools:

Un grosso secchio: Acque salate

Tazzina da caffè: Calotte polari

Cucchiaino da caffè: Acque dolci

Attenzione: essendo un ciclo sono importanti non solo i pools o serbatoi ma anche i flussi tra questi pools (evaporazione, piogge, flusso dei fiumi)

Serbatoi (pools) in Km^3 (10^{12} litri). **Flussi** indicati dalle frecce in Km^3/anno

Il ciclo idrologico globale





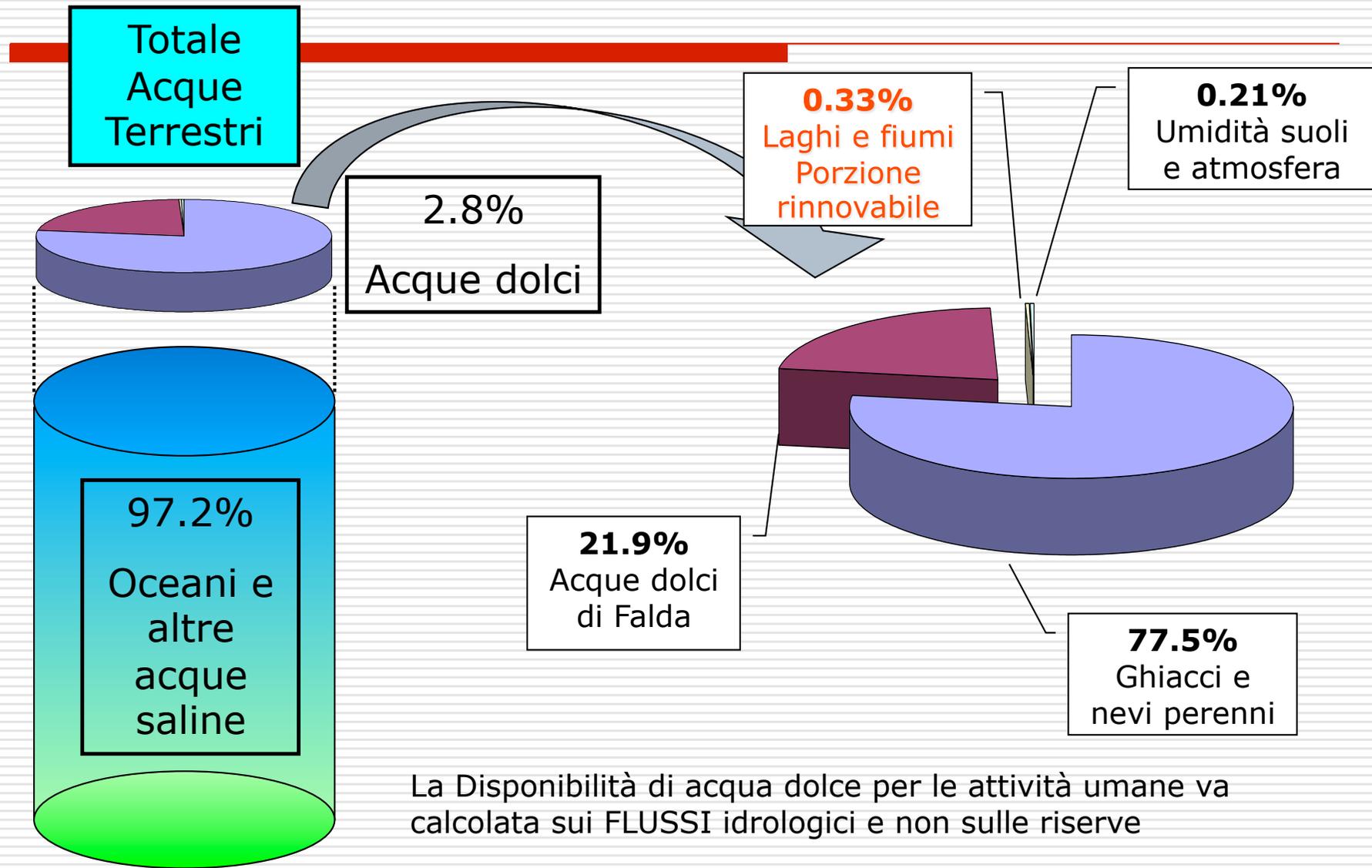
Pools del sistema idrologico terrestre

<i>Serbatoio</i>	<i>Volume (Km³)</i>	<i>Volume %</i>	<i>Tipologia</i>
<i>Oceani</i>	1320000000	97,21	Saline
<i>Criosfera (ghiacci perenni)</i>	29200000	2,15	Dolci
<i>Acque di falda</i>	8250000	0,60	Dolci
<i>Laghi (acque dolci)</i>	125000	0,00921	Dolci
<i>Laghi salini e mari chiusi</i>	105000	0,00773	Saline
<i>Umidità del suolo (zona vadosa)</i>	65000	0,00479	Dolci
<i>Atmosfera</i>	13000	0,00096	Dolci
<i>Fiumi</i>	1250	0,00009	Dolci
<i>Totale</i>	1357759250		

Vi sono alcune discrepanze rispetto al grafico precedente a causa di incertezze nelle stime. La maggiore incertezza è sulle acque di falda (da 4200000 a 15300000 Km³). Si stima che la quantità di acqua nella biomassa sia di 50000 Km³ (0.0004% del totale).



Pools del sistema idrologico terrestre





Pools del sistema idrologico terrestre

Il pool più grande sono gli oceani (97%, profondità media 3500 m, *acque salate*), seguono i ghiacci delle calotte polari e dei ghiacciai continentali, quindi le acque di falda. Le acque di falda sono per lo più indisponibili alla biosfera (eccetto che alle attività umane) e si tratta di acque fossili (5000-10000 anni tempo medio di residenza, **NON RINNOVABILI**).

Le acque dolci sono il 2.5 % del totale, ma i ghiacci e l'acqua atmosferica sono indisponibili. Dello 0.6% rimanente, buona parte sono acque di falda situate a più di 800 metri al di sotto della superficie e di conseguenza per lo più indisponibili anche per le attività umane. < 1% delle acque dolci del pianeta (circa lo 0.007% di tutte le acque terrestri) è accessibile all'uomo (laghi, fiumi e falde poco profonde) a costi ragionevoli. Solo queste acque sono regolarmente rinnovate da pioggia e neve e disponibili in modo sostenibile.

L'atmosfera è il pool più piccolo (13 000 Km³, 3 mm di precipitazioni) ma ospita i flussi più alti (input/output di 425 000 Km³/anno), tempi medi di residenza di 10-12 giorni).



Flussi Idrologici

<i>Quantità in mm per anno</i>	<i>Oceani</i>	<i>Terre emerse</i>
■ <i>Area (km²)</i>	361300000	148800000
<i>Precipitazioni</i>	1270	800
<i>Evapotraspirazione</i>	1399	488
<i>Deflusso (Runoff) a oceani</i>		
<i>Da fiumi</i>	–	304
<i>Da acque di falda</i>	–	8
<i>totale</i>	–	312

I dati sono in mm/anno di acqua

Bilancio idrologico degli oceani			
<i>Flusso (Km³/anno)</i>	<i>Output</i>	<i>Input</i>	<i>Da/verso</i>
<i>Evaporazione</i>	425000		Atmosfera
<i>Precipitazione</i>		385000	Atmosfera
<i>Deflusso da fiumi</i>		38000	Terre emerse
<i>Deflusso da acque di falda</i>		1000	Terre emerse

Notare che attraverso l'atmosfera vi è un trasporto netto (implicito) di circa 40000 km³/anno da oceani verso la terra che ritorna come deflusso (runoff) da fiumi e da acque di falda. Dalla velocità di evaporazione (unico output) si ricava un tempo medio di residenza dell'acqua negli oceani di 3100 anni.



Flussi idrologici: Oceani

I valori medi globali oscurano elevate differenze regionali nel ciclo idrologico.

Evaporazione da oceani non uniforme (da 4 mm/giorno ai tropici a < 1 mm/giorno ai poli). Sebbene le maggiori precipitazioni si abbiano ai tropici, in questa regione si ha comunque un eccesso di evaporazione che dà un flusso regionale netto di vapor d'acqua verso atmosfera. Ciò rende conto dell'alta salinità degli oceani tropicali. Il movimento di *vapor d'acqua* da tropici a poli attraverso l'atmosfera porta calore latente ai poli (importanza per il sistema climatico terrestre).

Sulle terre emerse i flussi di acqua verso l'atmosfera sono controllati non solo dall'evaporazione da suolo e corpi d'acqua, ma anche da traspirazione piante (50-60% dei flussi in uscita). La traspirazione è legata alla fissazione della CO_2 (La Water Use Efficiency delle piante, definita come (*millimoli di CO_2 fissata*)/(moli di acqua persa per traspirazione da apparato stomatale) varia da 0.86 a 1.50, *ovvero circa 2.5 g di CO_2 fissata per Kg di acqua traspirata*). Si parla quindi di flusso di **Evapotraspirazione**.



Flussi Idrologici: terre emerse

Le stime del flusso da fiumi vanno da 33500 a 47000 km³/anno, stime recenti indicano 39000 come valore più attendibile. La distribuzione di questo flusso è asimmetrica: **i 50 fiumi più grandi trasportano il 43% del flusso totale**. Stime del trasporto globale di carbonio organico, nutrienti e altri composti inorganici e sedimenti sospesi possono essere basate sui dati di questi grandi fiumi. Vi sono forti differenze regionali nel deflusso ai mari (32 cm/anno da nord America, 4 cm/anno da Australia).

77% della portata dei fiumi nell'emisfero Nord arriva da fiumi regolati da dighe e altre strutture antropiche, che influenzano trasporto sedimenti. *Globalmente il 10% del volume dei fiumi è utilizzato dall'uomo ed una porzione significativa è convertita in vapore in seguito ad usi agricoli.* Non sono conteggiati gli utilizzi che non comportano prelievo (es dighe). Si vedano le diapositive sull'appropriazione antropica dei flussi idrologici

Il bilancio relativo fra precipitazioni ed evapotraspirazione varia molto a livello regionale (foreste tropicali: 50% precipitazioni si raccoglie nei fiumi. Deserti: precipitazioni ed evapotraspirazione sono uguali, no fiumi).

Meno del 10% delle precipitazioni sulle terre emerse filtra e ricarica le acque di falda (risorsa non rinnovabile).



Flussi Idrologici

Bilancio idrologico delle terre emerse			
<i>Flusso (Km³)</i>	<i>Output</i>	<i>Input</i>	<i>Da/ verso</i>
<i>Evapotraspirazione</i>	70000		Atmosfera
<i>Precipitazione</i>		110000	Atmosfera
<i>Deflusso da fiumi</i>	39000		Oceani
<i>Deflusso da acque di falda</i>	1000		Oceani

Bilancio idrologico dell'atmosfera			
<i>Flusso (Km³/anno)</i>	<i>Output</i>	<i>Input</i>	<i>Da/ verso</i>
<i>Evapotraspirazione da terre emerse</i>		70000	Terre emerse
<i>Precipitazione su terre emerse</i>	110000		Terre emerse
<i>Evaporazione da Oceani</i>		425000	Oceani
<i>Precipitazione su Oceani</i>	385000		

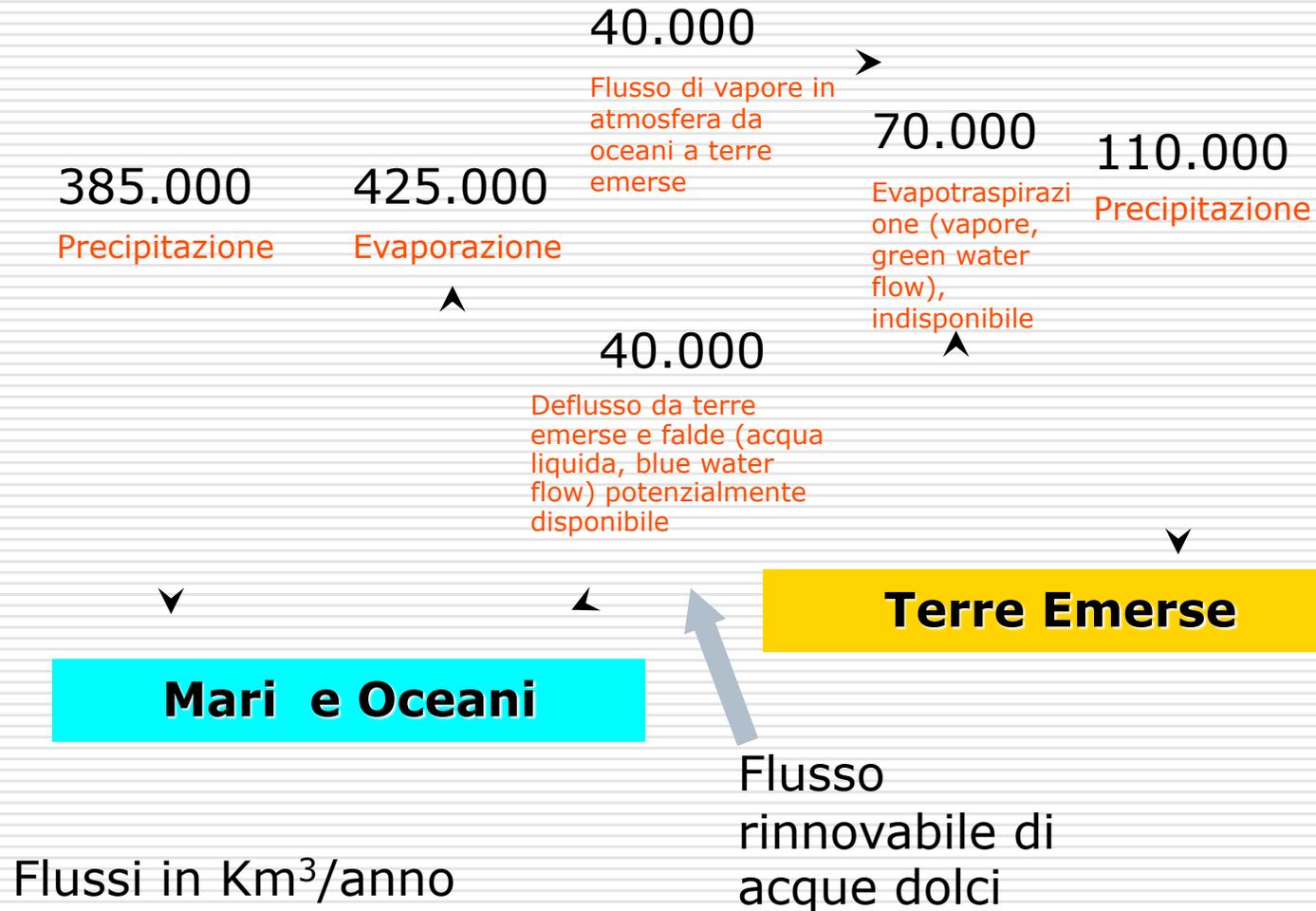


Il ciclo idrologico globale: riassunto

- 1) I flussi di evaporazione e precipitazione del ciclo idrologico trasferiscono acqua e calore sulla superficie terrestre (calore da tropici a poli)
- 2) La quantità delle precipitazioni è uno dei fattori primari controllanti la produzione fotosintetica primaria netta sulle terre emerse (La Water Use Efficiency delle piante, definita come $(\text{millimoli di CO}_2 \text{ fissata})/(\text{moli di acqua persa per traspirazione da apparato stomatale})$ varia da 0.86 a 1.50). Notare per questi motivi l'accoppiamento fra ciclo idrologico e ciclo del carbonio. *In particolare quindi produzione di cibo mediante agricoltura significa anche perturbazione del ciclo idrologico ed appropriazione di flussi idrologici.*
- 3) Variazioni del ciclo idrologico attraverso le ere geologiche è associato a variazioni della temperatura media globale (più lento nei periodi glaciali, più veloce con il global warming a causa della maggiore energia contenuta nell'atmosfera)
- 4) I flussi di acqua sulla superficie terrestre influenzano il “weathering” (erosione) delle rocce e altri fenomeni biogeochimici.
- 5) L'appropriazione antropica dei flussi idrologici sulle terre emerse, come pure del suolo, (diapositive successive) sta perturbando in modo significativo i flussi ed il pool di acque dolci sia dal punto di vista quantitativo (portate e volumetria) che qualitativo (composizione, inquinamento)



Flussi idrologici, Diagramma Semplificato



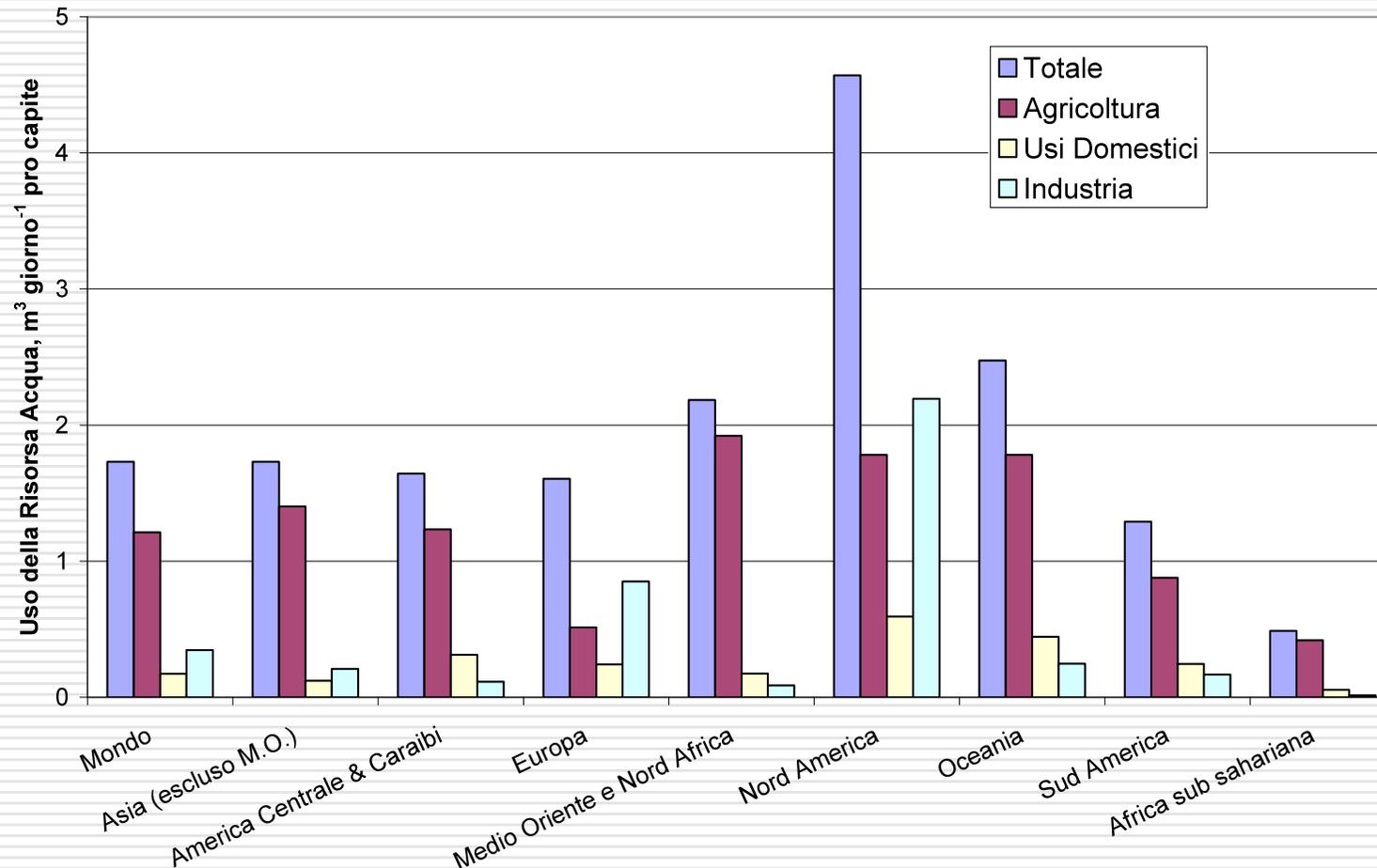


Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Utilizzi pro capite, stime

- Utilizzi di acqua pro capite / giorno
 - Necessità di base per il sostegno alle funzioni vitali dell'organismo (bere): 2-3 litri
 - Utilizzi domestici: 100-200 litri
 - Utilizzi industriali (non utilizzati direttamente dall'individuo, ma attraverso il sistema produttivo industriale): 300-400 litri
 - Utilizzi per la produzione di cibo (per lo più usi agricoli per irrigazione, si stima 0.5 m³/1000 Kcal di cibi vegetali (ovvero da produttori primari), 4 m³/1000 Kcal di cibo animale (produttori secondari, 16000 litri per kg di carne di vitello) : ~1000-1500 litri (FAO 2025 goal: 3000 Kcal/giorno pro capite per tutta la popolazione mondiale)
 - Totale pro capite: ~2000 litri/giorno
 - Popolazione mondiale: 6900000000 (2010 stime)
 - Totale mondiale: ~5000 km³/anno (oltre il 10% del flusso di acque dolci rinnovabile (diapositiva precedente) vedere diapositive successive per dati più accurati)



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Utilizzi pro capite, distribuzione geografica (2000)



Fonte: Database del World Resource Institute, http://earthtrends.wri.org/searchable_db/index.php?theme=2



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Utilizzi (Prelievi) di consumo e di non consumo

- **Utilizzi di consumo:** si riferisce ad acqua che non ritorna ai flussi idrologici di acqua liquida (blue water) da cui è stata prelevata, ma viene trasformata in acqua allo stato di vapore ed entra nel pool atmosferico (green water). Sono principalmente usi per irrigazione in agricoltura, nei quali l'acqua liquida passa allo stato di vapore per evapotraspirazione. *Porta a deplezione corpi idrici e distruzione di ecosistemi.* Esempi estremi: Lago di Aral (si veda animazione slide successiva), Fiume Colorado (USA, prelievi idrici per irrigazione fanno sì che quasi mai dell'acqua raggiunga la foce)
- **Utilizzi di non consumo:** usi domestici e molti usi industriali restituiscono l'acqua utilizzata ad un corpo idrico superficiale. Tuttavia l'acqua restituita è quasi sempre contaminata (scarichi fognari da usi civili e acque reflue industriali) e può provocare danni (inquinamento) al corpo idrico ricettore. Esempio estremo: fino a qualche anno fa gli scarichi civili di Milano venivano diluiti con rapporto di flusso intorno ad 1:1 nel Lambro.

Falkenmark e Rockstrom, J. Water Res. Plan. Man (2006), pag 129



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Utilizzi (Prelievi) di consumo, Il caso del Lago d'Aral



Il lago d'Aral, tra Kazakistan e Uzbekistan, è vittima di uno dei più gravi disastri ambientali provocati dall'uomo. L'evento è stato tra l'altro definito dal politico statunitense Al Gore, nel suo libro "Earth in the balance", come il più grave nella storia dell'umanità.

Originariamente infatti, il lago era ampio all'incirca 68.000 km², ma dal 1960 il volume e la sua superficie sono diminuiti di circa il 75%. Nel 2007 il lago era ridotto al 10% della dimensione originaria. Questo è stato principalmente dovuto al piano di coltura intensiva voluto dal regime sovietico dell'immediato dopoguerra. L'acqua dei due fiumi che tributavano nel lago è stata prelevata, tramite l'uso di canali e per gran parte della lunghezza dei fiumi stessi, per irrigare i neonati vasti campi di cotone delle aree circostanti.

