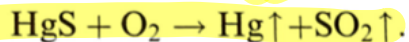


Mercury,

Hg

This element is selected for somewhat extended treatment because it provides examples of complexity in its chemistry and biogeochemical cycling, it has numerous anthropogenic and natural sources, and it has potential for causing harm (Fitzgerald 1989). It is, however, difficult to analyze at environmental concentrations and much is yet not known about important aspects of its behavior.

Mercury is generally rare in Earth's crust; the usually quoted average concentration is 0.085 ppm (parts per million) but, being concentrated in its ores, it is readily obtainable and easily separated from the ore. Mercury was one of the few elements known in ancient times and it has been used in several ways for at least 3500 years. Its primary ore, mercuric sulfide, HgS, was known to the ancient Greeks as *cinnabar*, a word of earlier oriental origin and still in use. Cinnabar is red in color, soft, and easily ground into a paste, so perhaps its first use was as the pigment also known as vermilion. Simple roasting of the ore yields the element as a vapor, which can be readily condensed as the liquid metal.



(9.1)

This and related processes were evidently parts of a technology developed long ago. Mercury vapor is very toxic, however, causing neurological damage, kidney damage, and death; and probably the work was normally assigned to slaves.

scoop up again. This behavior is caused by its very high surface tension (six times that of water). The high surface tension prevents it from wetting glass; this property, its great density (about 13.5 times that of water), low vapor pressure, and apparent insolubility led to its use in thermometers, barometers, and many other kinds of chemical apparatus. These properties and the uses for mercury materially advanced the early practice and development of physics and chemistry.

Mercury occurs in three oxidation states: Hg^0 , Hg^+ , and Hg^{2+} .

occurs uncommonly in nature as Hg_2Cl_2 ; this compound is known as *calomel* and among its many uses are some in medicine and as a component of electrodes for measuring electromotive force (e.g., pH electrodes). Doubly charged Hg^{2+} is the stable valence state in the presence of oxygen (or as the very insoluble HgS). The cation Hg^{2+} forms very strong bonds with many substances; in saline solutions such as seawater the predominant form in solution is probably HgCl_4^{2-} , a tetrachloride complex, and some Hg^{2+} is also associated with other ions and with organic matter.

matter.

In ocean and lake water, in soils, and in marine sediments, Hg^{2+} is strongly adsorbed onto particles and organic matter, but some is also taken up by bacteria and other biota. Under mildly reducing conditions, such as are found in marine sediments, bacteria methylate mercury to form monomethylmercury (CH_3Hg^+), and dimethylmercury (CH_3HgCH_3). The latter compound appears to be less stable, and is much less often found in measurable amounts. Divalent mercury is also reduced to elemental mercury (Hg^0) by bacteria, and in surface waters can also be photochemically reduced (Fitzgerald *et al.* 2007).

Monomethylmercury is relatively stable in natural waters, occurring in seawater as CH_3HgCl . It is accumulated biologically, and concentrated up the food chain (Mason *et al.* 1996). This substance is especially toxic to mammals. Fish in many lakes have accumulated levels of monomethylmercury sufficient to present a toxic hazard if eaten in large amounts. This accumulation is natural and indeed universal, but where the concentrations of mercury have been enhanced by some process, the situation can become serious, as it has in several parts of the world. The worst example of toxicity in humans occurred in the 1950s around Minamata Bay, Japan. Large amounts of mercury were discharged by an acetaldehyde plant into the bay.

→ può passare la barriera Emato encefalica e placenta. CH_3HgCl viene trasformato in Hg^{2+} che agisce a livello di proteine (sulle cisterne)

Presso il villaggio di pescatori di Minamata, in Giappone, un'industria chimica che impiegava Hg^{2+} come catalizzatore nel processo di produzione del cloruro di polivinile scaricava residui ricchi di mercurio nella baia di Minamata. I composti di metilmercurio, in particolare $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{SCH}_3$, che successivamente si formarono dal mercurio inorganico per biometilazione operata dai microrganismi presenti nei sedimenti della baia si accumularono fino a concentrazioni di 100 ppm nei pesci, componente principale dell'alimentazione di molti residenti.