Animazione: <http://it.wikipedia.org/wiki/File:Aralsee.gif>



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici:

Frazione utilizzata dei flussi di acque dolci DISPONIBILI

- Flusso superficiale **TOTALI** sulle terre emerse di acque dolci: 40700 Km³/anno
- Di questi:
 - 7770 Km³/anno sono flussi d'acqua inaccessibili all'uomo (es corsi d'acqua in zone remote)
 - 20400 Km³/anno sono associati ad esondazioni e non sono utilizzabili (es: in Asia 80% delle precipitazioni ha luogo fra maggio e ottobre)
- **Rimangono 12500 Km³/anno di flussi superficiali di acque dolci geograficamente e temporalmente accessibili all'uomo**
- Si stima che i prelievi da parte dell'uomo siano di 4430 Km³/anno, ovvero il 35% dei flussi superficiali accessibili.
- Nel 2025 si stima che la popolazione mondiale arrivi a 7900000000 e che gli utilizzi d'acqua arrivino a 5300-6400 Km³/anno, intorno a 50% dei flussi superficiali accessibili, nel 2050 (9200000000 di individui) al 70%. Ciò comporterà un impatto notevole sui corpi idrici superficiali e sugli associati ecosistemi. Nella diapositiva successiva è riportato lo storico dei consumi e le previsioni al 2025. Da notare inoltre le forti differenze geografiche nella distribuzione dei flussi di acque superficiali, che complica ulteriormente la gestione delle acque a livello globale (fra due diapositive). **Da considerazione inoltre il possibile incremento di consumi agricoli per produzione di biocarburanti!**



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Dinamiche utilizzi acque dolci per settore geografico

Continente	Anno										
	1900	1940	1950	1960	1970	1980	1990	1995	2000	2010	2025
<i>Europa</i>	37.5	96.1	136	226	325	449	482	455	463	535	559
	13.8	38.1	50.5	88.9	122	177	198	189	197	234	256
<i>Nord America</i>	69.6	221	287	410	555	676	653	686	705	744	786
	29.2	83.8	104	138	181	221	221	237	243	255	269
<i>Africa</i>	40.7	49.2	55.8	89.2	123	166	203	219	235	275	337
	27.5	32.9	37.8	61.3	87.0	124	150	160	170	191	220
<i>Asia</i>	414	682	843	1,163	1,417	1,742	2,114	2,231	2,357	2,628	3,254
	249	437	540	751	890	1,084	1,315	1,381	1,458	1,593	1,876
<i>Sud America</i>	15.1	32.6	49.3	65.6	87.0	117	152	167	182	213	260
	10.8	22.3	31.7	39.6	51.1	66.7	81.9	89.4	96.0	106	120
<i>Australia e Oceania</i>	1.60	6.83	10.4	14.5	19.9	23.5	28.5	30.4	32.5	35.7	39.5
	0.58	3.30	5.04	7.16	10.3	12.7	16.4	17.5	18.7	20.4	22.3
<i>Totale</i>	579	1,088	1,382	1,968	2,526	3,175	3,633	3,788	3,973	4,431	5,235
	331	617	768	1,086	1,341	1,686	1,982	2,074	2,182	2,399	2,764

Dati in Km³/anno, la prima riga rappresenta i prelievi totali, la seconda gli usi di consumo

da Shiklomanov, Igor A. (2000) 'Appraisal and Assessment of World Water Resources', Water International, 25: 1, 11 — 32, <http://dx.doi.org/10.1080/02508060008686794>



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Dinamiche Utilizzi acque dolci per settore di attività

Settore	Anno										
	1890	1940	1950	1960	1970	1980	1990	1995	2000	2010	2025
Popolazione (milioni)			2,542	3,029	3,603	4,410	5,285	5,735	6,181	7,113	7,877
Terreni Irrigati 10 ⁶ ha	47.3	75.9	101	142	169	198	243	253	264	288	329
Utilizzi Agricoli	513	895	1,080	1,481	1,743	2,112	2,425	2,504	2,605	2,817	3,189
	321	586	722	1,005	1,186	1,445	1,691	1,753	1,834	1,987	2,252
Utilizzi civili	21.5	58.9	86.7	118	160	219	305	344	384	472	607
	4.61	12.5	16.7	20.6	28.5	38.3	45.0	49.8	52.8	60.8	74.1
Utilizzi Industriali	43.7	127	204	339	547	713	735	752	776	908	1,170
	4.81	11.9	19.1	30.6	51.0	70.9	78.8	82.6	87.9	117	169
Perdite da riserve (dighe, invasi)	0.30	7.00	11.1	30.2	76.1	131	167	188	208	235	269
Totale	579	1,088	1,382	1,968	2,526	3,175	3,633	3,788	3,973	4,431	5,235
	331	617	768	1,086	1,341	1,686	1,982	2,074	2,182	2,399	2,764

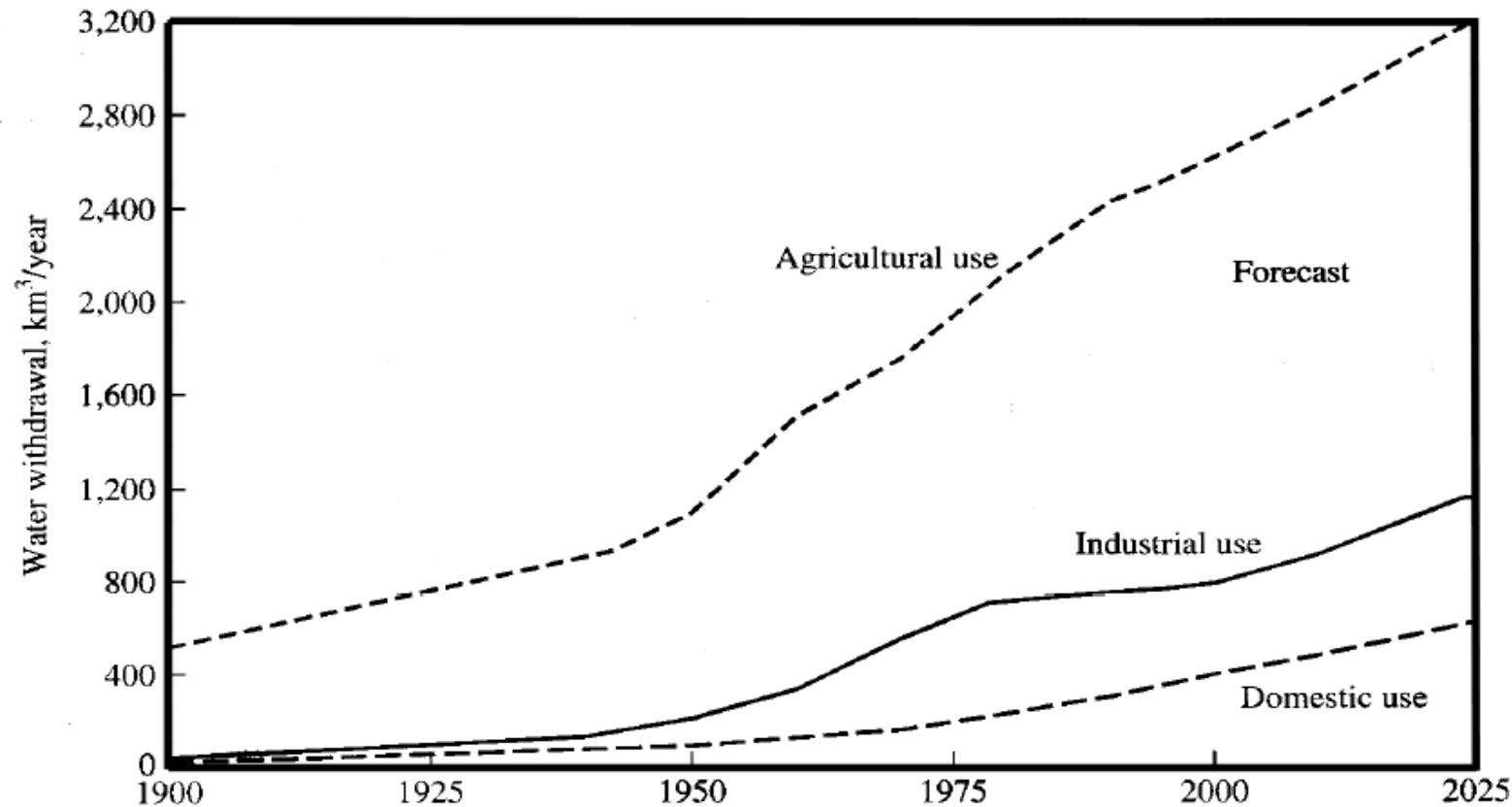
Dati in Km³/anno, la prima riga rappresenta i prelievi totali, **la seconda gli usi di consumo**. Vi sono discrepanze nei dati da pubblicazioni

diverse (in Postel et al, Human Appropriation of Renewable Fresh Water, Science, Vol 271 (1996) pag 785 gli utilizzi riportati sono ca del 20% superiori)

da Shiklomanov, Igor A.(2000) 'Appraisal and Assessment of World Water Resources', Water International, 25: 1, 11 – 32, <http://dx.doi.org/10.1080/02508060008686794>



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici: Grafico su dinamiche Utilizzi acque dolci per settore di attività



Utilizzo globale dell'acqua dal 1900 al 2025 (previsioni). Da Shiklomanov (ed.) (1999). World Water Resources at the beginning of the 21 century (St. Petersburg, Russia: State Hydrological Institute (UNESCO). Da "Chemistry of the environment" Spiro and Stigliani, Prentice Hall 2003, p. 257. **RIASSUME LE TABELLE PRECEDENTI**

Notare che l'utilizzo predominante è in agricoltura (dilavamento di pesticidi, fertilizzanti ed altri nutrienti, vedi diapositiva su sorgenti di inquinamento non puntuali, aumento salinità suoli irrigati a causa delle perdite per evaporazione)



Distribuzione geografica dei flussi superficiali di acque dolci e disponibilità d'acqua (1994)

Continente	Area 10^6 Km^2	Popolazione <i>milioni</i>	Risorse d'acqua dolce Km^3/anno			Potenziale disponibilità d'acqua $1000 \text{ m}^3/\text{anno}$	
			<i>Media</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Per km²</i>	<i>Pro capite</i>
<i>Europa</i>	10.46	685	2900	3410	2254	277	4.23
<i>Nord America</i>	24.30	453	7890	8917	6895	324	17.4
<i>Africa</i>	30.10	708	4050	5082	3073	134	5.72
<i>Asia</i>	43.50	3445	13510	15008	11800	311	3.92
<i>Sud America</i>	17.90	315	12030	14350	10320	672	38.2
<i>Australia e Oceania</i>	8.95	28.7	2400	2880	1891	269	83.7
<i>Totale Mondiale</i>	135.00	5633	42780	44750	39780	316	7.60

Notare la forte non uniformità della disponibilità di acqua (calcolata sul totale dei flussi idrologici di acqua dolce e non sui flussi disponibili), in particolare per regioni come Asia ed Africa ove si hanno le più forti dinamiche di crescita industriale e demografica.

da Shiklomanov, Igor A.(2000) 'Appraisal and Assessment of World Water Resources', Water International, 25: 1, 11 – 32, <http://dx.doi.org/10.1080/02508060008686794>



Appropriazione Antropica dei Flussi Idrologici:

Possibili approcci per la mitigazione dei prelievi ed impatti

- Utilizzo di acque di falda (peraltro già in atto, sono risorse non rinnovabili, inoltre sono più saline delle acque superficiali, se utilizzate per irrigazione aumentano salinità terreno quindi ne diminuiscono fertilità)
- Desalinizzazione dell'acqua di mare (elevati consumi energetici, ca 0.8 Kwh/m³ minimo teorico, 24 Kwh/m³ per gli impianti attuali, 8 Kwh/m³ in futuro)
- Costruzione nuove dighe per rendere maggiormente disponibili le precipitazioni (si stima un incremento nei flussi disponibili per il 2025 da 12500 a 13700 km³/anno costruendo 350 nuove grandi dighe l'anno)
- Miglioramento efficienza utilizzo d'acqua in agricoltura (miglioramento efficienza sistemi di irrigazione (irrigazione a goccia), utilizzo di colture che richiedono poca acqua (riso: 7700 m³/ha, grano: 4000 m³/ha): *more crops per drop*).
- Industria: chiusura del ciclo dell'acqua (depurazione e riutilizzo), utilizzo di processi industriali più efficienti rispetto al consumo d'acqua. Sviluppo di tecnologie industriali pulite (Green Chemistry: riprogettazione delle tecnologie in modo da economizzare su utilizzo materie prime ed energia, minimizzare la produzione di rifiuti e reflui, utilizzare materie prime ed intermedi non pericolosi (es eliminare utilizzo di solventi), progettare i prodotti in modo da favorire la riciclabilità e/o la biodegradabilità).
- Tecnologie di depurazione e bonifica efficienti



Acque: contaminazione ed inquinamento

- Gli utilizzi di non consumo portano in genere a restituire all'ambiente acque contaminate, con conseguente inquinamento
 - Contaminazione biologica (microorganismi patogeni: colera, dissenteria, febbre tifoide)
 - Contaminazione chimica (composti tossici (tossicità acuta (es metalli pesanti e pesticidi ad esposizioni elevate) ed effetti cronici (interferenti endocrini), nutrienti (eutrofizzazione))
- **MA NON SONO LE UNICHE SORGENTI DI CONTAMINAZIONE (VEDI DOPO DEFINIZIONE DI SORGENTE PUNTUALE E NON PUNTUALE)**



Definizione di inquinamento

Introduzione da parte dell'uomo nell'ambiente di flussi di

**Composti Chimici (anche di natura biologica)
Microorganismi patogeni, Energia (in genere
degradata, ovvero calore)**

In quantità tali da non poter essere smaltiti dall'ambiente con conseguente:

- Alterazione delle condizioni naturali
- Pericolo per la salute umana (tossicità acuta, cronica)
- Danno agli ecosistemi
- Deterioramento strutturale ed estetico

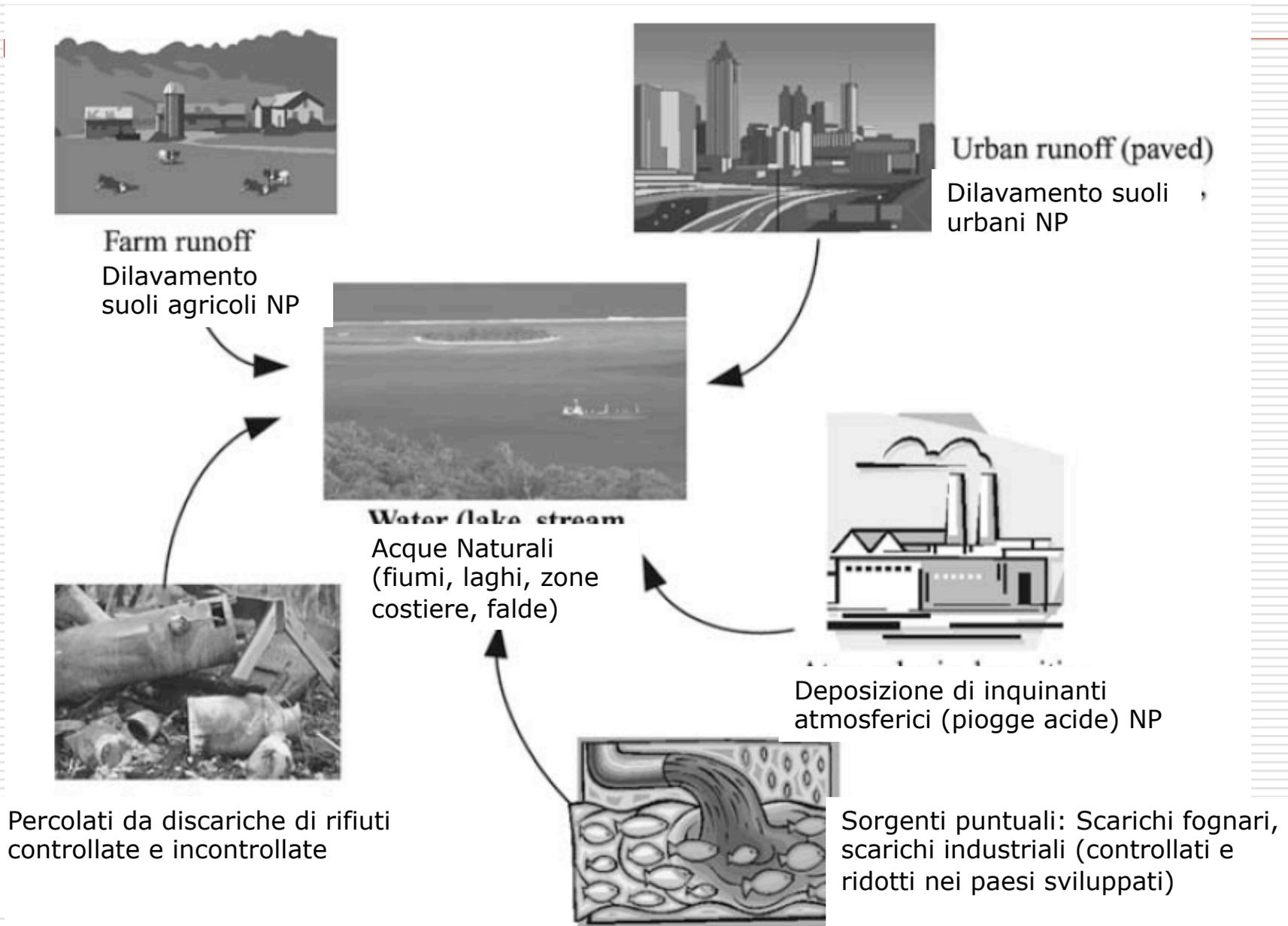


Sorgenti di Inquinamento Puntuali e Non Puntuali

- ❑ **Sorgente di Inquinamento:** attività umana o processo che immette nell'ambiente degli inquinanti (fisici, chimici, biologici)
- ❑ **Puntuali,** sono associate agli utilizzi di acqua di non consumo, le restituzioni dell'acqua contaminata avvengono in punti abbastanza ben localizzati del sistema idrologico (collettore fognario, scarico industriale che sversano in fiumi, laghi etc), più facilmente controllabili
- ❑ **Non puntuali** sono associate al dilavamento di suoli contaminati da parte delle precipitazioni meteoriche (dilavamento di fertilizzanti e pesticidi da suoli agricoli, piogge o deposizioni acide)
- ❑ Esempio: successo nel controllo livello fosfati nelle acque superficiali dei fiumi dell'Europa poiché derivano da scarichi fognari (sono presenti nei detersivi), difficoltà nel controllo dei nitrati (utilizzati come fertilizzanti ed applicati in modo diffuso sui suoli agricoli).



Sorgenti di Inquinamento Puntuali e Non Puntuali





Acque: composizione

Allo scopo di comprendere le alterazioni prodotte dall'inquinamento nel seguito è riportata una breve introduzione alla composizione delle acque naturali.

Materia in sospensione

- Colloidi
- microorganismi
- solidi sospesi

Sostanze in soluzione

- Gas (scambio con atmosfera)
- Sali inorganici (dissoluzione rocce calcaree)
- Sostanze Organiche (naturali (nutrienti (materiale biologico di scarto e/o in decomposizione), materia umica (composti organici derivanti da decomposizione materiale biologico) ed antropogeniche). Le sostanze organiche vengono in genere misurate collettivamente come concentrazione di carbonio organico equivalente, TOC: total organic carbon)

Specie Inorganiche:

Fondamentali: H^+ , OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} (durezza: contenuto di Mg e Ca, pH (misura acidità/basicità) controllato da H^+ , OH^- e carbonati/bicarbonati)

Caratteristiche: Na^+ , Mg^{2+} , $Fe(II/III)$, Mn^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}

Determinano forza ionica e alcalinità o acidità.



Acque naturali: composizione

Gas disciolti:

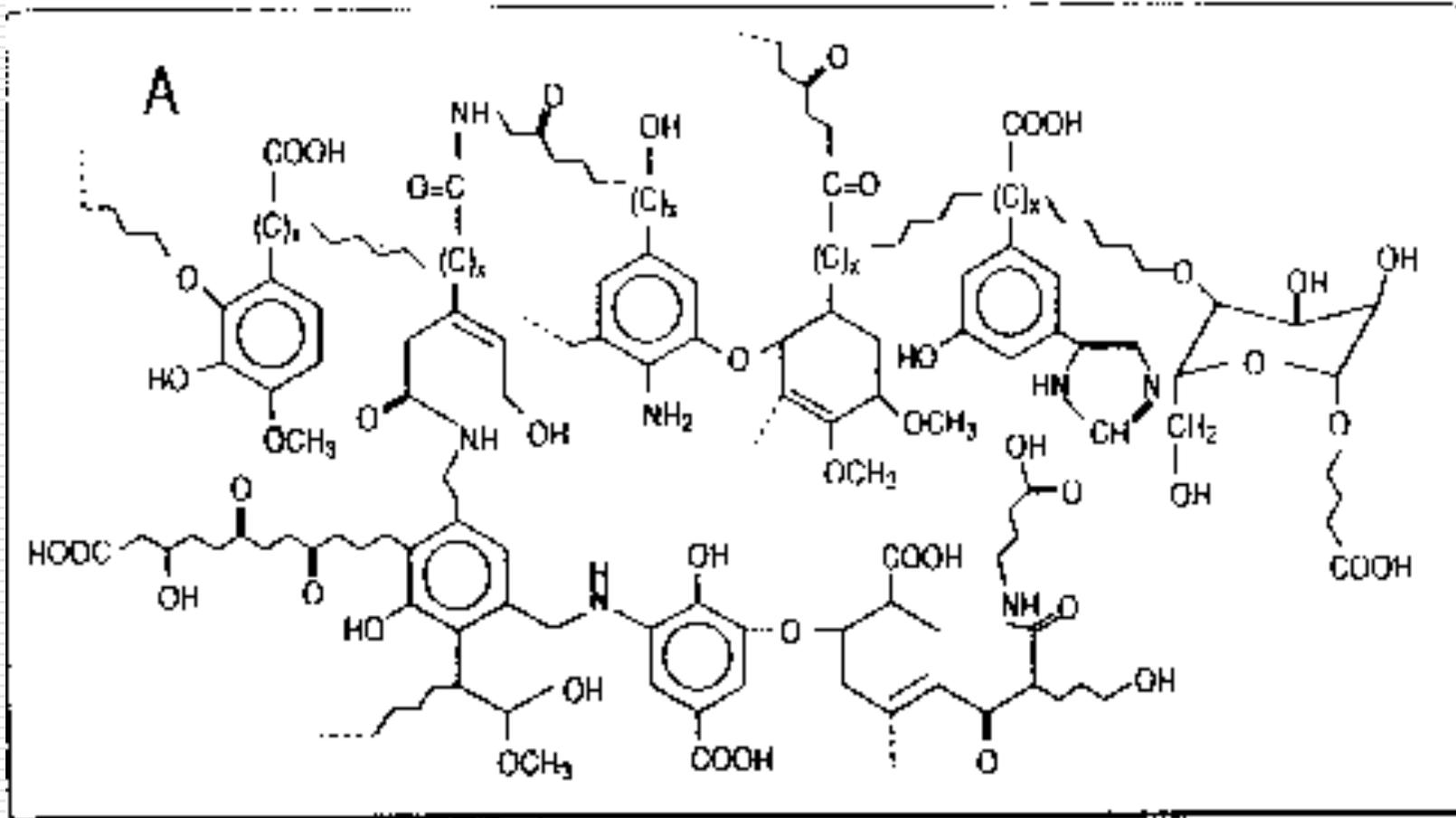
O₂, N₂, CO₂ (il più solubile e subisce equilibri acido/base). Molto importante O₂ disciolto per la qualità delle acque superficiali e la vita acquatica. E' al primo stadio della catena redox ecologica (potenziale redox delle acque). Concentrazione di equilibrio con l'atmosfera: 7-9 mg L⁻¹.

Sostanze organiche naturali

Acidi umici e acidi fulvici: macromolecole complesse derivanti dalla decomposizione della materia organica vegetale (lignina). Contengono nuclei aromatici, funzionalità carbossiliche, fenoliche glicosidiche. Sono i componenti solubili delle sostanze umiche del terreno. Acidi umici precipitano a pH <2. Acidi fulvici sono solubili anche a pH < 2.

Presentano capacità di legame verso molecole organiche idrofobiche (aumento solubilità e trasporto inquinanti organici) e verso cationi metallici (attraverso gruppi COOH e fenolici, influenza su trasporto e speciazione cationi metallici), hanno reattività fotochimica.

Modello strutturale di acido umico





Acque naturali: componenti inorganici

Dati in mg L⁻¹,
tranne per pH

Ione	Acque meteoriche	Acque di fiume	Oceani
Cl^-	1.1	5.7	18980
Na^+	1.1	5.8	10560
Mg^{2+}	0.36	3.4	1270
SO_4^{2-}	4.2	12	2650
K^+	0.26	2.1	380
Ca^{2+}	0.97	20	400
HCO_3^-	1.2	35	140
Br^-			65
NO_3^-		3.5	1.5
PO_4^{3-}		0.05	0.15
Si			0.05–2 (superficie)
			2.5–5 (profonde)
pH	Da 2 (piogge acide) a 5.5 (piogge non contaminate in equilibrio con CO ₂ atmosferica)	6.0 – 8.5 (dipende da alcalinità terreni con cui viene in contatto)	8.10 (in diminuzione causa aumento CO ₂ atmosferica)

Nelle acque meteoriche sono prevalenti Na^+ e Cl^- , derivanti da spray marino, solfati, derivanti da ossidazione atmosferica di SO_2 . Crescente presenza di nitrati da emissioni di ossidi di azoto. Notare, ovviamente, il *bassissimo contenuto salino delle acque meteoriche*. Non sono riportati dati riguardanti acque di falda, ma queste sono più saline delle acque di fiume. L'irrigazione con acque superficiali e di falda deposita sali su terreni che a lungo andare diminuiscono la fertilità del terreno stesso.



Acque di Falda (groundwaters)

Acque di falda. La struttura geomorfologica del sottosuolo è costituita da uno strato poroso che poggia su di uno strato argilloso impermeabile. Al di sotto di una certa profondità lo strato poroso diventa quindi "satturo" di acqua. Questa profondità varia da zona a zona e può andare da pochi metri a qualche centinaio di metri. Questi sistemi idrici sono caratterizzati da un rimescolamento verticale praticamente nullo. L'acqua di falda viene rimpiazzata *molto lentamente*. Nel caso di sfruttamento agricolo: velocità di estrazione sia 10-100 volte maggiore della velocità di riempimento dovuta alle acque meteoriche.

Un altro grande problema legato alle pratiche agricole attuali sono le contaminazioni da erbicidi e fertilizzanti, che per loro natura vengono applicati direttamente sul suolo e quindi, l'erbicida stesso o i suoi prodotti di decomposizione, possono migrare facilmente nella falda superficiale. Nelle zone industriali è molto diffusa la contaminazione da solventi o da idrocarburi a causa del rilascio incontrollato di acque reflue o della diffusione diretta dell'inquinante a causa di perdite da serbatoi.

Le acque di falda in genere sono meno contaminate delle acque superficiali poichè la materia organica disciolta o in sospensione ha avuto tempo di essere decomposta dai batteri del suolo (i livelli medi di carbonio organico totale (TOC) non superano $1-2 \text{ mgL}^{-1}$) Il terreno stesso inoltre agisce come filtro eliminando parte dei materiali in sospensione. Il contenuto salino (durezza) è in genere maggiore rispetto alle acque superficiali.



Acque superficiali

Acque superficiali. Le acque ricavate da laghi o fiumi hanno livelli di solidi sospesi e di materia organica disciolta maggiori rispetto alle acque di falda (acque superficiali non contaminate presentano livelli di TOC maggiori di 10 mgL^{-1}). Le acque superficiali inoltre sono in genere contaminate sia da scarichi civili ed industriali, che da dilavamenti da suoli agricoli.

Collettivamente le acque superficiali e di falda, se a basso contenuto salino (minore di 1 gL^{-1}), vengono indicate come *acque dolci (fresh water)*. Le acque superficiali o di falda che sono troppo salate per essere potabili (a volte sono vendute come acque minerali) ($1\text{-}20 \text{ gL}^{-1}$ di solidi disciolti) sono dette *acque salmastre (brackish waters)*. Le *acque marine* hanno un contenuto di sali di ca 35 gL^{-1} .



Classificazione dei contaminanti delle acque

- **Contaminanti convenzionali**, principalmente macrocontaminanti (materia organica di scarto biodegradabile, nutrienti e fertilizzanti, pH (acidità/basicità), oli e grassi)
- **Contaminanti tossici e persistenti**, principalmente microinquinanti organici (pesticidi utilizzati in agricoltura, contaminanti organici persistenti quali policlorobifenili, ritardanti di fiamma per materie plastiche (composti organobromurati), composti fluorurati utilizzati come impermeabilizzanti e schiume antiincendio, vedi "la sporca dozzina") e metalli tossici (cadmio, piombo, mercurio, arsenico)
- **Contaminanti emergenti**: farmaci e loro metaboliti, ormoni naturali e sintetici, filtri solari, fragranze profumi e prodotti cosmetici, prodotti persistenti di decomposizione di detersivi e altre sostanze di largo uso classificate come biodegradabili ma che in realtà l'azione batterica trasforma in sostanze tossiche persistenti (esempio: nonil- e ottil-fenolo da degradazione batterica di alcuni detersivi negli impianti di depurazione aerobi di acque fognarie; si accumulano nei fanghi di depurazione, sono interferenti endocrini)



Stime del potenziale rilascio di inquinanti nelle acque a livello globale

<i>Flussi di macroinquinanti entro i flussi di acqua dolce (10^6 t/anno)</i>	
Azoto totale inorganico (nitrati, ammonio) (75% dovuto ad attività umane, principalmente fertilizzanti artificiali)	21
Fosforo Totale (60% antropogenico, detersivi e fertilizzanti)	5.6
<i>Immissione di metalli pesanti tossici associati ad attività umane nei flussi di acqua (10^6 t/anno)</i>	
Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, Hg	0.3–1
<i>Flussi di sostanze chimiche legati ad attività antropogeniche che possono alterare la qualità dell'acqua (10^6 t/anno)</i>	
Produzione globale di fertilizzanti (2000)	140
Produzione globale di pesticidi e fitofarmaci	5
Produzione di composti organici sintetici	300
Fuoriuscite e Versamenti di petrolio ed altri oli (media 1980–2000)	0.4

Da R. P. Schwarzenbach, et al, The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, Science 313 (2006) 1072. Si veda diapositiva successiva per commenti.



Stime del potenziale rilascio di inquinanti nelle acque a livello globale

- ❑ Circa 300 milioni di tonnellate composti sintetici che sono utilizzate annualmente dall'industria e nei prodotti di consumo vengono rilasciati, almeno parzialmente, nei corpi d'acqua naturali
- ❑ L'agricoltura è la principale sorgente non puntuale di inquinamento, a causa dell'utilizzo di circa 140 milioni di tonnellate di fertilizzanti artificiali e parecchi milioni di tonnellate di pesticidi (fitofarmaci, erbicidi, insetticidi, fungicidi) all'anno.
- ❑ I composti chimici registrati nell'Unione Europea sono circa 100000, di cui si stima che dai 30000 ai 70000 siano in uso giornaliero (si veda l' EINECS, European Inventory of Existing Chemical Substances).
- ❑ Un'altra importante sorgente di inquinamento idrico sono gli 0.4 milioni di tonnellate anno di petrolio e combustibili liquidi che entrano nell'ambiente a causa di incidenti, perdite e sversamenti accidentali
- ❑ La mobilitazione di metalli pesanti ed altri composti tossici di origine geologica naturale a causa delle attività umane. L'esempio più importante è il drenaggio acido da miniere abbandonate, in cui solfuri di metalli pesanti a portati a contatto con l'ossigeno atmosferico vengono ossidati ad acido solforico con solubilizzazione del metallo)
- ❑ Produzione biologica di tossine e composti maleodoranti (es produzione di tossine algali come la microcistina durante le fioriture algali favorite dall'apporto di nutrienti limitanti come nitrati e fosfati)
- ❑ Le attività umane portano inoltre a contaminazione non solo delle acque superficiali ma anche delle falde acquifere (percolazione di fertilizzanti e pesticidi, percolati da discariche di rifiuti, contaminazioni del suolo e del sottosuolo a causa di perdite da serbatoi e da attività industriali, intrusione di acque salate in falde acquifere sovrassature in zone costiere)



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti)

- ❑ Materia organica di scarto e biodegradabile (misurata come richiesta biochimica di ossigeno, BOD Biochemical Oxygen Demand)
- ❑ Nutrienti (nitrati e fosfati)
- ❑ pH (acidi e basi)
- ❑ Solidi sospesi
- ❑ Oli e grassi
- ❑ Microorganismi patogeni

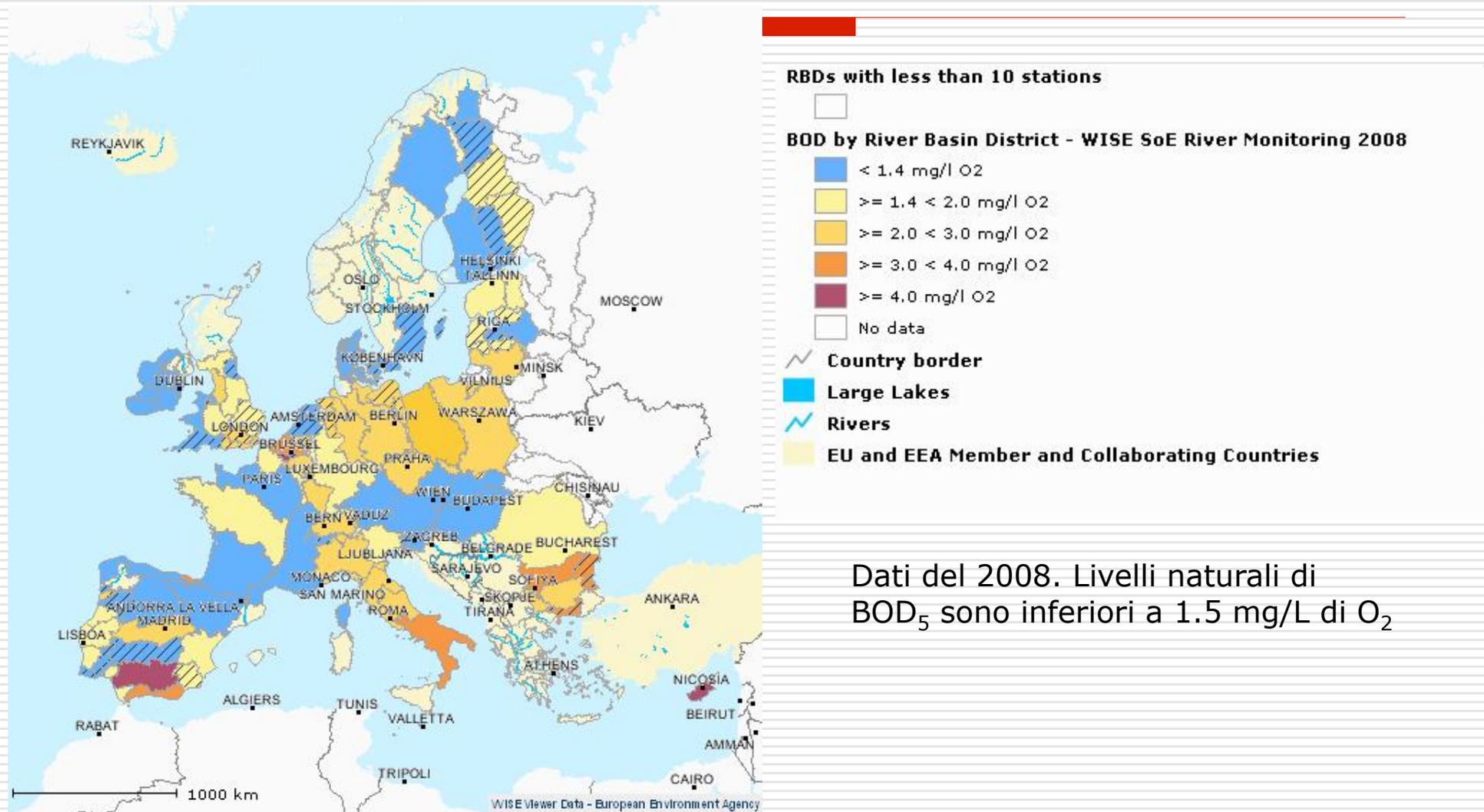


Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): BOD

- Richiesta Biochimica di Ossigeno (BOD)
 - La materia organica di scarto (deiezioni animali, detriti animali e vegetali) viene decomposta dai batteri presenti nell'acqua, *consumando ossigeno disciolto nell'acqua stessa*. La quantità di ossigeno richiesta dai batteri per decomporre la materia organica è detta BOD. Grazie ai batteri le acque naturali hanno capacità di *autodepurazione* dalla materia organica di scarto. Tuttavia gli elevati livelli di BOD che vengono introdotti in corpi idrici ricettori di scarichi dovuti ad attività umane (fogne, industrie alimentari, impianti chimici, macelli) portano ad una forte crescita della popolazione batterica con conseguente deplezione di ossigeno ed ipossia dell'acqua. In corpi d'acqua di grandi dimensioni i pesci abbandonano le zone ipossiche, ma granchi, molluschi ed altri organismi acquatici di scarsa mobilità muoiono. Condizioni di ipossia o anossia dovute ad elevato BOD possono causare stragi di organismi marini maggiori rispetto a qualsiasi altro agente inquinante, inclusi gli sversamenti di petrolio. Bassi livelli di ossigeno disciolto hanno l'effetto di un interferente endocrino (J.Pelley, Dead Zones might masculinize fish, Environmental Science and Technology, 40 (2006) 2862). *Notare come l'effetto inquinante dipenda dalla dose*: nelle acque naturali è naturalmente presente della materia organica di scarto su cui crescono i batteri alla base della catena alimentare. L'eccesso di materia organica di scarto provoca danni.



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): BOD, La situazione dei bacini idrografici europei





Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Nutrienti

- Definizione di Nutriente
 - Un elemento essenziale per la sopravvivenza, crescita e riproduzione di un organismo
- Macronutrienti (per vegetali e fitoplankton)
 - C H N O P S Ca Si
- Micronutrienti
 - Mn Fe altri
- Biogeochimica: circolazione degli elementi biologicamente importanti fra componenti viventi (biota) e non viventi di un ecosistema.
- Il tipo di circolazione del nutriente dipende dal serbatoio più importante del nutriente stesso:
 - Azoto: atmosfera, ciclo di tipo gassoso ma N_2 è quasi indisponibile al biota. Le forme di azoto disponibile (ammonio, nitrati, azoto organico) sono presenti nelle acque
 - Fosforo: crosta terrestre, ciclo di tipo geologico o sedimentario, viene reso disponibile per erosione rocce e minerali contenenti fosfati.
 - Carbonio: ciclo combinato (CO_2 in atmosfera, Carbonati nelle rocce)
 - L'azione dell'uomo (fissazione artificiale dell'azoto con sintesi ammoniacale ed introduzione fertilizzanti) ha triplicato le velocità di circolazione di N e P.
- Legge di Liebig del minimo: la crescita dei vegetali (piante e alghe, *produzione primaria*) è limitata dal nutriente più scarso
- **Nutriente Limitante**: il nutriente il cui rapporto fra richiesta e domanda è il più basso
- *Rapporto o stechiometria di Redfield (1934)*: nel fitoplancton (produttore primario più importante) il rapporto stechiometrico C:N:P è 106:16:1. Se nelle acque N:P > 20 il nutriente che finisce prima, quindi limitante, per la crescita del fitoplancton è il P. Se nelle acque N:P < 10 invece è l'azoto è limitante



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Nutrienti

- Nutrienti (fertilizzanti)
 - Nutrienti quali azoto inorganico (nitrati e ammonio) e fosfati sono in genere fattori limitanti per la crescita del fitoplancton e delle alghe (in genere azoto è il nutriente limitante negli oceani, il fosforo nelle acque dolci). Sebbene richiesti per sostenere la vita acquatica, se presenti in eccesso possono sconvolgere gli equilibri dell'ecosistema acquatico e trasformarlo in un *corpo idrico morto*. La sorgente principale di azoto inorganico è il dilavamento di suoli agricoli fertilizzati (non puntuale) e sta crescendo l'importanza delle *deposizioni atmosferiche* (piogge acide), mentre per i fosfati oltre i fertilizzanti vi sono apporti anche dagli scarichi fognari (tripolifosfato di sodio utilizzato come additivo per detersivi, complessa il Ca^{2+} contenuto nelle acque dure, che altrimenti bloccherebbe l'azione dei detersivi). L'apporto eccessivo di nutrienti, in particolare nutrienti limitanti, stimola la crescita del fitoplancton causando **Eutrofizzazione** del corpo d'acqua.



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Eutrofizzazione per apporto eccessivo di Nutrienti

- L'eutrofizzazione ha cominciato ad essere un problema di inquinamento dagli anni 1950 in Europa e Nord America. Attualmente si stima che il 54% dei laghi in Asia, il 53% in Europa, il 48% in Nord America il 41% in Sud America, il 28% in Africa siano eutrofici. Gli estuari tendono ad essere naturalmente eutrofici a causa dell'apporto dei fiumi. Sono state identificate 375 zone costali ipossiche, concentrate sulle coste dell'Europa Occidentale, le coste meridionali e orientali degli Stati Uniti, l'estremo oriente (in particolare il Giappone).

Selman, Mindy (2007) *Eutrophication: An Overview of Status, Trends, Policies, and Strategies*. World Resources Institute.



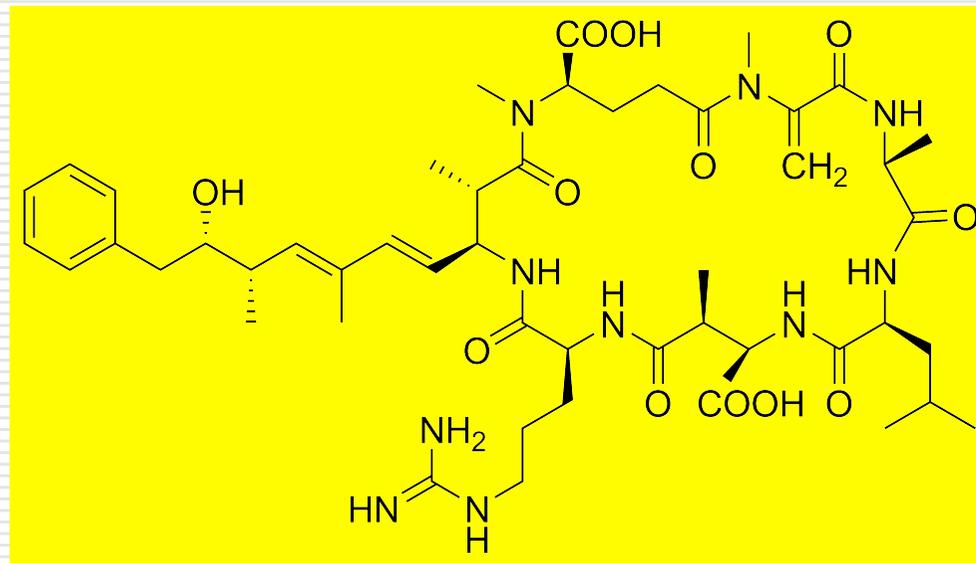
Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Eutrofizzazione per apporto eccessivo di Nutrienti

- **Eutrofizzazione** (Dal greco *eutrophia* – in salute, nutrizione adeguata, sviluppo) è l'addizione naturale o artificiale di nutrienti limitanti (nitrati, fosfati), attraverso dilavamento di suoli agricoli fertilizzati e di scarichi fognari, ad un ecosistema acquatico.
- Stadi dell'eutrofizzazione:
 - Quando in un ecosistema si ha un incremento di nutrienti limitanti, i produttori primari (organismi fotosintetici) sono i primi a sentirne i benefici. **Si ha quindi una crescita nella popolazione di fitoplancton (alghe): fioritura algale.** La crescita di fitoplancton sconvolge il normale funzionamento dell'ecosistema. Il corpo d'acqua diventa *torbido* e prende colorazioni verdi, gialle, marroni o rosse a seconda delle specie algali che si sviluppano. La torbidità limita la penetrazione della luce.
 - La proliferazione del fitoplancton stimola a sua volta la proliferazione del zooplancton che si ciba di questi produttori primari.
 - Dopo la proliferazione si ha morte degli organismi planctonici, che, assieme agli escrementi del zooplancton, sedimentano verso il fondo del corpo d'acqua, ove i batteri li digeriscono consumando ossigeno disciolto.
 - Le concentrazioni di ossigeno disciolto nel corpo d'acqua diminuiscono e gli organismi acquatici cominciano a soffrirne. **Si può arrivare ad anossia completa con formazione di una zona morta**, anche a causa delle tossine algali, si vedano le due prossime diapositive



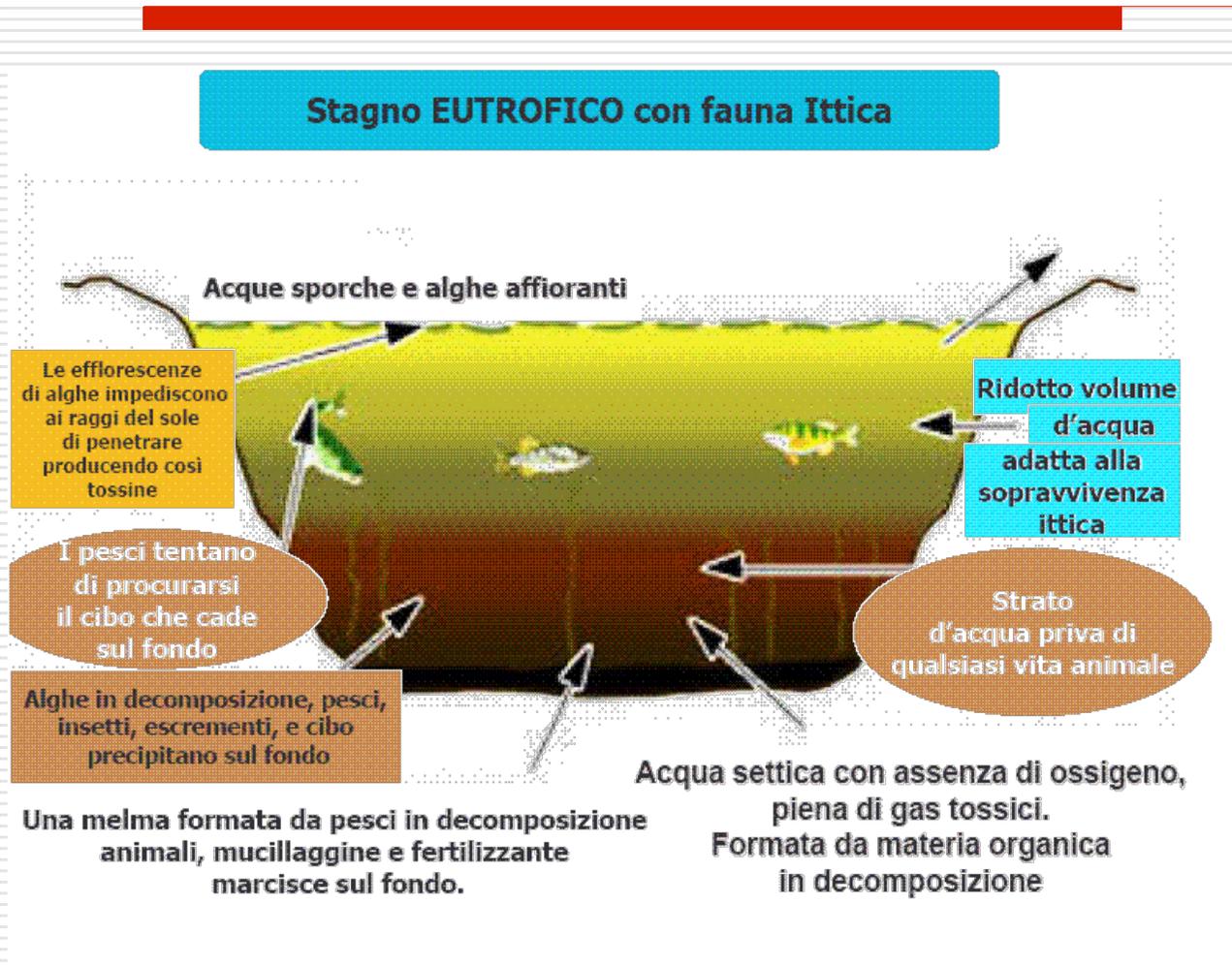
Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Eutrofizzazione e produzione di tossine algali

- Alcune tipologie di alghe che si sviluppano durante i processi di eutrofizzazione, in particolare le alghe azzurre o cianobatteri producono potenti tossine che possono entrare nella catena alimentare e/o essere rilasciate nelle acque. Biotossine prodotte durante le fioriture algali sono accumulate da cozze e ostriche che diventano velenose. La tossina algale più studiata, che è un problema di contaminazione delle acque in Cina, Brasile, Australia, Stati Uniti ed alcune zone dell'Europa, è la microcistina LR, un oligopeptide ciclico costituito da amminoacidi non proteino-genici. E' un potente epatotossico e sospetto cancerogeno.