Negli anni '50 migliaia di abitanti di Minamata furono colpiti da intossicazione da mercurio proveniente da questa fonte e centinaia di essi morirono. Dal momento che l'insorgenza della sintomatologia nell'uomo è piuttosto tardiva, i primi segni della *malattia di Minamata* furono osservati nei gatti che si nutrivano con il pesce di scarto: essi saltavano, si contorcevano, correvano in circolo, infine si lanciavano in acqua e annegavano. Nell'uomo la sintomatologia deriva da disfunzioni del sistema nervoso centrale, dato che il cervello rappresenta l'organo bersaglio del metilmercurio; i sintomi comprendono parestesie agli arti superiori e inferiori, offuscamento fino alla perdita dell'acutezza visiva, perdita dell'udito e della coordinazione muscolare, letargia e irritabilità.

Dato che il metilmercurio può essere trasmesso al feto, i bambini nati da madri che presentavano segni anche lievi di intossicazione da mercurio mostravano gravi danni cerebrali, alcuni addirittura con esito letale. I bambini presentavano sintomi simili a quelli della paralisi cerebrale: ritardo mentale, attacchi apoplettici e disturbi della motilità, fino alla paralisi. Come nel caso dei livelli elevati di PCB trattati nel Capitolo 14, i feti in via di sviluppo erano di gran lunga più colpiti dal metilmercurio rispetto alle madri stesse. Le intossicazioni che si sono verificate a Minamata devono essere senza dubbio considerate uno dei principali disastri ambientali dell'era moderna.

The mercury and its compounds were converted by sediment bacteria into monomethylmercury, which became concentrated in the fish and shellfish that formed an important local food supply, but of course this was not known at the time. Cats died, about 200 000 people became ill, more than 100 people died, and more than 2200 babies were born with severe and permanent mental retardation and physical deformities.

deformities.

The Minamata disaster, as well as the known toxicity of other forms of mercury, led to an increasing level of geochemical and regulatory interest in this element, resulting in a considerable research effort, with hundreds of papers and several symposia and reviews devoted to the subject, as well as a recent global assessment (UNEP Chemicals Branch 2008). The research effort was at first hampered by the generally low environmental background concentrations of mercury and the several forms in which it occurs, leading to considerable difficulty in measuring these. Many details of the natural cycling of mercury are yet unclear.

Elemental metallic mercury has an appreciable vapor pressure at ordinary temperatures (Appendix Figure D.1) and should be present in the atmosphere, from several sources. Very small amounts of elemental mercury are sometimes found in association with its ores. Small amounts are found in volcanic vapors, and droplets have even been observed at hydrothermal vents (Stoffers *et al.* 1999). As mentioned earlier, biochemical processes, widespread in nature and probably

Table 9.3 Anthropogenic emissions of mercury (t yr⁻¹)

Burning coal	878
Metal production (non-gold)	200
Large-scale gold mining	111
Artisanal gold mining	350
Cement	189
Chlor-alkali industry	47
Waste incineration	125
Dental amalgam (cremation)	26
Total	1930

Data from the United Nations Environment Program, estimated for the year 2005. (UNEP Chemicals Branch 2008.)

due mostly to bacteria, convert the soluble salts of mercury into the elemental form Hg^0 . For this reason, soils and even natural vegetation (Hanson *et al.* 1995), emit small amounts of mercury vapor. Currently, mercury is mined at an officially reported rate of about 1960 tons per year, and sold as the liquid metal. Some of this mercury must eventually escape to the atmosphere, although the amount is not well known. Mercury and its salts are used for many purposes; the largest use is as a catalyst for industrial processes (AMAP/UNEP 2008) followed by artisanal gold mining, manufacture of batteries, dental amalgam, and lamps. Incineration of municipal and other wastes thus releases some mercury into the atmosphere. Coal contains variable amounts of mercury, generally around 0.5 ppm. The burning of coal transfers some of this to the atmosphere, the fraction emitted depending in part on the extent of flue gas cleanup; currently, burning coal contributes most of the anthropogenic mercury to the atmosphere. A recent estimate (Pacyna *et al.* 2006) put the release in the year 2000 from coal combustion at 1400 tons per year and the total anthropogenic emissions at 2200 tons per year. Other estimates (Table 9.3) suggest slightly lower values and a total emission of about 1930 tons per year.

Numerous measurements of mercury in the atmosphere show that it is detectably present everywhere, at an average concentration of about 1.5 ng m^{-3} (UNEP Chemicals Branch 2008). This mercury is believed to be over 90% in the form of elemental Hg^0 . This global average concentration corresponds to a total atmospheric burden of about 5900 t or 29 Mmol.

With these approximate atmospheric data available, we can ask: What is the equilibrium concentration of mercury vapor dissolved in seawater relative to that in the atmosphere? The only data on the solubility of the vapor in seawater appear to be those of Sanemasa (1975). A derivation of the Henry's law constant from his data

be those of Sanemasa (1975). A derivation of the Henry's law constant from his data is given in Appendix D, and shown in Figure 9.11. Calculation of the expected equilibrium concentration in surface seawater (Box 9.1) shows that usually this should be in the range of 17 to 46 fM, depending on the temperature of the water. (The uncertainty in the reported values of the Henry's law constant, the lack of more

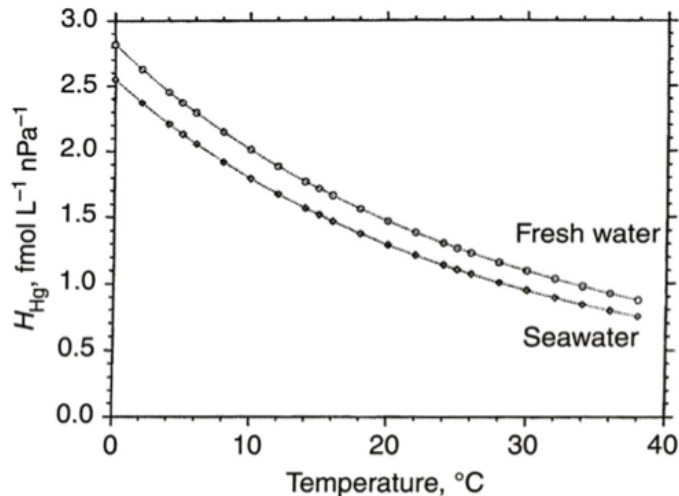


Figure 9.11 Solubility of mercury vapor in distilled water and in seawater. Here the Henry's law constant, H_{Hg} , is given in units of $\text{fmol L}^{-1} \text{nPa}^{-1}$ ($= \text{fM nPa}^{-1}$), convenient units when calculating the solubility in water relative to typical atmospheric concentrations. These relationships were calculated from data in Sanemasa (1975); see Appendix D. Sanemasa did not specify the salinity of the seawater used; a reasonable assumption is that it was 34‰, typical for surface seawater near Japan. ■

Next, we can ask: What are the observed concentrations of Hg^0 in seawater? There have been only a few measurements but, such as they are, they tell a compelling story. Many of the data have been obtained by Bill Fitzgerald and several co-workers at the University of Connecticut. Kim and Fitzgerald (1986) measured $[\text{Hg}^0]$ in surface water during a 1984 cruise along the equator (93°W to 155°W) in the Pacific Ocean and found values ranging from about 70 fM to about 220 fM over a temperature range of 26 to 19°C . At this time, the concentrations they measured in the atmosphere were about 1 ng m^{-3} , so the equilibrium concentrations in the water there should have been about 12 to 16 fM (cf. Box 9.1).

tration in the water should have been about 40 fM. Again, in this region the partial pressure of elemental mercury in the surface mixed layer was much greater than in the air above, and mercury vapor must have been diffusing into the atmosphere. Additional information comes from Andersson *et al.* (2008) who found average concentrations of about 220 fM in a transect across the Arctic Ocean. The supersaturation so far appears to be general, and the ocean appears to be a source of mercury vapor to the atmosphere.

of this evasion rate into global models of the cycling of mercury. Mason *et al.* (1994) observed that the concentration of Hg^0 was often related to the

concentration of chlorophyll *a* and thus to the total concentration of living material in the water. While there is evidence that bacteria can reduce mercury in the water from the Hg^{2+} valence state to the elemental Hg^0 form, mercury can also be both reduced and oxidized photochemically (Fitzgerald *et al.* 2007). The photochemical effects are mediated in some way by dissolved organic matter, and the concentration of dissolved organic matter is greater in regions of high productivity. The

tration of dissolved organic matter is greater in regions of high productivity. The concentration of Hg^0 at any time must be the net result of several competing processes. Mason *et al.* (1994) reasoned that the evasion rates in the tropical Pacific, calculated from gas exchange equations, could be scaled to the whole ocean according to the biological productivity in the water where the Pacific measurements had been made and the global ocean productivity. Taking the global productivity as 23 Gt of carbon per year, they estimated that from the ocean alone there is a total evasion rate of 10 Mmol of Hg^0 per year. Since the standing stock of mercury vapor in the atmosphere is about 29 Mmol (as calculated above), this is a very significant input to the atmosphere. Their picture of the global (ocean and