Struttura della
microcistina LR

Corpo d'acqua eutrofico in transizione verso zona morta



Nella parte nord del mar Caspio si hanno evidenti segni di eutrofizzazione (incremento di torbidità per fioritura algale)

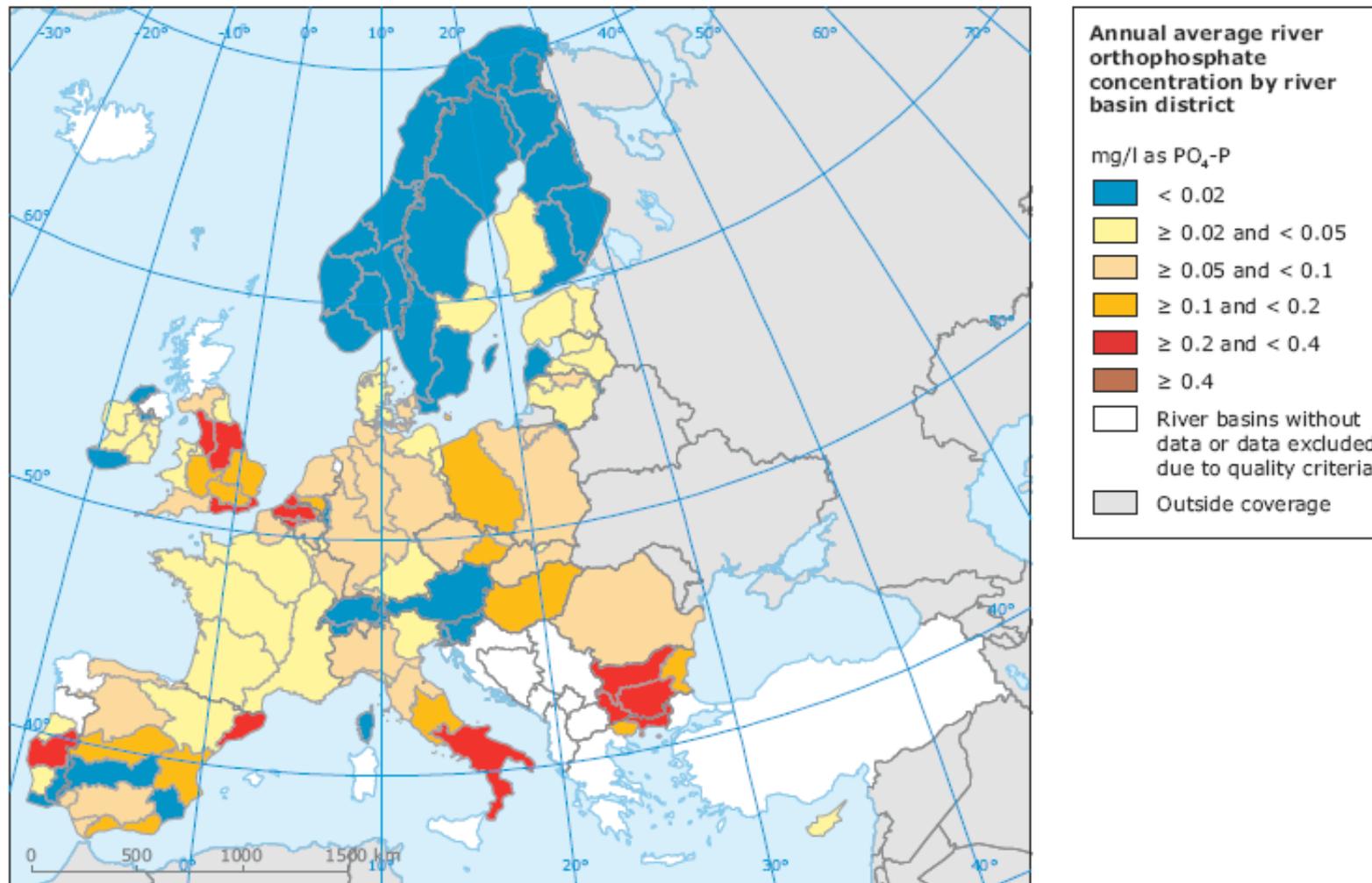


Classificazione OCSE dello stato trofico dei corpi idrici

Stato trofico	Concentrazione media di fosforo ($\mu\text{g L}^{-1}$ di P)	Clorofilla a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Media	Massima
Ultraoligotrofico	4	1	2,5
Oligotrofico	10	2.5	8
Mesotrofico	10-35	2.5-8	8-25
Eutrofico	35-100	8-25	25-27
Ipereutrofico	100	25	75

Stato dei Bacini Idrografici in Europa: Fosforo

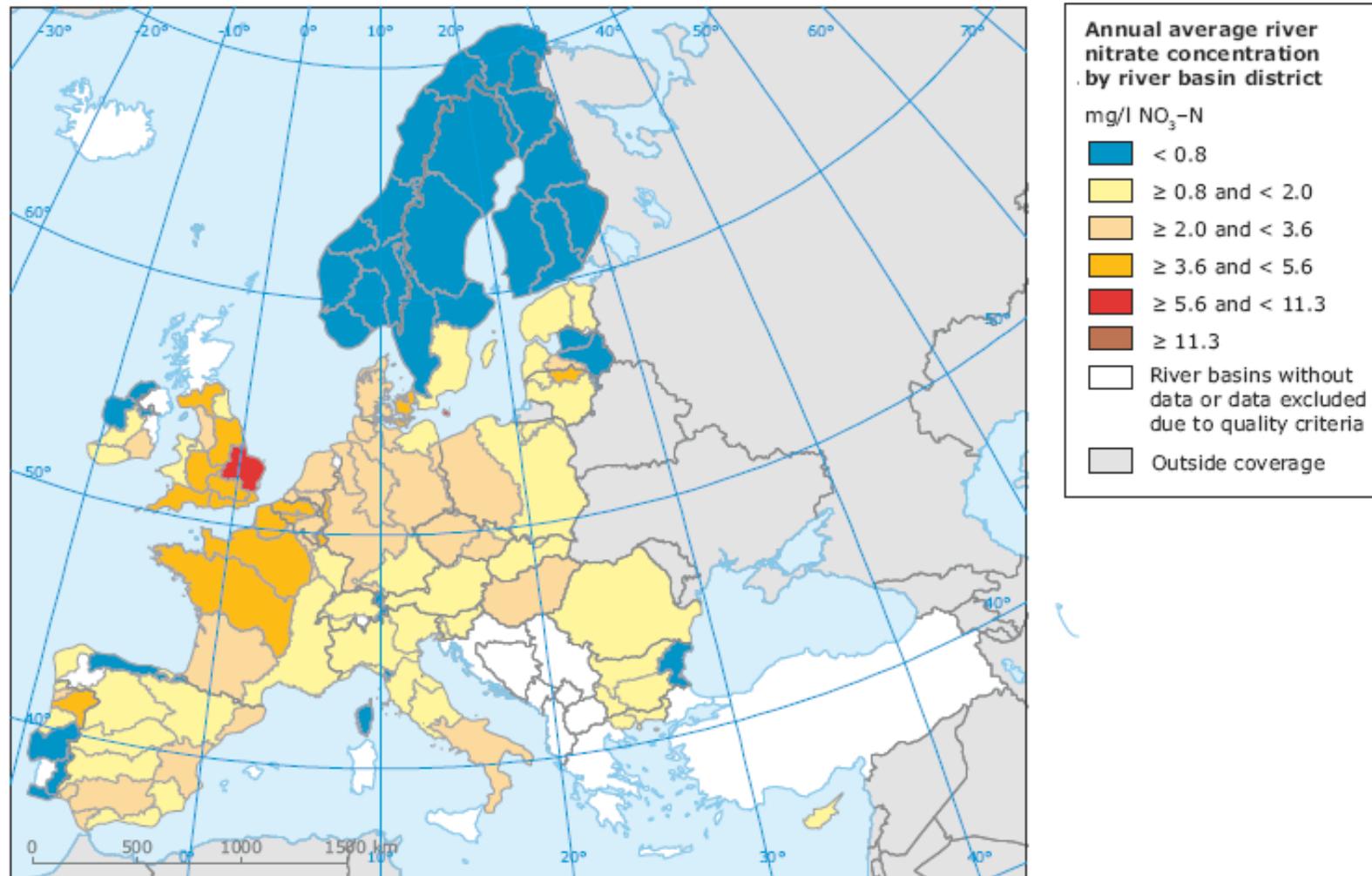
Map 2.4 Annual average river orthophosphate concentration (mg/l as $\text{PO}_4\text{-P}$) in 2008, by river basin district



Source: EEA/ETC-Water based on data reported to Eionet. www.eea.europa.eu/themes/water/interactive/soe-ri-or.

Stato dei Bacini Idrografici in Europa: Azoto

Map 2.5 Annual average river nitrate concentration (mg/l NO₃-N) in 2008, averaged by river basin district



Source: EEA/ETC-Water based on data reported to Eionet. www.eea.europa.eu/themes/water/interactive/soe-ri-ni.



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): pH

- $[H^+]$ e $[OH^-]$ determinano acidità/basicità dell'acqua, rispettivamente. Non sono indipendenti, ma collegati dall'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$; $K_w = [H^+][OH^-]$
- $pH = -\log[H^+]$ (definizione di Sorensen)
- pH è una misura dell'acidità/basicità delle acque. $pH = 7$ (a $25\text{ }^\circ\text{C}$): acqua neutra; $pH < 7$ acqua acida (prevale $[H^+]$); $pH > 7$ acqua basica (prevale $[OH^-]$)
- Le acque meteoriche tendono ad essere acide (dissoluzione di CO_2 atmosferica), pH intorno a 5.5. A causa delle emissioni antropogeniche di NO_x e SO_2 è aumentata l'acidità presente in atmosfera e le acque meteoriche possono presentare pH inferiori a 2 in zone inquinate (deposizioni acide)
- Le acque di fiume presentano pH compresi fra 6 e 8, ovvero intorno alla neutralità. Tendono ad essere leggermente basiche (alcaline) a causa dissoluzione di carbonati di Ca ed Mg con formazione di bicarbonati solubili che danno reazione leggermente alcalina e sono responsabili della *durezza* delle acque.
- Le acque marine superficiali presentano $pH = 8.1$ a causa della presenza di bicarbonati.
- *$pH < 6$ o $pH > 8$ possono provocare notevoli danni negli ecosistemi di acqua dolce. $pH < 8$ possono provocare notevoli danni agli ecosistemi marini (coralli, crostacei, fitoplancton e zooplancton)*



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): pH

□ Sorgenti

- **Scarichi industriali:** sorgenti puntuali. La legislazione impone che gli scarichi industriali abbiano pH compresi fra 6 e 8
- **Deposizioni atmosferiche acide:** tutti i processi di combustione portano a formazione di ossidi di azoto (NO_x) che in atmosfera si ossidano ad acido nitrico. Combustibili ad alto tenore di zolfo portano ad emissioni di SO_2 , che in atmosfera genera acido solforico. E' una sorgente non puntuale, per gli effetti vedere le due diapositive successive.
- **Drenaggi acidi da miniere:** minerali e carbone spesso contengono solfuri di metalli (es pirite FeS_2) che esposti all'ossigeno atmosferico in presenza di umidità sono ossidati con formazione di acido solforico, che può essere dilavato nei corpi d'acqua circostanti. Inoltre l'acido solforico formatosi può lisciviare dal terreno e/o dagli sfridi di miniera metalli tossici. Se viene lisciviato del ferro le acque contaminate possono diventare arancioni a causa della precipitazione di colloidali di idrossido ferrico.
- **Incremento della CO_2 atmosferica: problema globale per gli oceani.** Essi hanno assorbito fino ad ora circa un terzo delle emissioni di CO_2 derivanti da utilizzo di combustibili fossili, con diminuzione del pH di circa 0.12 unità (da 8.22 dell'era preindustriale a 8.1 attuale)

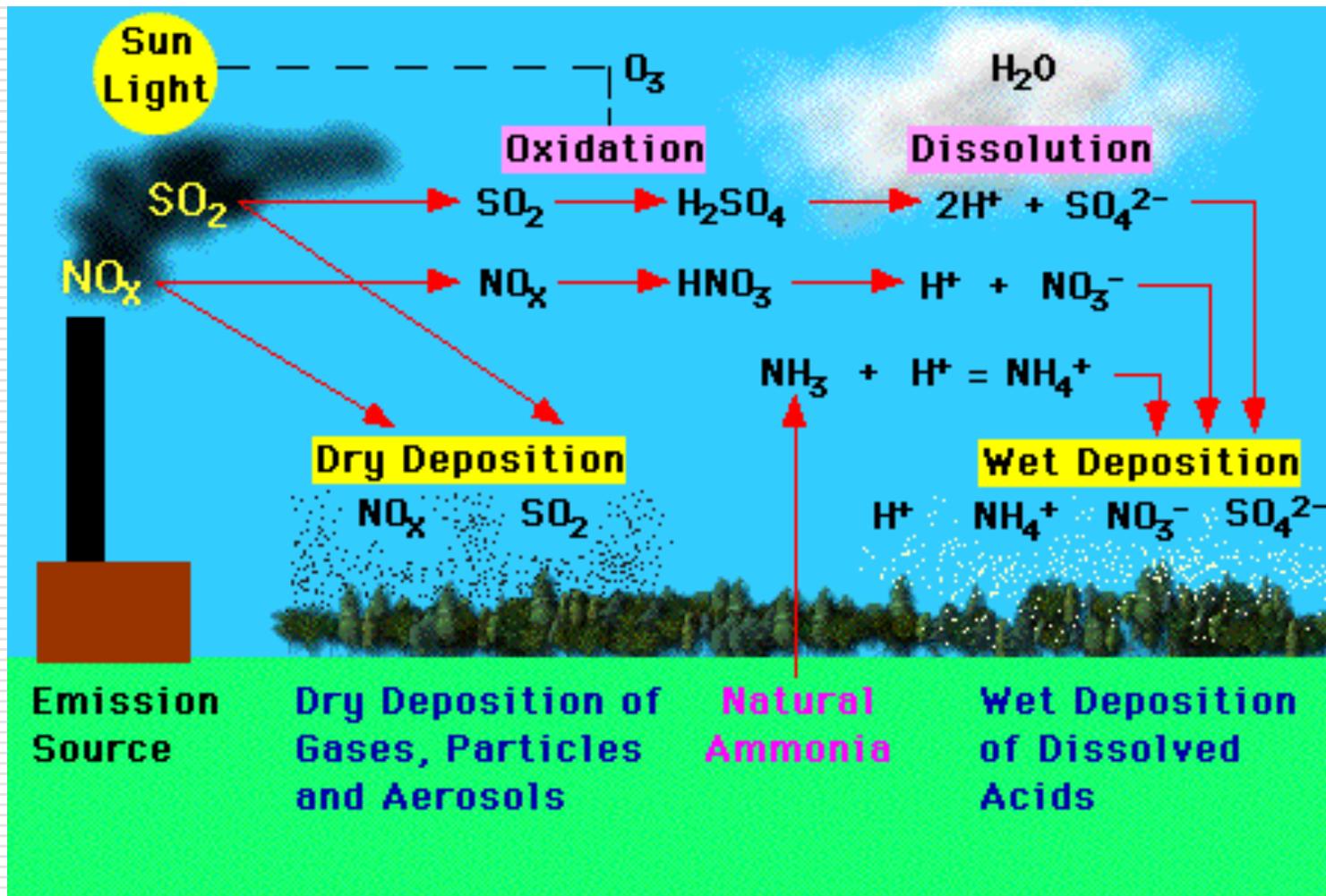


Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): pH, effetto delle deposizioni acide atmosferiche

- **Acidificazione ed apporto di ioni metallici tossici ad acque superficiali (laghi, fiumi etc) con conseguenti danni agli ecosistemi acquatici:**
 - Laghi acidificano quando perdono l'alcalinità ($\text{alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$), dovuta principalmente a bicarbonati, che tampona pH in seguito a deposizione H^+
 - Apporto di acidi atmosferici non dovuto solo a piogge (di cui è misurabile pH e stimabile flusso), ma anche a deposizioni atmosferiche a secco (acidi gassosi che si depositano su suolo e corpi d'acqua, più difficili da quantificare)
 - Effetto deposizioni acide su pH dell'acquifero dipende fortemente da sua idrologia e chimica:
 - Rapporto fra flusso idrometeorico (apporto acido) e altri flussi in ingresso (acque di falda, acque superficiali)
 - Capacità tampone e composizione suoli circostanti (laghi circondati da suoli poco tamponati e da roccia granitica sono più suscettibili)
 - Dimensione e profondità lago, tempo residenza acqua
 - Acidificazione porta ad aumento metalli tossici, lisciviati da silicati e ossidi presenti nei terreni (Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn , Ni^{2+} , Zn^{2+}), *Al^{3+} particolarmente tossico per pesci: provoca danni alle branchie ed è il principale effetto dell'acidificazione sulla vita acquatica.*



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): pH, effetto delle deposizioni acide atmosferiche





Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Solidi Sospesi

- ❑ Colloidi e solidi sospesi sono naturalmente presenti nelle acque (microorganismi, silicati, carbonati, ossidi ferrici...). E' sempre l'eccesso ad essere deleterio.
- ❑ Aumento di solidi sospesi rende l'acqua torbida e diminuisce la penetrazione della luce (problema per organismi fotosintetici). Solidi sospesi fini possono intasare le branchie dei pesci
- ❑ La sorgente principale di solidi sospesi è non puntuale: dilavamento di particelle di suolo da terreni agricoli (sono centinaia di volte più erodibili di suoli naturali, in particolare di suoli forestali). Adsorbiti sulle particelle di suolo possono essere trasportati pesticidi.
- ❑ La deposizione di particelle di suolo può inoltre alterare i sedimenti nel corpo idrico e, in casi limite, riempire il letto del corpo idrico.
- ❑ Solidi sospesi che derivano da dilavamento suoli urbani trasportano inquinanti tossici (metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici)
- ❑ Sorgenti puntuali sono rappresentate da scarichi fognari non depurati e da scarichi industriali



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Oli e grassi

- ❑ Sversamenti accidentali di petrolio grezzo costituiscono dei seri problemi per le zone costiere e la fauna ivi presente (uccelli, foche, otarie etc)
- ❑ Il petrolio ha un peso specifico minore dell'acqua, per cui inizialmente forma una pellicola che inibisce lo scambio di ossigeno sopra il pelo libero dell'acqua, causando oltre agli evidenti danni per fenomeni fisici e tossici diretti alla macrofauna, un'anaerobiosi che uccide il plancton. Diminuisce inoltre la penetrazione della luce solare limitando l'attività fotosintetica. La successiva precipitazione sul fondale replica l'effetto sugli organismi bentonici. La bonifica dell'ambiente danneggiato richiede mesi o anni.
- ❑ Oltre alla tossicità acuta (danni ai reni, al fegato e irritazioni ad apparato digerente dopo ingestione diretta causata da tentativo di pulire piumaggio o pelliccia), l'esposizione cronica ai composti aromatici policiclici contenuti nel petrolio può causare danni a causa della loro azione mutagenica e di interferenti endocrini (azione simil ormonale).
- ❑ Nonostante i danni che può generare, uno sversamento di petrolio è un problema relativamente minore rispetto all'inquinamento cronico da nutrienti (molti ceppi batterici possono utilizzare gli idrocarburi come nutriente *biorisanando* l'ecosistema).
- ❑ Il recupero degli ecosistemi marini e costali dipende dalla quantità e dal tipo di idrocarburi che sono stati sversati, dalla geografia e dalle condizioni meteo. Può essere di aiuto se i venti e le correnti trasportano la macchia di idrocarburi al largo.
- ❑ Petrolio grezzo e viscoso in genere è più difficile da rimuovere ed è più persistente. Tagli leggeri del petrolio (gasolio, benzina) evaporano e scompaiono rapidamente.
- ❑ Il rilascio del petrolio è in genere causato dall'attività umana, tuttavia può in certi casi essere causato da eventi naturali, quali ad esempio fratture del fondo marino. Le stime delle perdite di petrolio si aggirano su una media di 4 milioni di tonnellate l'anno per tutto il pianeta e di 600.000 tonnellate per il solo Mediterraneo
- ❑ Sversamenti su terreno (es per perdite da serbatoi) possono percolare entro il terreno e contaminare le acque di falda



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Oli e grassi

Sversamenti di petrolio maggiori di 100000 tonnellate che hanno interessato l'idrosfera terrestre

Causa/petroliera	Località	Data	Tonnellate
Petrolio greggio deliberatamente rilasciato in mare da esercito iracheno in ritirata	Golfo Persico	19-28 gennaio 1991	818000– 1091000
Piattaforma BP <i>Deepwater Horizon</i>	Stati Uniti, Golfo del Messico	20 Aprile – 15 Luglio 2010	560000– 585000
Pompa petrolifera <i>Ixtoc I</i>	Messico, Golfo del Messico	3 giugno 1979 – 23 Marzo 1980	454000– 480000
<i>Atlantic Empress / Aegean Captain</i>	Trinidad and Tobago	19 luglio 1979	287000
Piattaforma Nowruz Field	Iran, Golfo Persico	4 febbraio 1983	260000
<i>ABT Summer</i>	Angola, 1300 km dalla costa	28 maggio 1991	260000
<i>Castillo de Bellver</i>	Sud Africa, Baia di Saldanha	6 agosto 1983	252000
<i>Amoco Cadiz (nauf ragio)</i>	Francia, Bretagna	16 Marzo 1978	223000
<i>MT Haven</i>	Italia, Mar Mediterraneo vicino Genova	11 aprile 1991	144000
<i>Odyssey</i>	a 1.300 chilometri dalla costa della Nuova Scozia, Canada	10 Novembre 1988	132000
<i>Sea Star</i>	Iran, Golfo di Oman	19 dicembre 1972	115000
Irenes Serenade	Baia Navarino, Grecia	23 Febbraio 1980	100000
Urquiola	Spagna, la Coruña	12 Maggio 1976	100000
<i>Torrey Canyon</i>	Gran Bretagna, Isole di Scilly	18 Marzo 1967	80000– 119000
Exxon Valdez	Prince William Sound, Alaska	24 marzo 1989s	39000
Disastro petrolifero della centrale di Jiyeh in seguito a bombardamento aereo	Libano	14 luglio 15 luglio, 2006	20.000– 30.000



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Microorganismi patogeni

- Le acque naturali contengono microorganismi e la maggior parte non è patogena. Il problema sono i microorganismi patogeni. Possono essere batteri, virus, funghi, protozoi, specie algali tossiche (si veda eutrofizzazione)
- La presenza di microorganismi patogeni è stato in passato un enorme problema di salute pubblica quando si ha contaminazione di acque destinate al consumo umano (epidemie di tifo e colera a Londra e nelle città nordamericane nella seconda metà del 1800). Nei paesi avanzati il problema è stato superato utilizzando sistemi di disinfezione delle acque potabili (clorazione). Rimane tuttora un problema nei paesi in via di sviluppo e sottosviluppati, anche per la mancanza di impianti di trattamento degli scarichi fognari.
- La contaminazione da microorganismi patogeni è un problema anche per l'utilizzo delle zone costiere a scopo turistico (contaminazione dei bagnanti) e per le produzioni di molluschi e crostacei (non solo per la diminuzione di produzione ma anche per la possibilità di introduzione di patogeni nella catena alimentare)



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Microorganismi patogeni

- Sorgenti di microorganismi patogeni:
 - *Non Puntuali* - La presenza di patogeni nei corpi d'acqua è in genere legata ad attività umane sui terreni. Vengono trasportati da dilavamento superficiale dovuto a precipitazioni idrometeoriche. Possono derivare da perdite di sistemi fognari, allevamenti di bestiame non correttamente operati, suoli agricoli (utilizzo di compost e fertilizzanti organici non appropriatamente stabilizzati). Le acque di dilavamento di suoli urbani hanno un contenuto di microorganismi patogeni direttamente proporzionale all'estensione delle coperture impermeabili (asfalto, cemento) in quanto il terreno funziona da filtro per i microorganismi)
 - *Puntuali* - sono associate a scarichi fognari non depurati o da sistemi di trattamento che non funzionano in modo adeguato.



Contaminanti Convenzionali (Macroinquinanti): Microorganismi patogeni

- I batteri coliformi (fecali) sono comunemente utilizzati come indicatori di inquinamento da scarichi fognari e quindi da patogeni, anche se hanno bassa pericolosità. I microorganismi che causano problemi possono essere:
 - *Vibrio cholerae* (batterio, causa il colera)
 - Legionella (batterio, responsabile di affezioni respiratorie)
 - *Cryptosporidium parvum* (protozoo, causa affezioni gastroenteriche)
 - *Giardia lamblia* (protozoo, causa affezioni gastroenteriche)
 - *Salmonella* e *Shigella* (batteri, dissenteria, salmonellosi, tifo)
 - *Novovirus* e altri virus
 - Vermi parassiti (elminti).



Contaminanti tossici e persistenti: microinquinanti organici e metalli tossici

□ **Microinquinanti organici:**

- **Pesticidi** (classificati a seconda degli organismi bersaglio (per cui hanno elevata tossicità acuta) in: insetticidi (insetti), erbicidi (erbe infestanti), fungicidi (funghi e muffe), Battericidi (batteri), nematocidi (nematodi) etc)
- **Composti chimici utilizzati dall'industria e solventi**, quali benzene, toluene, solventi clorurati. Sono un problema soprattutto per le acque di falda, poiché, essendo volatili, dalle acque superficiali vengono persi per evaporazione in aria.
- **Contaminanti organici persistenti** (POPs, Persistent Organic Contaminants, sostanze organiche di natura antropogenica molto stabili che degradano molto lentamente nell'ambiente, ovvero prodotti di degradazione stabili di sostanze organiche di natura antropogenica): *alcuni pesticidi* (in particolare gli organoalogenati (contenenti cloro) es: DDT e il suo prodotto di degradazione DDE), *policlorobifenili* (PCB, ampiamente usati in passato come fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti e oli da taglio, nonché come additivi in vernici, pesticidi, carte copiative, adesivi, sigillanti, ritardanti di fiamma), *additivi per materie plastiche* (plastificanti, es ftalati, ritardanti di fiamma, es polibromodifenietere, monomeri di materie plastiche, es bisfenolo A (policarbonato e resine epossidiche), Tensioattivi perfluorurati (utilizzati come trattamenti impermeabilizzanti e oleofobici per tessuti, in schiumogeni antiincendio, nelle formulazioni di pesticidi, in adesivi e vernici).

□ **Metalli tossici**

- Cadmio, Piombo, Mercurio, Arsenico, Nichel, Rame, Cromo, Zinco



Contaminanti tossici e persistenti: Pesticidi

- Per definizione i pesticidi utilizzati in agricoltura, ed in particolare gli erbicidi, essendo applicati sul terreno e sulla vegetazione, sono trasportati nelle acque superficiali e di falda da dilavamento superficiale e infiltrazione nel suolo da parte di acque meteoriche.
- L'inquinamento da pesticidi delle acque dipende da diversi fattori quali
 - Proprietà chimiche del pesticida (solubilità, stabilità a degradazione nell'ambiente, volatilità, adsorbimento sulle particelle di suolo).
 - Proprietà del terreno (pendenza, porosità etc)
 - Condizioni meteorologiche
- I pesticidi attualmente usati hanno in genere basse tossicità per gli organismi "non bersaglio", tuttavia:
 - Non sempre la tossicità per gli organismi non bersaglio è trascurabile e durante i periodi di applicazione si possono riscontrare concentrazioni elevate nei corpi d'acqua dopo eventi di pioggia. Ciò può risultare in un'esposizione breve, ma fatale, per gli organismi acquatici
 - Nei microorganismi acquatici (batteri, alghe, funghi e protozoi) alcune tipologie di pesticidi interferiscono con i processi metabolici di respirazione, fotosintesi, con la crescita e la divisione cellulare
 - Alcune tipologie di insetticidi colpiscono i macroinvertebrati presenti nei sedimenti riducendone la popolazione
 - Alcune tipologie di pesticidi danno fenomeni di *Bioconcentrazione* e *Bioamplificazione* (vedi dopo)
 - Per molti pesticidi non sono ancora noti gli effetti a lungo termine (*esposizione cronica*, vedi dopo)
- Attualmente si tende ad utilizzare pesticidi che si degradano rapidamente nell'ambiente, TUTTAVIA NON E' DETTO CHE I PRODOTTI DI TRASFORMAZIONE AMBIENTALE DI QUESTI NON SIANO TOSSICI



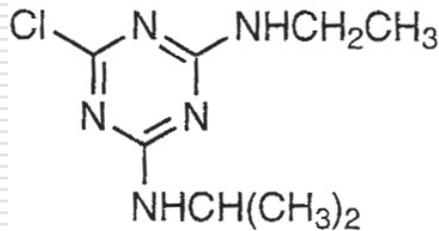
Contaminanti tossici e persistenti: Pesticidi

- ❑ Gli erbicidi della classe delle Triazine sono piuttosto problematici per ciò che concerne la contaminazione delle acque naturali a causa delle loro proprietà (solubilità in acqua relativamente alta (intorno a 10 mg/L), elevata persistenza, scarso adsorbimento (legame) sul suolo)
- ❑ Atrazina e simazina sono state utilizzate come erbicidi in agricoltura, su strade e ferrovie, inibiscono la fotosintesi in numerose malerbe
- ❑ Entrambe sono state vietate più di 10 anni fa ma si trovano ancora nelle acque di falda ed in alcuni casi (vedi figura) a livello oltre 0.1 microg/L che è il limite per le acque potabili
- ❑ I prodotti di trasformazione ambientale dell'atrazina (deetilatrazina, deisopropilatrazina) e la terbutilazina, che viene utilizzata come sostituto, sono stati anch'essi identificati a concentrazioni oltre 0.1 microg/L
- ❑ Altri erbicidi che vengono frequentemente rivelati nelle acque di falda e superficiali sono il metolachlor e il linuron
- ❑ Il rapporto 2007 della US Geological Survey (<http://pubs.usgs.gov/circ/2005/1291/>) riporta che, grazie alle moderne tecniche di analisi chimica che permettono di rivelare sostanze a livelli di concentrazione a livello del nanogrammo/L (10^{-9} g/L), più del 90% delle acque superficiali e di falda analizzate contiene almeno due pesticidi e il 20% ne contiene 10

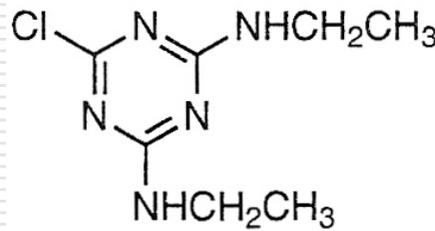


Contaminanti tossici e persistenti: Pesticidi

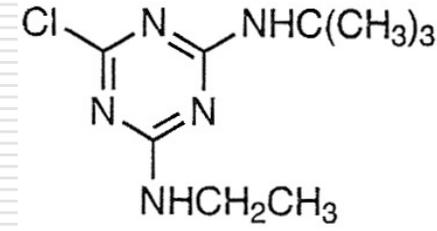
Erbicidi della classe delle s-triazine



Atrazina

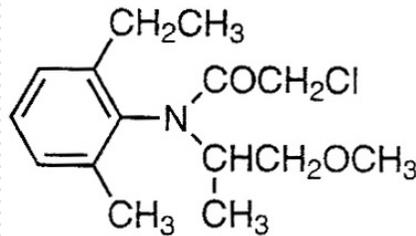


Simazina



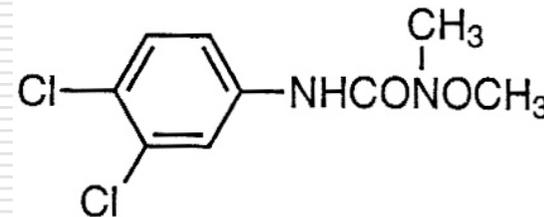
Terbutilazina

Erbicidi derivati della cloroacetanilide



Metolaclor

Erbicidi derivati della fenilurea

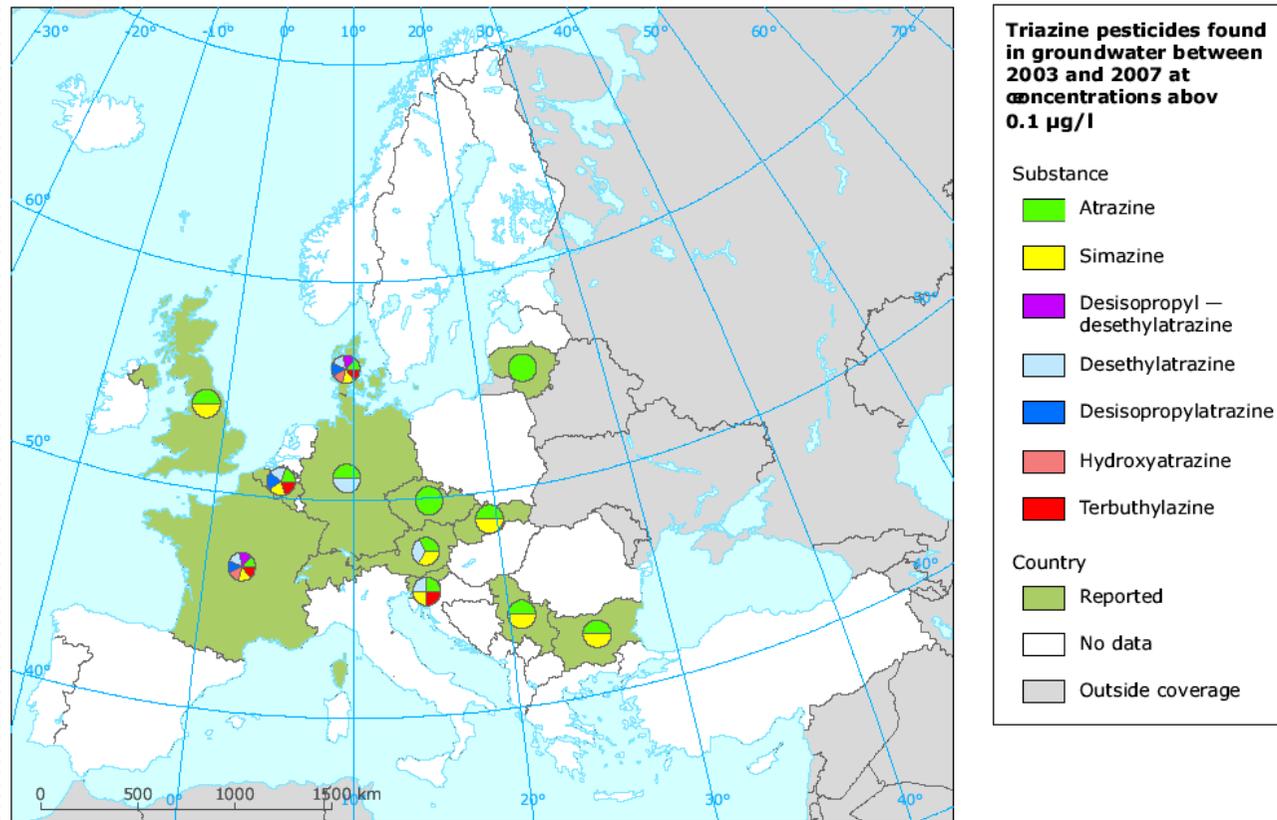


Linuron



Contaminanti tossici e persistenti: Pesticidi nelle acque di falda in Europa

Map 2.7 Triazine pesticides found in groundwater on at least one sampling occasion between 2003 and 2007, at concentrations above 0.1 µg/l



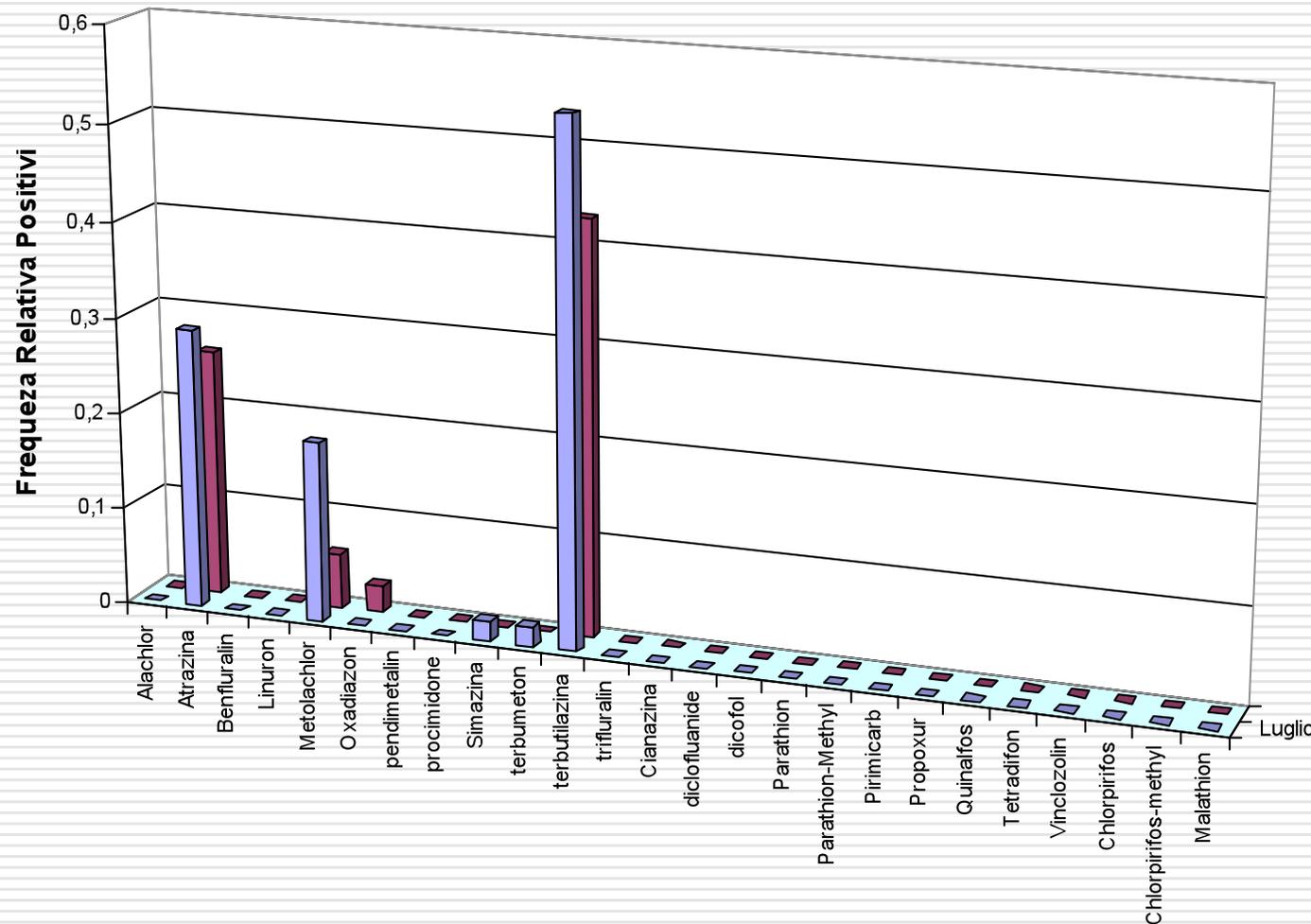
Erbicidi della classe delle s-triazine riscontrati almeno una volta negli anni 2003-2007 a livelli di concentrazione > 0.1 microgrammi/L nelle acque di falda in Europa. 0.1 µg/L è il limite di legge per i pesticidi nelle acque potabili. Fonte: Database EIONET della EEA, www.eea.europa.eu/themes/water

Note: The data shown do not reflect the frequency with which the threshold has been exceeded. All reported concentrations for Switzerland are ≤ 0.1 µg/l.

Source: Data are sourced from Eionet and, in the case of Denmark, supplemented by information from the Danish national groundwater monitoring program (1989–2007) and the Geological Survey of Denmark and Greenland. Data from Switzerland has been provided but for no substance has a concentration greater than 0.1 µg/l been recorded.



Contaminanti tossici e persistenti: Pesticidi nel bacino del Po



Frequenze di campioni positivi (concentrazione di analita > 0.02 µg/L) per i corsi d'acqua più importanti nell'alto bacino del Po nei mesi di luglio e agosto 2004. Notare l'elevata positività per gli erbicidi Atrazina, Terbutilazina e Metolachlor. Dati ARPA Piemonte e Regione Piemonte Assessorato all'Ambiente



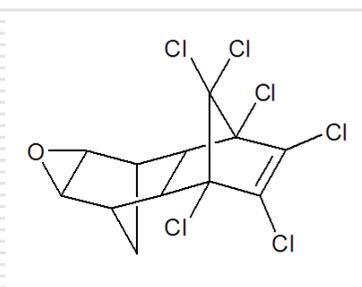
Contaminanti tossici e persistenti: La sporca dozzina (POPs)

La convenzione di Stoccolma sugli **Inquinanti Organici Persistenti (Persistent Organic Pollutants, POPs)** è un trattato internazionale per la protezione dell'ambiente e della salute umana da alcuni composti organici tossici e persistenti ponendo delle restrizioni su o bandendo la produzione, l'uso, il commercio e lo stoccaggio. Firmato nel Maggio 2001 da 92 nazioni e la Commissione Europea, il trattato copre 12 POPs (la sporca dozzina). Ad agosto 2010 alla sporca dozzina sono stati aggiunti altri 9 composti chimici (pesticidi e ritardanti di fiamma).

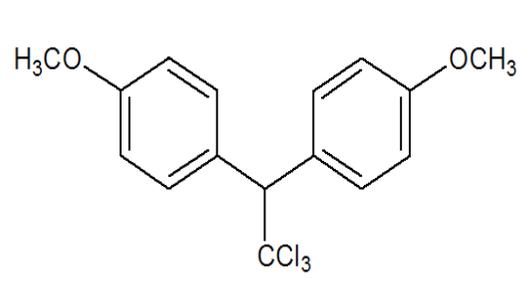
I POPs sono dei composti chimici organici aventi proprietà tossiche (non necessariamente acute, ma anche croniche), resistenti alla degradazione nell'ambiente e che danno fenomeni di bioaccumulazione. Sono tutti composti organoalogenati. Sono classificati in tre categorie.

Categorie	Allegati	I primi 12 POPs	I nuovi 9 POPs
Pesticidi	A: banditi	Aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor, esaclorobenzene (HCB), mirex, toxaphene, DDT	Chlordecone, alpha hexachlorocyclohexane, beta hexachlorocyclohexane, lindane, pentachlorobenzene
Prodotti chimici di uso industriale	B: restrizioni nell'uso	Policloro bifenili (PCB) e HCB	Hexabromobiphenyl, hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, pentachlorobenzene, perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride, tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether
Sotto prodotti	C: produzione non intenzionale	Dibenzo-p-diossine clorurate ('diossine'), dibenzofurani clorurati ('furani')	Alpha hexachlorocyclohexane, beta hexachlorocyclohexane and pentachlorobenzene

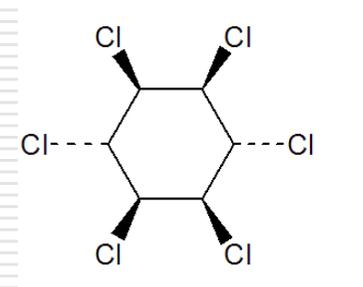
Contaminanti tossici e persistenti: La sporca dozzina (POPs)



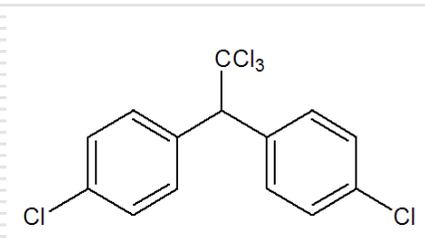
Dieldrin
(pesticida organoclorurato)



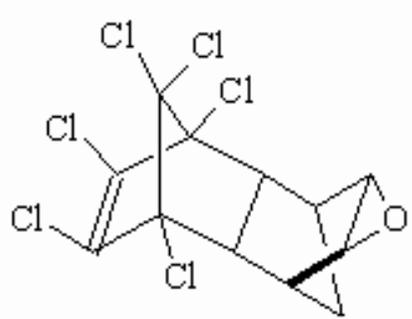
Metossicloro
(pesticida organoclorurato)



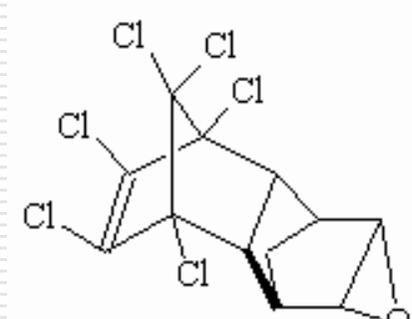
Lindano
(pesticida organoclorurato)



DDT



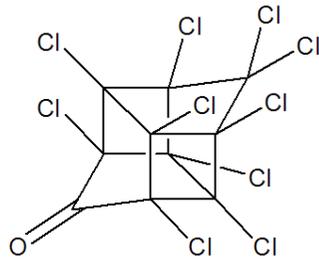
Dieldrin



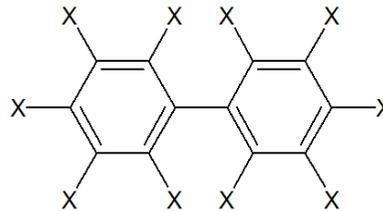
Endrin



Contaminanti tossici e persistenti: La sporca dozzina (POPs)

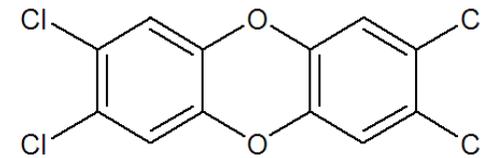


Clordecone
(pesticida organoclorurato)

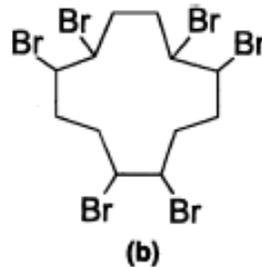
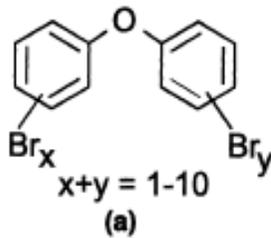


X = H or Cl

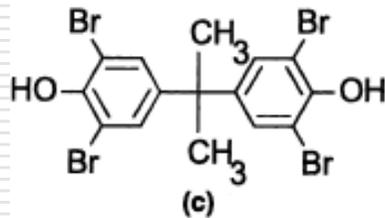
PCB
(policlorobifenili, isolanti)



2,3,7,8-TCDD
(diossina, prodotto di combustione)



Ritardanti di Fiamma Bromurati





POPs: Insetticidi Organo Clorurati

Anni 1940 e 1950: introduzione di insetticidi organoclorurati che, rispetto ai pesticidi tradizionali (SO₂, fluoruri, composti dell'arsenico, tossici per l'uomo e solubili in acqua) sono:

- 1)Stabili verso decomposizione e degradazione ambientale
- 2)Bassa solubilità in acqua
- 3)Elevata lipofilia
- 4)Tossicità acuta elevata per insetti, bassa per uomo

DDT introdotto durante seconda guerra mondiale dalla Geigy (Svizzera). Il DDT è uno dei primi esempi di pesticida ad elevata tossicità acuta per gli organismi bersaglio e bassa tossicità per l'uomo e i mammiferi

Lo scopritore (Muller) ha ricevuto premio Nobel per medicina nel 1948



POPs: Tossicità acuta ed effetti cronici

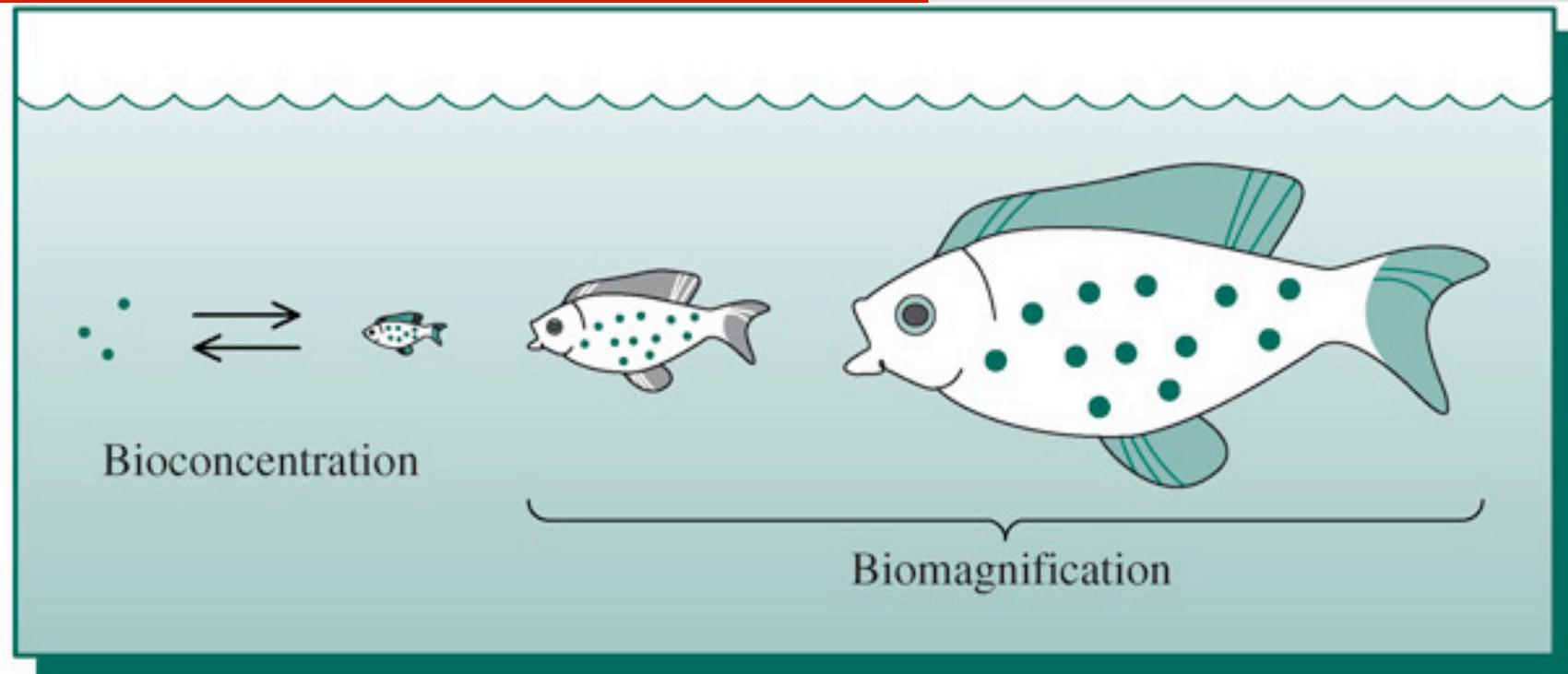
- ❑ Ma se DDT e gli altri POPs sono poco solubili in acqua e hanno bassa tossicità acuta perché sono un problema?
- ❑ Esposizione ad un agente chimico: prodotto della concentrazione per il tempo a cui si è esposti
- ❑ Tossicità acuta: effetti che si ottengono (avvelenamento e, al limite, morte) in seguito ad esposizione di singola dose (tempo breve, concentrazione relativamente alta)
- ❑ Effetti cronici: effetti dovuti ad esposizioni a concentrazioni basse (anche molto al di sotto di quelle per cui si hanno effetti acuti) per tempi lunghi. Effetti:
 - Cancro
 - Malformazioni congenite
 - Molti composti organici persistenti hanno strutture simili a ormoni, quindi agiscono come *INTERFERENTI ENDOCRINI* (*endocrine disruptors*), ad es comportandosi come estrogeni e quindi interferendo con l'apparato riproduttivo