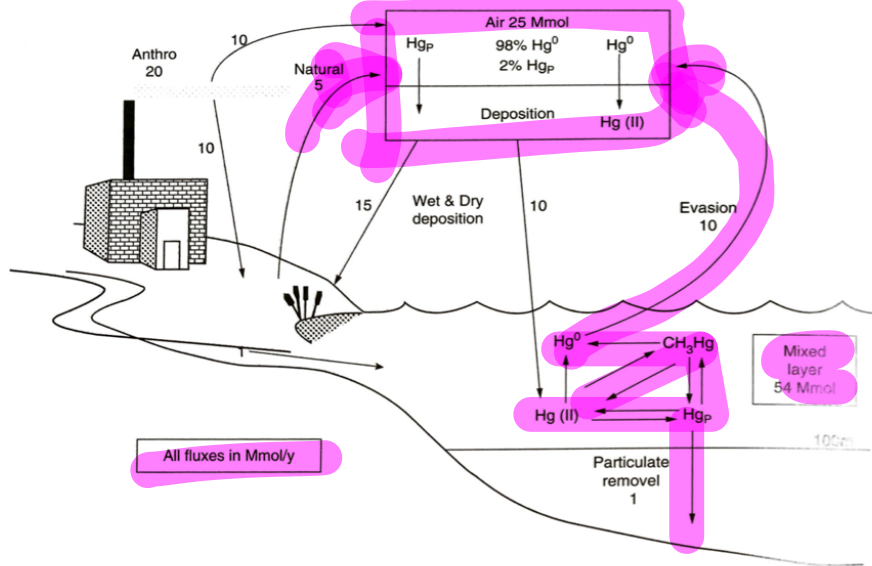


Figure 9.12 A sketch of the global cycle of mercury, with emphasis on the role of the atmosphere (Mason *et al.* 1994). None of the fluxes or concentrations is really well known but, as shown here, they give an impression of the present magnitudes, and the relationships between them. A considerable portion of the estimated anthropogenic emission of 20 Mmol from incinerators, coal burning, and the smelting of ores is in particulate form (Hg_P) or as Hg^{2+} compounds easily rained out, so it is believed to fall to ground close to the sources. Here the anthropogenic emissions are apportioned 50% to local fallout and 50% to more distant mixing into the atmospheric reservoir. The input from rivers to the ocean is estimated to be 1 Mmol per year, while atmospheric deposition to the ocean surface by wet and dry fallout is estimated to be 10 times greater. Mercury vapor in the atmosphere is slowly oxidized to the ionized form which makes it particle-reactive and also more soluble in rain water, so deposition to the ocean surface as well as to land depends on this conversion. Re-emission of Hg^0 vapor from the ocean surface approximately balances the atmospheric input to the ocean.

terrestrial) atmospheric cycling of mercury is shown in Figure 9.12. In this modeled estimate the annual fluxes to and from the atmosphere (each equal to 25 Mmol per year) are equal to the total mass of mercury in the atmosphere, suggesting that the residence time of mercury vapor in the atmosphere is approximately one year. Several adjustments made by Hudson *et al.* (1995) do not substantially change the picture. Some 40% of the flux to the atmosphere is anthropogenic and another 40% is from the ocean. Furthermore, since mercury appears to be recycled rather readily from the oxidized to the elemental state, a portion of the evasion rate from the ocean must be influenced by the anthropogenic mercury deposited onto the surface of the ocean. This may be true of the land as well. The ultimate sink for mercury is the transport and burial of mercury-containing particles in marine sediments.

Presumably, this rate has also been accelerated, although evidence is still lacking. Lake and bog sediments do show a several-fold increase in concentration during the last century, however, so these provide a record and at least a temporary sink for mercury deposited on land.

The total mercury in the surface layers of the ocean as well as deeper in the water column tends to be found at concentrations of about 1 to 5 pM (1000 to 5000 fM), with higher values near the coast and in polluted areas. The several forms present (Hg^0 , CH_3Hg^+ , CH_3HgCH_3 , and reactive species [probably ionic species such as HgCl_4^{2-}]) occur in varying ratios to one another in different places, suggesting that there is an active interchange between them mediated by the biota (e.g. Mason and Fitzgerald 1990; Mason *et al.* 1993, 1998).

There is much yet to be learned about the complex natural and human-enhanced pathways and reactions of this interesting metal.

DIFFUSIONE AMBIENTALE

mici, molti dei quali velenosi per l'uomo. I cinque metalli pesanti di cui parleremo in questo capitolo – **mercurio** (Hg), **piombo** (Pb), **cadmio** (Cd), **cromo** (Cr) e **arsenico** (As) – sono tra quelli più pericolosi per l'ambiente a causa del loro uso massivo, della loro tossicità e della loro ampia diffusione. Nessuno di questi ha finora pervaso l'ambiente in modo tale da rappresentare un pericolo ampiamente diffuso, anche se, in tempi recenti, in alcune località è stata dimostrata la presenza a livelli tossici di ciascuno di questi elementi. I metalli differiscono dai composti organici convertiti in sostanze più solubili. I ricettacoli ultimi dei metalli pesanti sono rappresentati dal suolo e dai sedimenti.