POPs: Effetti cronici, Bioconcentrazione e Bioamplificazione

- ❑ Nonostante la bassa solubilità in acqua, molti POPs hanno concentrazioni nei tessuti degli organismi acquatici molto più alte (anche ordini di grandezza rispetto alla concentrazione in acqua)
- ❑ Perché: sono composti lipofili quindi si concentrano nelle strutture lipidiche degli organismi viventi, in particolare nei tessuti adiposi, e li rimangono poiché non vengono metabolizzati
- ❑ Il fenomeno si chiama BIOCONCENTRAZIONE
- ❑ Gli organismi acquatici accumulano sostanze chimiche non solo per contatto con l'acqua, ma anche con il cibo che ingeriscono. Per questo la concentrazione nei tessuti di sostanze chimiche aumenta in modo consistente nel procedere lungo la catena alimentare. Il fenomeno si chiama BIOAMPLIFICAZIONE (Biomagnificazione).
- ❑ Collettivamente i due fenomeni vengono detti *Bioaccumulazione* e amplificano gli effetti biologici cronici delle sostanze che bioaccumulano (es interferenza endocrina, cancro)
- ❑ La bioaccumulazione porta inoltre ad esposizione umana attraverso la catena alimentare.
- ❑ In genere organismi all'inizio della catena trofica sono meno contaminati (il mercurio bioamplifica negli organismi marini, meglio mangiare sardine che tonni)

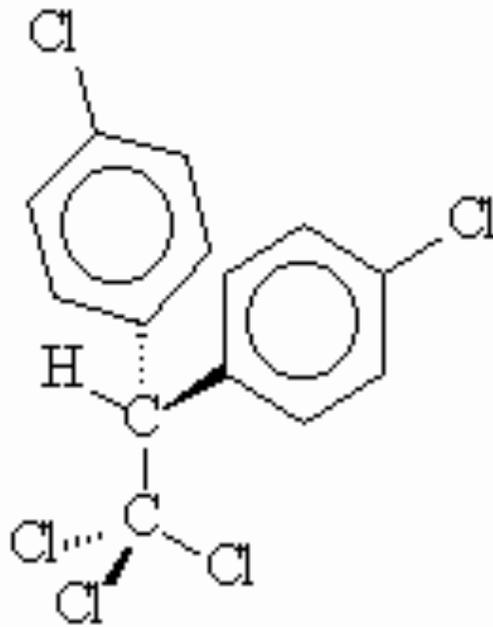
POPs: Effetti cronici, Bioconcentrazione e Bioamplificazione



Rappresentazione schematica dei fenomeni di Bioconcentrazione e bioamplificazione (biomagnificazione)



DDT



DDT

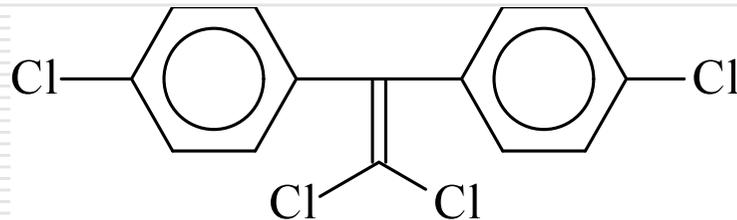
Introdotta durante la II guerra mondiale, ora bandita nei paesi occidentali.

Tossico verso insetti poiché blocca i canali del Na⁺ nei neuroni mantenendoli aperti (spasmi)

Notevole importanza nel controllo della malaria

Persistente nell'ambiente (semivita oltre 50 anni)

Alcune specie animali lo metabolizzano dechlorurandolo a DDE (inattivo). Sviluppo di specie di insetti resistenti che metabolizzano DDT a DDE.

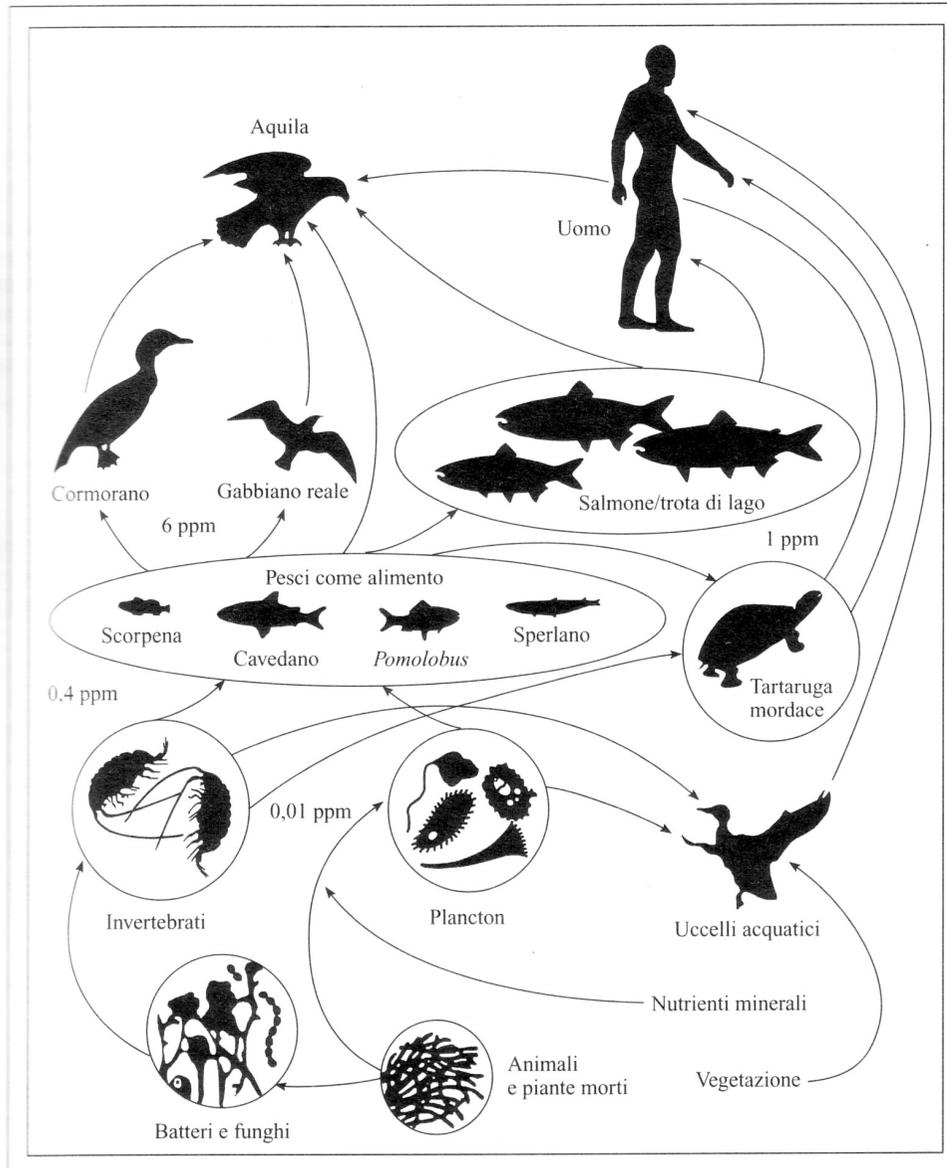


DDE, struttura planare

Sia DDT che DDE hanno basse tossicità acute per uomo ma *bioaccumulano*

DDE Interferente endocrino negli uccelli (metabolismo calcio: guscio uova troppo sottile, declino popolazione gabbiani)

Bioamplificazione del DDT



Il contatto dell'uomo con DDT non avviene attraverso aria o acqua contaminate, ma attraverso la catena alimentare.

Nei grandi laghi americani si passa da concentrazioni in fase acquosa di 0.000003 ppm a concentrazioni nelle trote fino a 6 ppm (bioamplificazione 10^7) (riserva di DDT: sedimenti dei laghi)



Kow e Biomagnificazione

Fattore di Bioconcentrazione (BCF): rapporto fra la concentrazione di una sostanza chimica nei tessuti di un organismo vivente e concentrazione nell'ambiente circostante (equilibrio di ripartizione).

Una costante termodinamica che fornisce una misura del BCF è la costante di ripartizione ottanolo/acqua, K_{ow} , poiché l'ottanolo è un buon modello per i tessuti adiposi animali (Per DDT $K_{ow} = 10^5$, $BCF = 20000-400000$)

Tabella 6.2 Dati selezionati per alcuni pesticidi

Pesticida	Solubilità in H ₂ O (ppm)	DL ₅₀ (mg/kg)	log K_{ow}
HCB	0,0062	3500-10 000	5,3
DDT	0,0034	115	3,9-6,2
Toxafene	n/a	85	2,9-3,3
Dieldrin	0,20	46	5,1-6,2
Mirex	0,20	700	5,8
Malathion	145	1375-2800	2,7
Parathion	24	3,6-13	n/a
Atrazina	30	1870-3080	2,3

Da notare che i valori riportati nelle pubblicazioni e riferiti a queste proprietà variano in base al laboratorio da cui provengono e agli animali da esperimento utilizzati (in genere ratti); in tal caso vengono riportati gli intervalli.

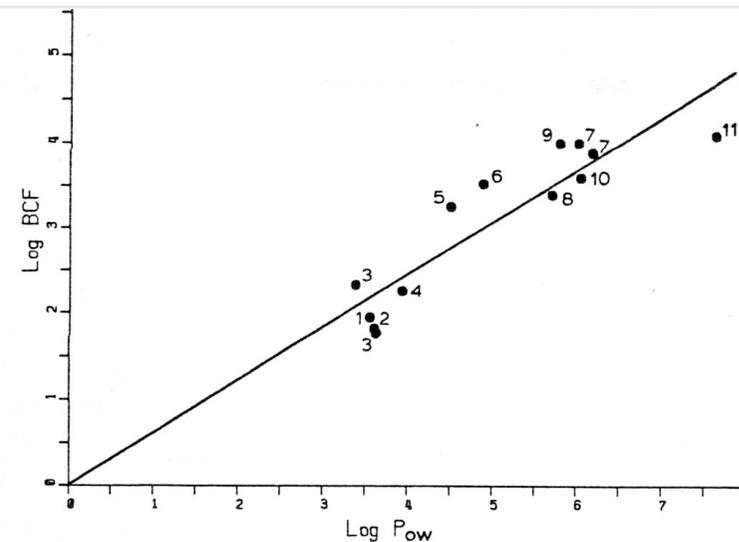
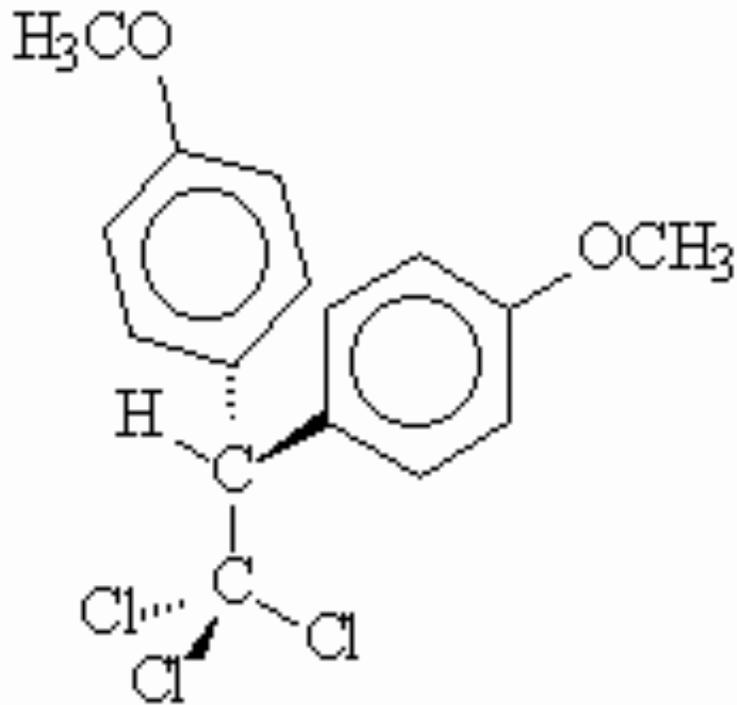


Fig. 4. Relationship between octanol-water partition coefficient (P_{ow}) and bioconcentration factor (Log BCF)

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 1,2-dichlorobenzene | 7. Hexachlorobenzene |
| 2. 1,3-dichlorobenzene | 8. 4-chlorobiphenyl |
| 3. 1,4-dichlorobenzene | 9. 2,3,4,5-tetrachlorobiphenyl |
| 4. 1,2,4-trichlorobenzene | 10. 3,4,3',4' tetrachlorobiphenyl |
| 5. 1,2,3,5-tetrachlorobenzene | 11. 2,4,2',4' tetrachlorobiphenyl |
| 6. Pentachlorobenzene | |

Analoghi del DDT

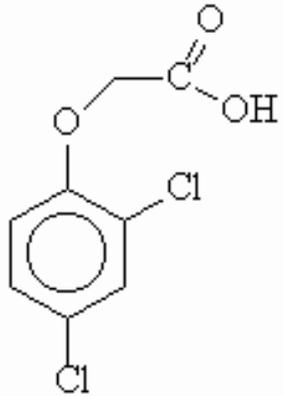


Methoxychlor

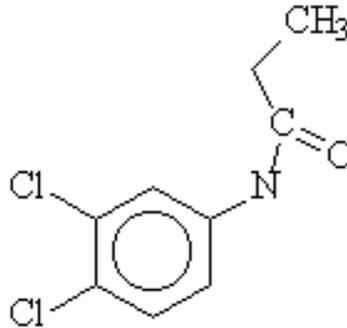
Molecola con meccanismo d'azione analogo a DDT. L'inserimento di gruppi metossi aumenta biodegradabilità e diminuisce K_{ow}



Erbicidi fenossiacilici



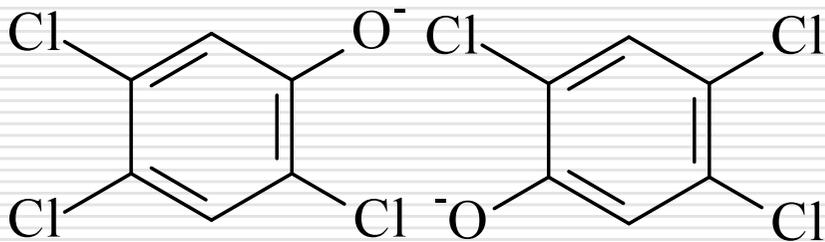
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid



Propanil

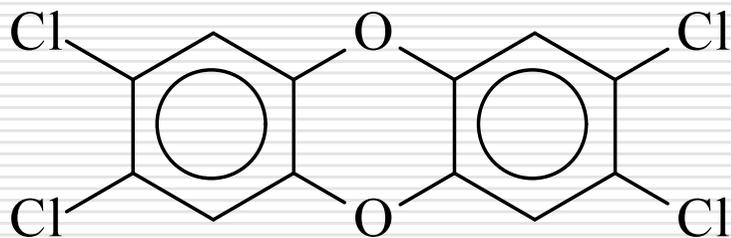
Acido 2,4-diclorofenossiacetico (2,4-D)
 Acido 2,4,5-Triclorofenossiacetico (2,4,5-T)
 Erbicidi e defolianti ad ampio spettro

Questo è un caso in cui sono i contaminanti del composto ad essere molto pericolosi.



Formazione di diossine da Sintesi del 2,4,5-triclorofenolo

Incidente di Seveso (1976)



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina



Diossine

Altre fonti di diossine

Sottoprodotti nel processo di sbiancamento della polpa di legno *con ipoclorito* nell'industria della carta

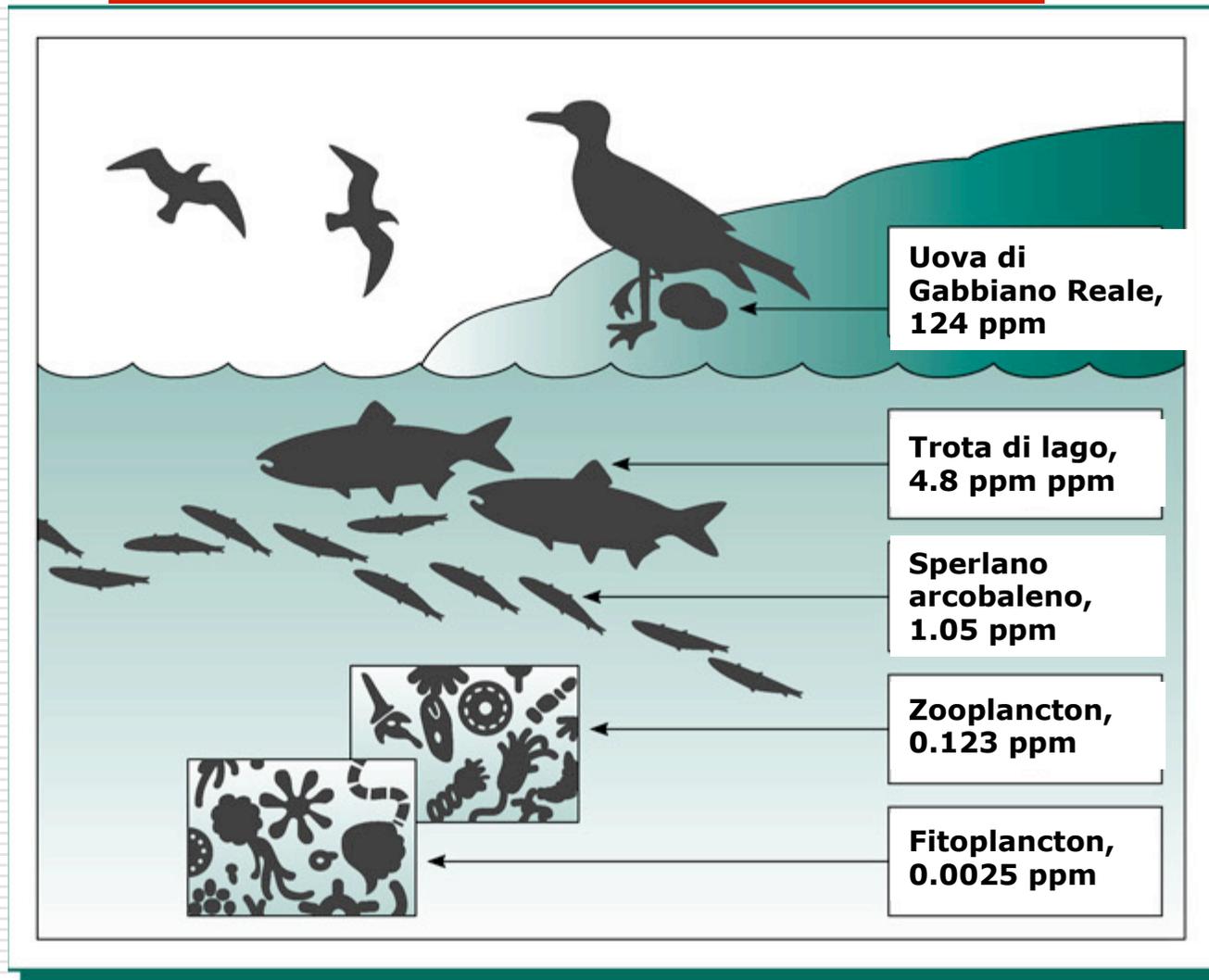
Combustione di materia organica in presenza di Cl (inceneritori: incenerimento ad alta T in presenza di scavenger di cloro (CaCO₃))

Esistono numerosi congeneri delle diossine clorate. Quella avente maggiore tossicità acuta è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina.

Il 90% dell'esposizione umana alle diossine deriva dalla catena alimentare (carne, pesce, latte e derivati)

I livelli di diossine nel tessuto adiposo dell'uomo sono a livello di 10-1000 pg/g, con prevalenza dei congeneri a 7 ed 8 atomi di cloro

Bioamplificazione dei PCB



Bioamplificazione dei PCB nella catena alimentare dei grandi laghi del Nord America

(fonte: *the State of Canada's Environment*, Ottawa, Government of Canada, 199)



Contaminanti Tossici: Interferenti endocrini

- ❑ Molti contaminanti si comportano come **interferenti endocrini** (*Endocrine disrupting chemicals, EDCs*)
- ❑ Un EDC è un composto esogeno, usualmente uno xenoestrogeno che, quando assorbito da un organismo, ha la capacità di interferire le normali funzioni dell'organismo, attraverso effetti sulla produzione di, risposta a o trasporto di ormoni naturali che sono responsabili del mantenimento dell'omeostasi, della riproduzione, dello sviluppo o/o del comportamento.

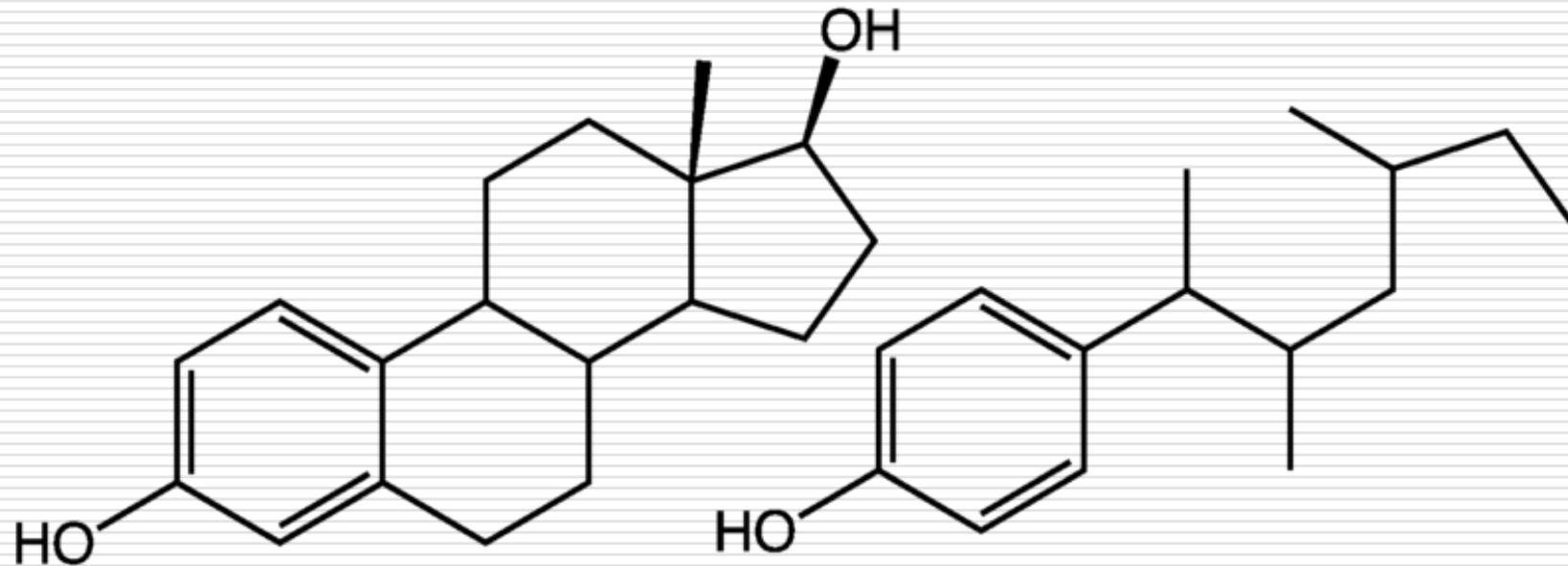


Contaminanti Tossici: Interferenti endocrini

Chemical/Element	Common Usage	Example Hormone Target	Organism Type Impacted
Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)	Flame retardants	Thyroid	Mammals, Birds, Reptiles, Fish
DDT	Insecticide	Estrogen	Mammals, Birds, Reptiles, Amphibians, Fish, Invertebrates
PCBs	Industrial	Cortisol	Mammals, Birds, Reptiles, Amphibians, Fish, Invertebrates
Cadmium	Batteries	Adrenaline	Mammals, Birds, Fish
Fenoxycarb	Insecticide	Juvenile	Invertebrates
Bisphenol A	Plasticizer	Estrogen	Mammals, Birds, Amphibians, Fish, Invertebrates
Nonylphenol	Plasticizer	Estrogen	Mammals, Birds, Amphibians, Fish, Invertebrates

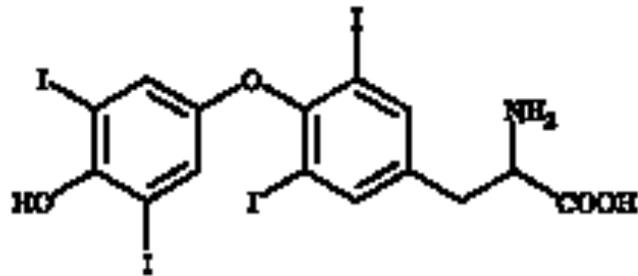


Contaminanti Tossici: Interferenti endocrini

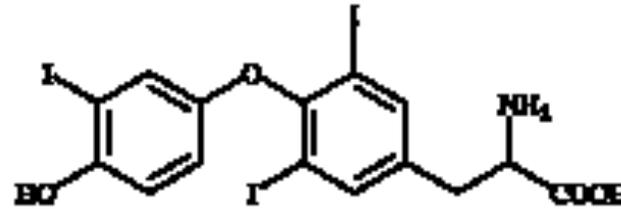


Similitudine strutturale fra Estradiolo (a sinistra) il più importante degli estrogeni umani e nonilfenolo (a destra, prodotto di degradazione dei detergenti, vedi diapositiva su contaminanti emergenti)

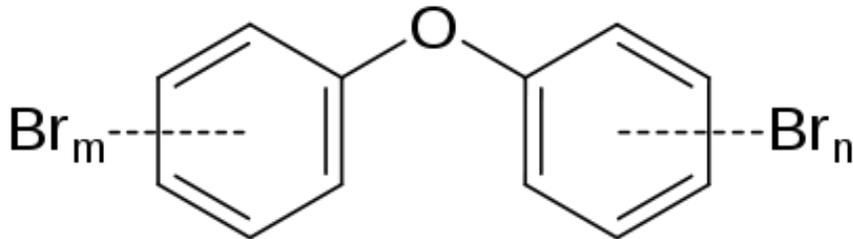
Contaminanti Tossici: Interferenti endocrini



(T₄) Ormoni Tiroidei



(T₃)



Ritardanti di fiamma bromurati

La transtiretina è la proteina che trasporta ormone tiroideo T₄ nel sangue. I metaboliti idrossilati dei PBDE (in particolare 2,2',4,6'-tetraBDE) si legano ad essa influenzando trasporto ai recettori. Inoltre possono legarsi ai recettori del T₃ influenzando la regolazione dei geni dipendenti dall'ormone tiroideo

<http://www.endo-society.org/journals/ScientificStatements/>



Contaminanti Tossici: Metalli Pesanti

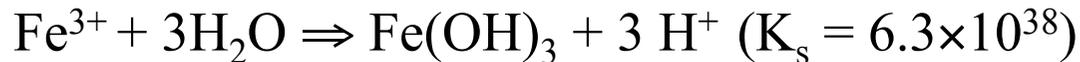
- ❑ Heavy Metals, metalli pesanti non c'entra nulla con la musica rock, ma si riferisce ad un gruppo di metalli di transizione o metalloidi di densità elevata che quando sono presenti in acqua come acquazioni (non complessati) sono particolarmente tossici per l'uomo
- ❑ I più rappresentativi del rischio ambientale sono mercurio (Hg), piombo (Pb), Cadmio (Cd), Cromo (Cr) e arsenico (As)
- ❑ La loro tossicità è associata alla elevata affinità dei loro cationi per lo zolfo. I gruppi sulfidrilici -SH normalmente presenti in enzimi che controllano attività metaboliche critiche si legano facilmente ad essi e l'enzima viene inattivato.
- ❑ L'unico che dà bioamplificazione nella catena alimentare è il mercurio, e il consumo di pesci contaminati è la maggior fonte di esposizione per l'uomo
- ❑ Molti organismi acquatici bioconcentrano metalli pesanti (es ostriche e mitili possono contenere livelli di Hg e Cd 100000 volte superiori alle acque in cui vivono)
- ❑ Hg: sorgenti - centrali elettriche a carbone (contiene Hg), inceneritori di rifiuti solidi urbani (batterie, lampade al neon (in realtà è l'Hg che produce luce), alcuni tipi di dispositivi elettrici). Sia il metallo che i sali sono volatili e le maggiori fonti di contaminazione per le acque sono le deposizioni atmosferiche. Effetti - Il Hg e i suoi Sali vengono trasformati nei sedimenti in metilmercurio da azione microbica. Il metilmercurio è molto più tossico dello ione Hg^{2+} e rappresenta la forma più tossica seguita dal vapore del metallo, in quanto passa con facilità le membrane cellulari e bioaccumula. Supera la barriera ematoencefalica e placentare. I principali effetti tossici sono a carico del sistema nervoso centrale.
- ❑ Cd: sorgenti - metallurgia di Pb, Zn e Cu ai cui minerali è spesso associato, combustione del carbone (come per Hg), inceneritori e discariche di rifiuti solidi urbani (è presente nelle batterie ed è stato usato come pigmento per colori e materie plastiche). Relativamente volatile, viene trasportato negli acquiferi tramite il particolato atmosferico. Effetti - esposizione cronica porta ad accumulo in fegato e reni ed a malattie renali
- ❑ As: vedi acque potabili.



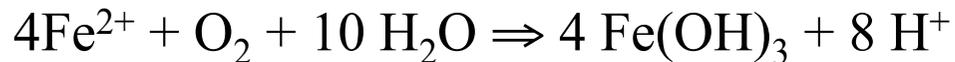
Drenaggio acido da miniere: mobilizzazione di metalli tossici

Acque di falda: anossiche, elevato contenuto Fe^{2+} solubile

La riossigenazione comporta ossidazione Fe^{2+} a Fe^{3+} , molto meno solubile

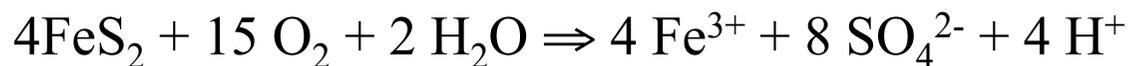


Reazione complessiva



Con conseguente acidificazione dell'acqua

Una reazione analoga può avvenire in *miniere abbandonate* in cui vi siano depositi di *pirite* (FeS_2) (miniere di carbone) o altri *solfori metallici*. Pirite (e solfuri in genere) è stabile e insolubile in assenza di O_2 . In presenza di O_2 ed acqua:



Con produzione di acido solforico ($\text{pH} < 2$)



Drenaggio acido da miniere 2

Infiltrazioni di acqua superficiale ossigenata in miniere abbandonate possono provocare l'acidificazione delle stesse (*drenaggio acido*)

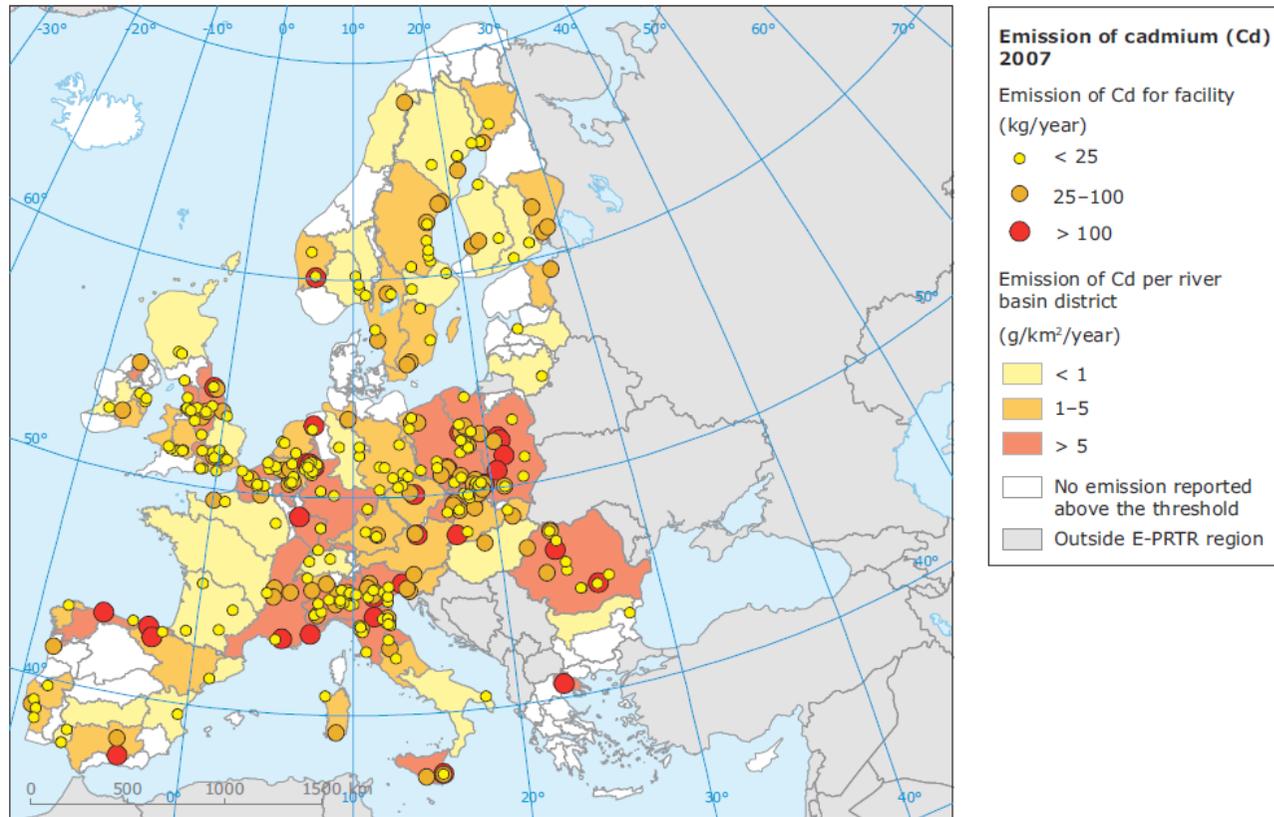
Le acque di drenaggio acido possono solubilizzare metalli tossici, normalmente presenti nell'ambiente in forma insolubile, e contaminare corpi idrici.

Notare come in genere le reazioni di ossidazione producano acidificazione.



Emissioni di metalli tossici negli acquiferi: Cadmio

Map 2.2 Emissions of cadmium to water based on E-PRTR reporting of 2007 data

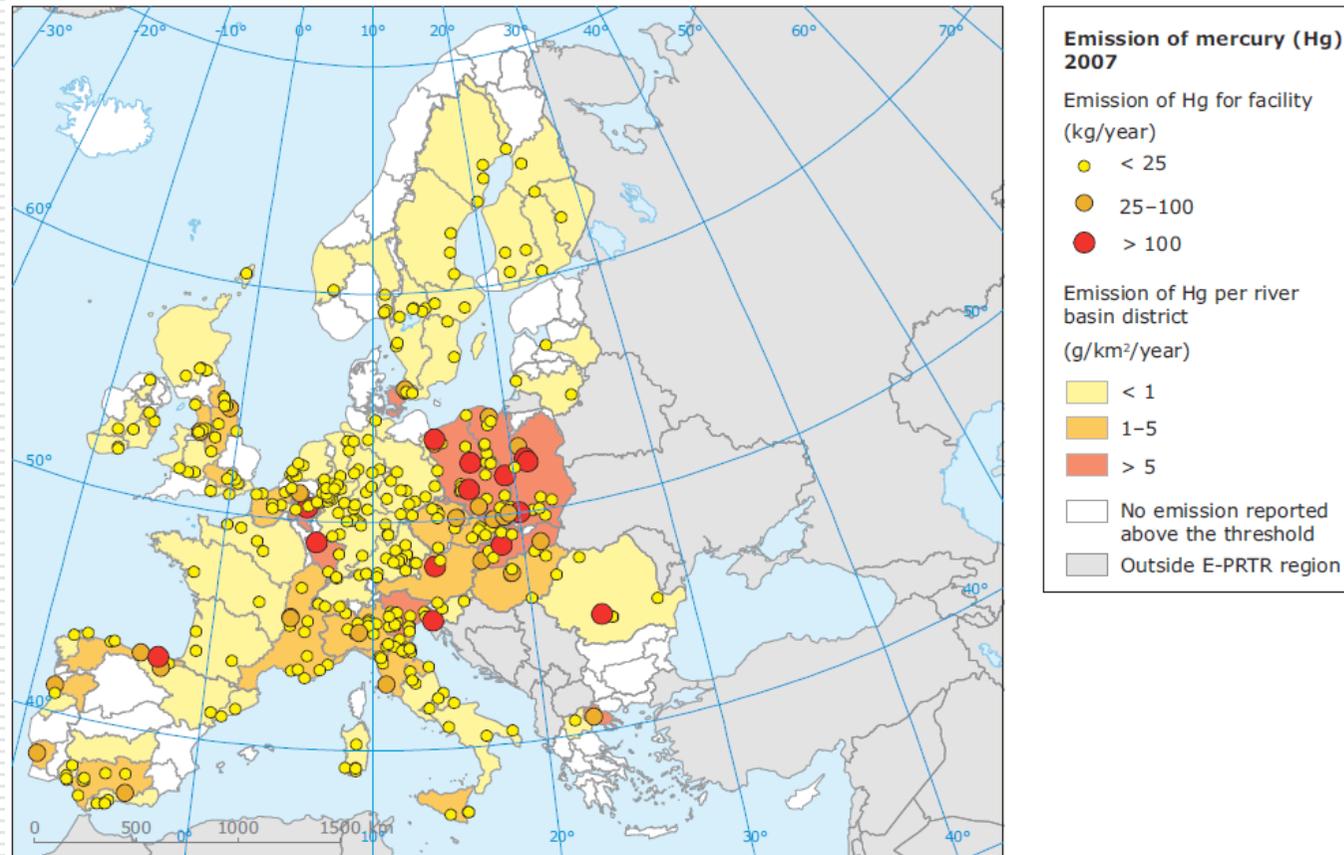


Note: Reported emissions (releases) are from the following E-PRTR sectors; energy; production and processing of metals; mineral industry; chemical industry; waste and water management; paper and wood production and processing; animal and vegetable products from the food and beverage sector, other activities.

Source: Version 2 published on 8 June 2010; www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/ds_resolveuid/474c9e597ecce6a79bfc63ba5be76ba7.

Emissioni di metalli tossici negli acquiferi: Mercurio

Map 2.3 Emissions of mercury to water based on E-PRTR reporting of 2007 data



Note: Reported emissions (releases) are from the following E-PRTR sectors; energy; production and processing of metals; mineral industry; chemical industry; waste and water management; paper and wood production and processing; animal and vegetable products from the food and beverage sector, other activities.

Source: Version 2 published on 8 June 2010; www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/ds_resolveuid/474c9e597ecce6a79bfc63ba5be76ba7.



I trattamenti delle acque reflue

- Attualmente nei paesi industrializzati la legislazione impone il trattamento delle acque reflue civili (fognarie) e industriali ha portato ad un buon controllo dei macroinquinanti e il bando e il controllo dei POPs ad un declino della loro concentrazione nei sistemi acquatici
- Impianto di trattamento reflui urbani è in genere costituito da:
 - Impianto di *trattamento fisico o primario* (filtrazione solidi sospesi, eliminazione oli (desabbiatura, disoleatura))
 - Impianto di *trattamento biologico* aerobio con sistema di denitrificazione (eliminazione di BOD, nitrati, fosfati) o *trattamento secondario*. Non si utilizzano, quando possibile trattamenti chimici perché più costosi. I batteri dei trattamenti biologici lavorano gratis ed utilizzano come reagente per distruggere il carico inquinante l'ossigeno dell'aria che non costa nulla
 - I *trattamenti terziari* sono trattamenti di tipo chimico o chimico-fisico (filtrazione su carboni attivi, osmosi etc) per eliminare contaminanti non biodegradabili, ma sono costosi e riservati, quando necessario, alle acque destinate al consumo umano

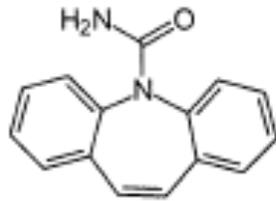


Contaminanti Emergenti

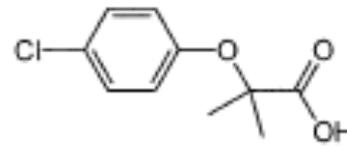
- Problema degli attuali trattamenti delle acque fognarie: viene distrutto il solo carico organico biodegradabile. Sostanze organiche non biodegradabili attraversano l'impianto di depurazione indenni. Alcune sostanze si biodegradano solo parzialmente e producono sostanze pericolose e persistenti. Molte di queste sostanze sono interferenti endocrini
- Esempi di contaminanti emergenti rivelati nelle acque naturali a livelli fra ppb e ppt (miglioramento nelle tecniche di analisi chimica delle acque)
 - Farmaci e droghe (per definizione antibiotici non sono degradati da batteri. Dopo assunzione vengono escreti con le urine. Analogo destino le droghe, gli analgesici (Codeina, Ibuprofen, acetaminofen, aspirina, diclofenac, fenoprofen), psicofarmaci (diazepam), regolatori del metabolismo lipidico, beta-bloccanti, Steroidi e contraccettivi (es estradiolo, estrone)
 - Prodotti per l'igiene personale (profumi (es macrocicli), filtri solari (benzofenone), repellenti per insetti (N,N-dietiltoluamide))
 - Antisettici (triclosan, chlorophene)
 - Detergenti, additivi di detergenti, ma in particolare loro prodotti di degradazione (EDTA, utilizzato come agente addolcente, Nonilfenolo, prodotto di degradazione di detergenti etossilati avente azione simil estrogenica)
- Sotto questo punto di vista le acque divengono uno "specchio" della società e delle sue "malattie"



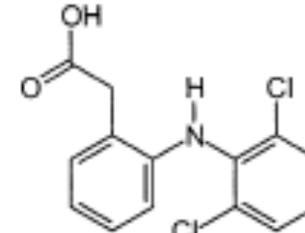
Contaminanti Emergenti



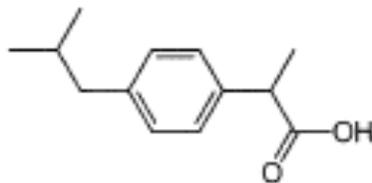
Carbamazepine



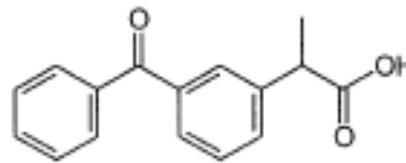
Clofibric acid



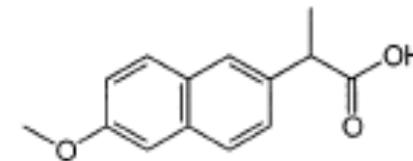
Diclofenac



Ibuprofen



Ketoprofen



Naproxen

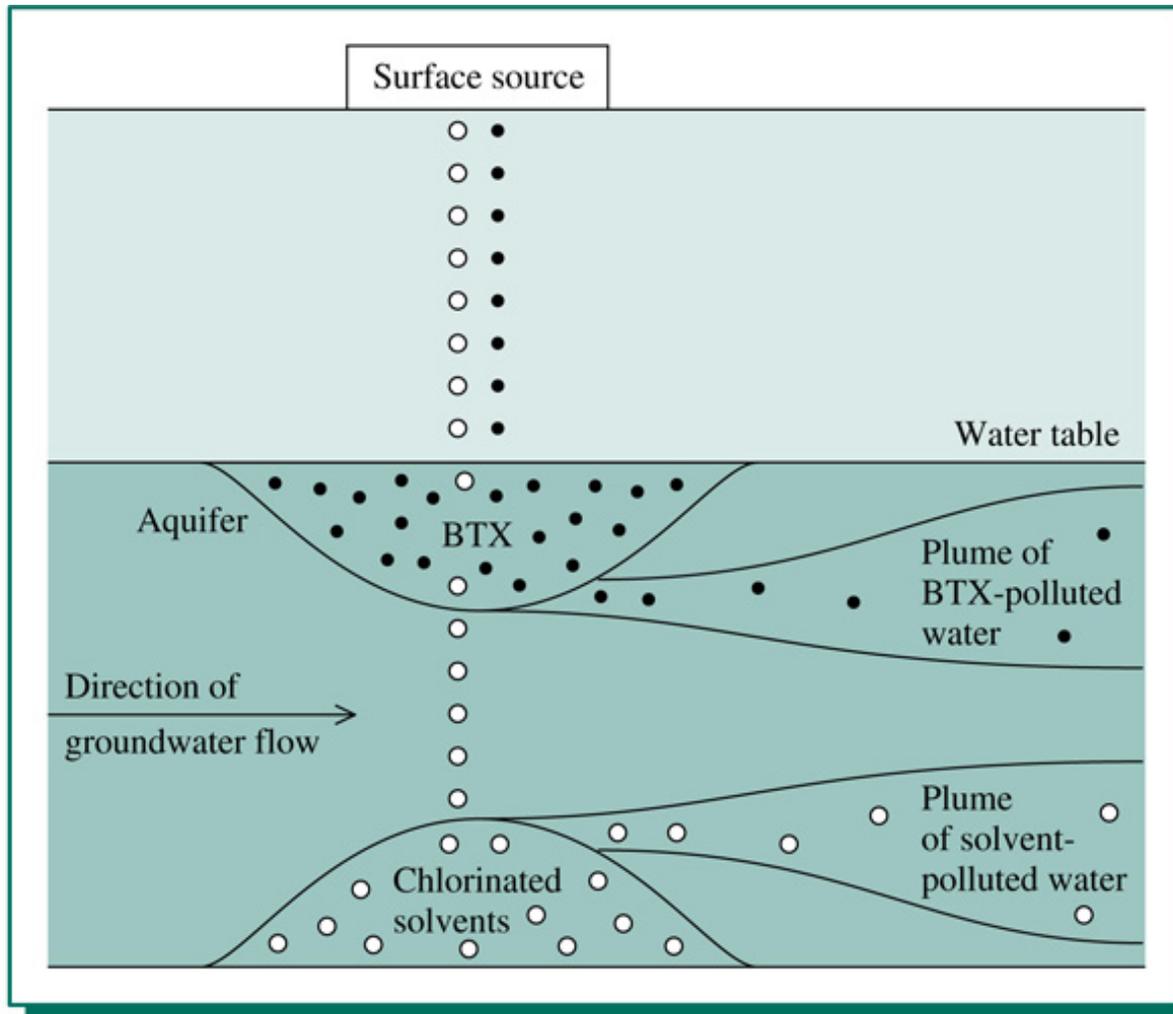


Contaminazione acque di falda

- ❑ Problema poiché circa un quarto delle acque potabili viene ricavato da acque di falda, inoltre sono anche utilizzate per irrigazione
- ❑ Percolamenti da discariche di rifiuti
- ❑ Percolamenti da sistema fognario
- ❑ Percolamenti da suoli agricoli (fertilizzanti, pesticidi)
- ❑ Incidenti e perdite da serbatoi, ovvero da attività industriali, che rilasciano oli, solventi e altri composti chimici che si infiltrano nel suolo e raggiungono la falda (solventi clorurati, Benzene-Toluene-Etilbenzene-Xileni (BTX) da benzine, nuovi antidetonanti da benzine (Metil-t-butil etere, pericoloso perché molto solubile in acqua)



Contaminazione Acque di Falda



Descrizione schematica della contaminazione di acque di falda da una sorgente in superficie di un liquido immiscibile (es serbatoio di benzina (BTX) o di solventi clorurati che perde)

Particolarmente problematica la contaminazione da solventi clorurati, più densi dell'acqua si accumulano al fondo della falda

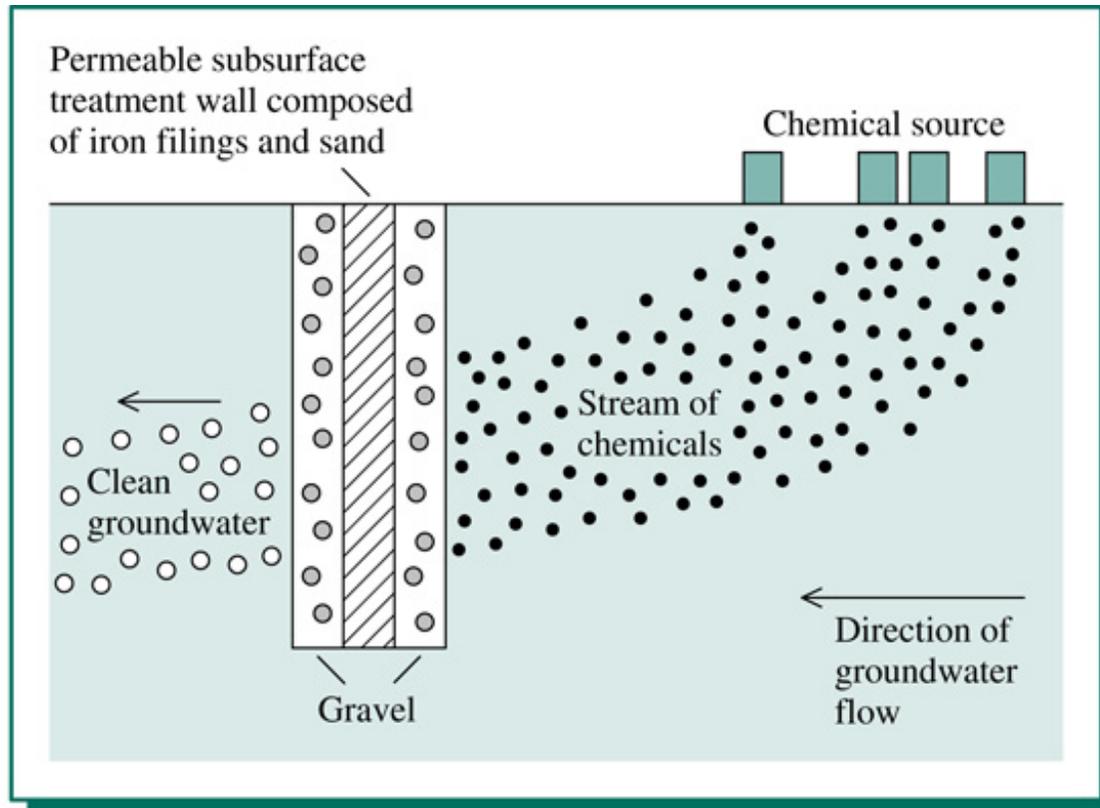
Anche se i liquidi sono immiscibili, sono comunque solubili in acqua e vengono trasportati dal movimento dell'acqua di falda formando un "plume" di acqua inquinata



Cotaminazione di acque di falda

- ❑ Una volta contaminate le acque di falda possono rimanere tali per anni o anche indefinitamente
- ❑ La bonifica di falde acquifere contaminate è estremamente costosa e spesso non possibile
- ❑ Approcci per decontaminazione
 - Se il contaminante è immiscibile, pompaggio del contaminante, ma resta il plume
 - Pump and treat (estrai, tratta e reinietta l'acqua purificata), costosissimo
 - Barriere di contenimento per evitare che la contaminazione si estenda
 - Barriere reattive (filtri) che intercettano il plume inquinato (es per solventi clorurati si utilizzano barriere di polvere di ferro metallico che declorura la molecola)
 - Iniezione di aria per desorbire inquinanti volatili
 - Iniezione di aria e batteri aerobi per la digestione di contaminanti biodegradabili (es BTX)

Contaminazione di acque di falda



Schema di barriera reattiva a base di sabbia e polvere di ferro per il trattamento "in situ" di acque di falda contaminate da solventi clorurati



Scienza, Qualità dell'Acqua Potabile e Salute Pubblica

Purezza Microbiologica: Necessità nota sin dagli Antichi Egizi

Nel mondo moderno: 1855, Epidemia di colera in Londra

Soluzione: Centralizzazione della distribuzione e disinfezione con cloro (clorazione)

Fine Anni 1970, New Orleans (USA). In alcuni quartieri della città incidenza di cancro al fegato, anche se bassa, statisticamente superiore ad altri quartieri.

Miglioramento delle metodologie Chimico–Analitiche: scoperta della presenza di **cloroformio** di neoformazione nelle acque trattate con cloro

Soluzione: cambiamento dei sistemi di disinfezione e purificazione dell'acqua potabile.



Le acque destinate al consumo umano ed i trattamenti di potabilizzazione

Obiettivo dei processi di potabilizzazione è l'eliminazione di batteri patogeni e di sostanze nocive o in grado di alterare le qualità organolettiche dell'acqua. La scelta del tipo di trattamento, o di una sequenza di trattamenti, è strettamente legata alle caratteristiche dell'acqua da cui si vuole ricavare acqua potabile: non esiste un trattamento di potabilizzazione universalmente valido.

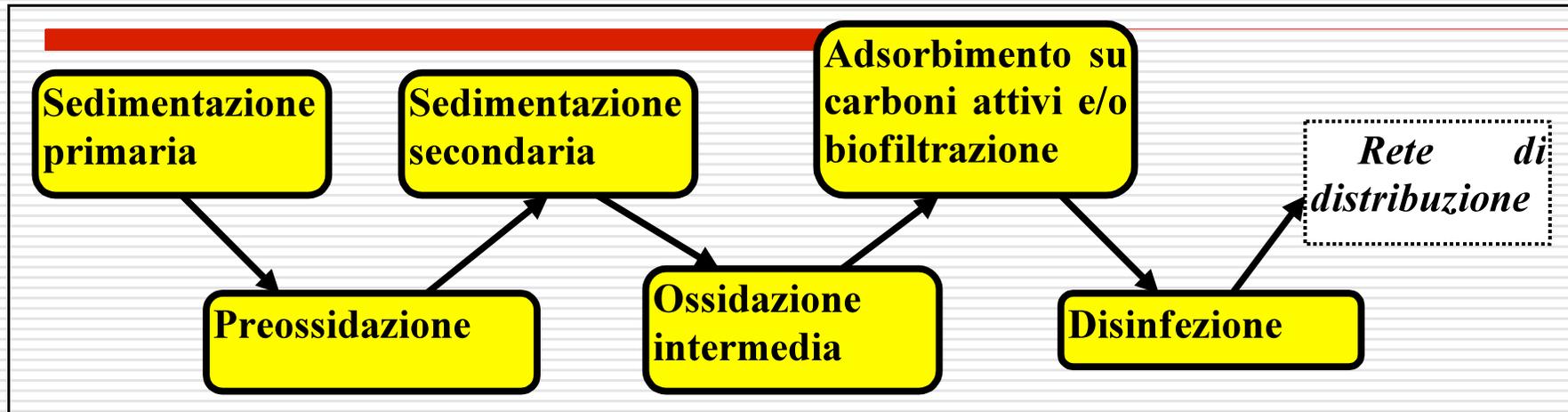
La prima procedura da adottare, a monte della potabilizzazione, è il mantenimento della qualità della sorgente di approvvigionamento, attraverso una adeguata protezione delle opere di presa ed il controllo delle possibili fonti di inquinamento, laddove possibile.

In genere l'acqua necessita di trattamenti prima di essere distribuita; qui di seguito si riportano i più comuni. Va tuttavia ricordato che tali trattamenti, oltre ad eliminare componenti indesiderabili, modificano la composizione dell'acqua potabile per la possibile presenza di residui e sottoprodotti.

Il trattamento minimo viene eseguito su acque di buona qualità (falda o sorgente) e consiste nel solo trattamento terziario di disinfezione. E' necessario che il disinfettante sia persistente, ovvero che assicuri l'asetticità anche della rete di distribuzione (*concentrazione di disinfettante residuo*). L'unico disinfettante che possiede queste caratteristiche è il cloro, in parte il biossido di cloro.



Trattamenti di potabilizzazione



Stadi di un programma di trattamento tipico per acque di qualità mediocre (acque superficiali, es. fiume), e comprendono trattamenti primari, secondari e terziari. Sono compresi stadi di ossidazione, adsorbimento, scambio ionico, biofiltrazione e rimozione di colloidali e solidi sospesi in modo da ottenere l'eliminazione della maggior parte del materiale organico ed inorganico disciolto



1) **Sedimentazione primaria.** Viene effettuata in un decantatore ed ha lo scopo di eliminare tutti i solidi sospesi sedimentabili. Se il pH è inferiore a 6.5 viene aumentato mediante aggiunta di CaO. Questa operazione favorisce l'aggregazione e la sedimentazione dei solidi sospesi, oltre che favorire la precipitazione di eventuali cationi di metalli pesanti.

2) **Lo stadio di preossidazione** serve: i - ad eliminare odori e sapori sgradevoli dovuti sia alla presenza di metalli, che di sostanze organiche naturali (composti solforati, metaboliti prodotti da muffe e funghi, es geosmina, isoborneolo) o di natura antropogenica; ii - ad ossidare ioni metallici, quali Fe^{2+} o Mn^{2+} in modo da facilitare la loro eliminazione nello stadio di coagulazione (Fe^{3+} e Mn(IV) sono più insolubili) e ad ossidare ioni ammonio; iii - migliorare lo stadio di flocculazione (sedimentazione secondaria); iv - inibire la crescita di alghe negli stadi successivi.

Se la necessità principale è l'ossidazione del ferro o del manganese è sufficiente portare il pH a 7 e aerare l'acqua (la velocità di ossidazione del Fe^{2+} da parte dell'ossigeno aumenta all'aumentare del pH). Se è anche necessario abbattere carico organico si devono utilizzare ossidanti più energici (Cl_2 o ipoclorito, ClO_2 , O_3 , perossidi).



3) **Sedimentazione secondaria** (coagulazione/flocculazione). La sedimentazione primaria elimina solo le particelle solide sedimentabili ($>10 \mu\text{m}$). L'eliminazione delle particelle più fini e dei colloidali (idrossidi metallici formati nello stadio di preossidazione, batteri ed altri colloidali organici) richiede l'aggiunta di un coagulante in modo da agglomerare queste particelle e renderle sedimentabili.. Si può utilizzare allume ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). A pH 6-8 si forma idrossido di alluminio insolubile gelatinoso, che provoca la coagulazione e sedimentazione delle particelle colloidali. Il pH deve essere controllato in modo accurato per evitare di contaminare l'acqua con Al^{3+} tossico. Sono disponibili anche altri coagulanti quali solfato ferrico (precipita come $\text{Fe}(\text{OH})_3$), particelle di silice, polielettroliti organici.

4) **Ossidazione intermedia**. Si effettua con un ossidante energetico (Cl_2 o ipoclorito, ClO_2 , O_3 , perossidi, si possono utilizzare anche trattamenti con luce UV) e serve ad abbattere ulteriormente il carico organico e ad aumentarne la biodegradabilità qualora lo stadio successivo sia una biofiltrazione. In quest'ultimo caso va eliminato l'ossidante residuo con un riducente (es solfito).

5) **Filtrazione su carboni attivi (e biofiltrazione)**. L'eliminazione dei microinquinanti tossici refrattari ai trattamenti di ossidazione viene assicurata dall'adsorbimento su carboni attivi. Il carbone attivo può anche funzionare da biofiltro per la biodegradazione del carico organico ancora presente se si dà la possibilità ai batteri di svilupparsi su esso. Il problema dell'adsorbimento su carboni attivi è che le sostanze inquinanti vengono trasferite di fase e non distrutte, per cui il carbone esaurito diventa un rifiuto tossico nocivo. Il carbone attivo elimina anche il Cl_2 .



6) **Disinfezione finale.** E' una parte essenziale del trattamento poichè rende l'acqua microbiologicamente sicura, assicurando l'eliminazione di ogni microorganismo residuo e previene la recontaminazione dell'acqua nella rete di distribuzione (nei sobborghi di grandi città il tempo di residenza dell'acqua nella rete di distribuzione può superare la settimana).

Il cloro, o l'ipoclorito, è il disinfettante più utilizzato. Altri disinfettanti sono l'ozono, il biossido di cloro, l'acqua ossigenata, la radiazione UV. Notare come questi siano anche gli ossidanti utilizzati nei precedenti stadi di purificazione. Il cloro, o l'ipoclorito, è l'unico a possedere una attività disinfettante residua, ovvero assicura l'asetticità dell'acqua nella rete di distribuzione. Gli altri disinfettanti sono specie poco stabili e il loro utilizzo deve essere seguito da una piccola dose di cloro per assicurare l'asetticità.



Trattamenti di abbattimento del carico organico e microbiologico

Viene effettuato con adatti sistemi ossidanti.

I più comuni sono:

- Cloro e ipoclorito
- Biossido di cloro
- Ozono

Caratteristiche richieste:

- Azione ossidante veloce e completa (assenza di sottoprodotti persistenti e tossici, sottoprodotti di disinfezione DPBs)
- Ampio spettro di azione (anche su composti refrattari)
- Azione battericida diretta e residua



Sottoprodotti di disinfezione (DBPs)

- **DBP:** Composto, eventualmente tossico, trovato nel campione in quantità 2–3 volte maggiore rispetto al campione non trattato.
- **Origini:**
 - Decomposizione del disinfettante
 - Reazione del disinfettante con la NOM, ovvero acidi umici e fulvici (azione alogeno-sostituente di HClO e HBrO formatisi nel trattamento di potabilizzazione)
 - Consorzi microbici in grado di produrre HClO (tramite enzimi cicloperossidasi)



Cloro e ipoclorito

□ **Caratteristiche:**

- $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ $E^\circ = 1.36 \text{ V}$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

□ **Vantaggi:**

- Efficacia disinfettante, persistenza
- Basso costo di impianto e gestione

□ **Svantaggi:**

- Molte sostanze non sono reattive (idrocarburi saturi)
- Produzione di sottoprodotti organoalogenati, tramite reazioni di addizione (CHCl_3)
- Formazione di HOBr in caso di presenza di bromuri in acque di alimentazione



Biossido di cloro

□ **Caratteristiche:**

- Principale prodotto di riduzione: clorito



□ **Vantaggi:**

- Solubilità elevata in acqua
- Riduzione di prodotti organoalogenati rispetto al Cl_2
- Maggior potere disinfettante
- Migliora odore e sapore acqua

□ **Svantaggi:**

- Instabile in soluzione per lunghi periodi, privo di potere disinfettante residuo
- Formazione di DBPs inorganici (cloriti e clorati) e, in presenza di Br^- , di organoalogenati



Ozono

□ **Caratteristiche:**

- $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O \quad E^\circ = 2.07 \text{ V}$
- Azione ossidante diretta ed indiretta (attraverso OH^\bullet)

□ **Vantaggi**

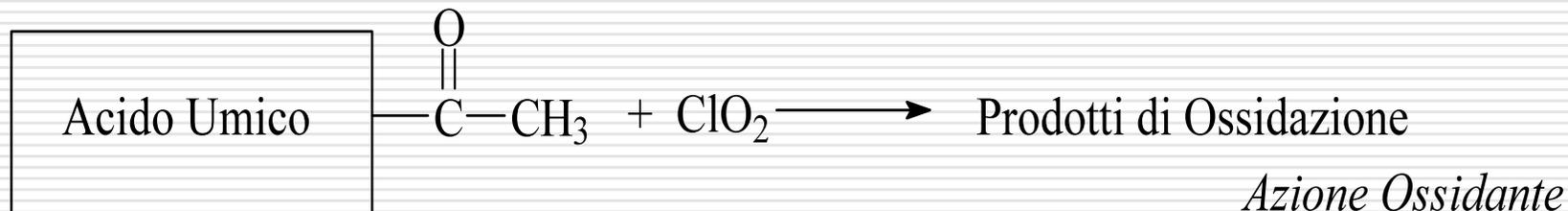
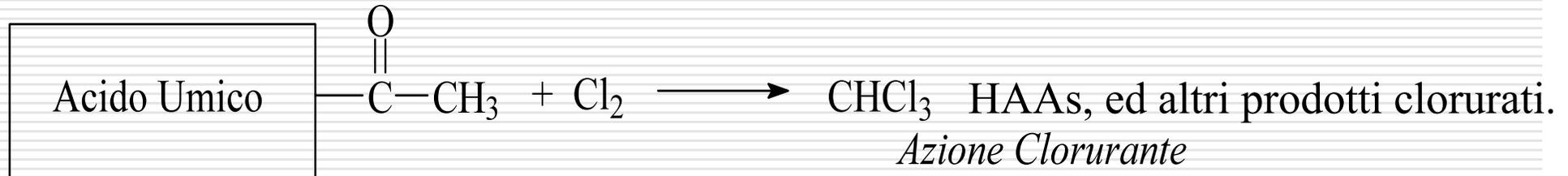
- Azione ossidante rapida su numerose sostanze organiche
- Principali DPBs: aldeidi, acidi organici (attività mutagenica ridotta)

□ **Svantaggi**

- Instabile, privo di potere disinfettante residuo
- Sottoprodotti di trattamento biodegradabili: crescita di microrganismi nel sistema di distribuzione
- DPBs bromurati se le acque di alimentazione contengono bromuri
- Costo, produzione in situ



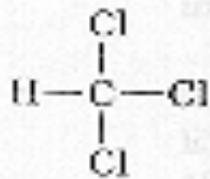
Meccanismo di formazione dei DBPs alogenati



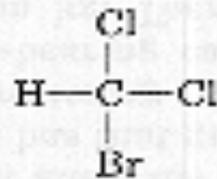
Meccanismo di formazione dei DBPs alogenati da Cl_2 o Br_2 e materia organica disciolta.



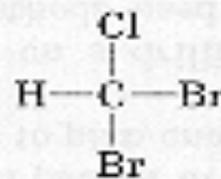
Strutture dei più comuni DBP da trattamento con Cloro



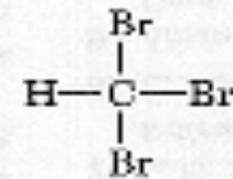
Chloroform



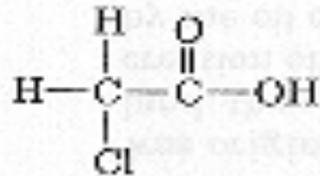
Bromodichloromethane



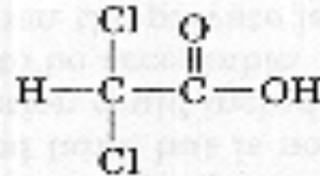
Dibromochloromethane



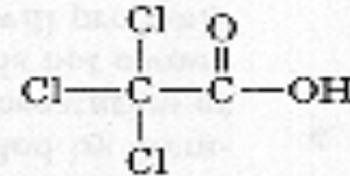
Bromoform



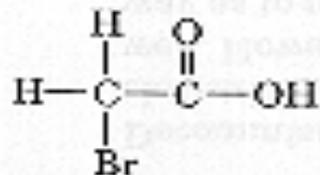
Chloroacetic acid



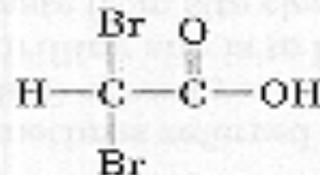
Dichloroacetic acid



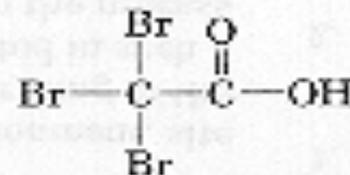
Trichloroacetic acid



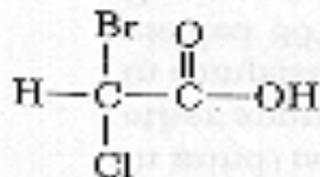
Bromoacetic acid



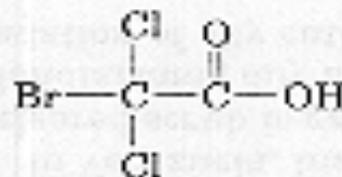
Dibromoacetic acid



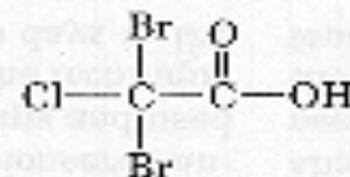
Tribromoacetic acid



Bromochloroacetic acid



Bromodichloroacetic acid



Dibromochloroacetic acid



Soluzioni alla problematica dei DBPs

- Limitazione della loro formazione, tramite:
 - Formulazione del ciclo di trattamento in base alle caratteristiche dell'acqua di alimentazione
 - Biofiltrazione e/o stadio di coagulazione efficace per rimozione dei precursori (materia organica)
 - Sostituzione del Cl_2 con altro ossidante nello stadio di preossidazione
- Formulazione di modelli al fine di prevedere modalità e quantità di formazione dei sottoprodotti



L'arsenico nelle acque potabili

- Uno dei problemi più diffusi di contaminazione delle acque potabili ricavate da acque di falda è l'arsenico
- L'arsenico è *naturalmente* presente in molte acque di falda, a causa della struttura geomorfologica del terreno (in particolare è associato a ossidi ferrici), a concentrazioni intorno alle decine di ppb (microg/L), che non danno intossicazione acuta ma danno disturbi cutanei e arsenicosi. Le lesioni cutanee compaiono dopo 5-15 anni di esposizione.
- Il più vasto avvelenamento di massa da As lo si è avuto nel Bangladesh, a causa del programma dell'UNICEF di scavo di pozzi artesiani per limitare l'uso di acque superficiali contaminate da patogeni. Il programma, d'altra parte, ha avuto successo nel debellare diarrea e colera, ma ha esposto la popolazione ad acque contenenti fino a 500 microg/L di As (linee guida OMS: max 10 microg/L).
- La forma più tossica è l'As(V) (Arseniati hanno comportamento chimico simile a fosfati).
- L'eliminazione dell'As richiede la sua ossidazione ad As(V) e filtrazione su ossido di alluminio (allumina) che adsorbe gli arseniati

L'arsenico nelle acque potabili



Cheratosi da
avvelenamento
da arsenico



Metodologie di Purificazione delle Acque

Trattamenti Biologici (per reflui biodegradabili, scarichi fognari)

Trattamenti chimici di precipitazione (ossidi e idrossidi dei metalli di transizione hanno minimo di solubilità intorno al pH di neutralità)

Trattamenti chimici di scambio ionico (metalli e anioni)

Trattamenti chimici di ossidazione (composti organici non biodegradabili, pesticidi, reflui industriali)

Trattamenti di adsorbimento su carboni attivi (composti organici non biodegradabili refrattari)

Trattamenti di micro-, nanofiltrazione e osmosi inversa (eliminazione di contaminanti in base al loro PM o dimensioni)

Trattamenti di ossidazione avanzati (fotocatalisi)



Bibliografia

- ❑ Water Management in 2020 and Beyond, Asit K. Biswas, Cecilia Tortajada, Rafael Izquierdo (Eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009
- ❑ Water resources assessment and water use in agriculture, Mara Cammarrota, National Institute of Statistics (Istat) Via Cesare Balbo, 16 – Roma
- ❑ C. Baird, M. Cann, Chimica Ambientale, Zanichelli, 2006
- ❑ Banca dati sull'ambiente del World Research Institute (<http://earthtrends.wri.org/>)
- ❑ Sito web dell'Agenzia Europea dell'Ambiente (<http://www.eea.europa.eu/themes/water>)
- ❑ Sito web dell'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione dell'Ambiente, ex APAT) (<http://www.apat.gov.it/site/it-it/temi/acqua/>)
- ❑ Fascicolo della rivista Science del 25 agosto 2006, dedicato alla risorsa acqua, in particolare R. P. Schwarzenbach, et al, The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, Science 313 (2006) 1072
- ❑ Shiklomanov, Igor A.(2000) 'Appraisal and Assessment of World Water Resources', Water International, 25: 1, 11 – 32, <http://dx.doi.org/10.1080/02508060008686794>