MECCANISMO D'AZIONE

tutto sono assai tossici quando legati a brevi catene di atomi di carbonio. Sotto il profilo biochimico, il meccanismo della loro attività tossica deriva dall'elevata affinità dei cationi metallici per lo zolfo. Pertanto i *gruppi sulfidrilici*, —SH , normalmente presenti negli enzimi che controllano la velocità di reazioni metaboliche cruciali nel corpo umano, si legano facilmente ai cationi dei metalli pesanti ingeriti oppure alle molecole che contengono tali metalli.

Il complesso metallo-zolfo che ne risulta altera tutto l'enzima che, non potendo funzionare normalmente, provoca un danno alla salute dell'uomo, fino a causarne talvolta la morte. La reazione dei cationi dei metalli pesanti M^{2+} (dove M è Hg, Pb o Cd) con le unità sulfidriliche degli enzimi, R—S—H , con produzione di sistemi stabili come R—S—M—S—R , è analoga alla loro reazione con il semplice composto chimico inorganico **acido solfidrico**, H_2S , con cui formano il solfuro solido insolubile MS .

SPECIAZIONE CHIMICA

Il potere tossico esercitato dai quattro metalli pesanti dipende soprattutto dalla struttura chimica di ciascun elemento, vale a dire dalla sua speciazione. Le sostanze che sono quasi completamente insolubili transitano nel corpo umano senza causare danni significativi. Le forme dei metalli maggiormente dannose sono:

- quelle che provocano una patologia immediata o la morte (come per esempio una dose sufficientemente elevata di ossido di arsenico), tanto che la terapia non è in grado di esercitare i suoi effetti in tempo utile;
- quelle capaci di attraversare la membrana che protegge il cervello, ossia la barriera ematoencefalica, o la barriera placentare che protegge il feto in fase di sviluppo.

Nel caso del mercurio e del piombo, le forme altamente tossiche sono quelle che

Piombo (Pb) NELLA STORIA

Sebbene la concentrazione ambientale di piombo, Pb, sia in crescente aumento in alcune parti del mondo, negli ultimi due decenni in molti paesi industrializzati è stato fortemente ridotto qualsiasi impiego del metallo che comporti una dispersione ambientale incontrollata. Di conseguenza, **la concentrazione di piombo nel suolo, nell'acqua e nell'aria è notevolmente diminuita.**

Il punto di fusione relativamente basso, a 327 °C, conferisce al piombo una duttilità e una malleabilità tali da consentirne una facile lavorazione – è stato il primo metallo a essere estratto dal suo minerale – così da essere modellato in varie forme. Nei tempi antichi, il piombo veniva usato come metallo di sostegno, per l'impermeabilizzazione delle costruzioni, per le condutture idriche e per i recipienti adibiti alla cottura dei cibi. Il piombo è tuttora impiegato nell'industria edile come materiale di copertura, nelle lamiere a protezione delle infiltrazioni di acqua e come insonorizzante. In combinazione con lo stagno, il piombo forma una lega utilizzata per le *saldature*, e questa lega, in virtù del basso punto di fusione, viene impiegata in elettronica e in altre applicazioni per connettere metalli solidi (come per esempio i barattoli per la conservazione degli alimenti).

Pb NELLE MUNIZIONI.

Il piombo elementare è presente nelle munizioni (proiettili di piombo) usate in grandi quantità dai cacciatori, in particolare nella caccia agli uccelli acquatici. Molte delle anatre e oche colpite, muoiono per avvelenamento cronico da piombo in seguito all'ingestione dei pallini che poi si sciolgono nell'ambiente acido del loro organismo. Le anatre inoltre ingeriscono i pallini rimasti nel terreno o sul fondo degli stagni, che vengono da esse scambiati per cibo o sabbia. Quando gli uccelli da preda (come l'aquila dalla testa bianca) assalgono le anatre o gli altri volatili acquatici che, impallinati dai cacciatori, non vengono poi raccolti o che hanno ingerito i pallini, anch'essi vanno incontro ad avvelenamento da piombo. Per tali ragioni negli Stati Uniti, in Canada e in alcuni paesi europei sono state parzialmente proibite le cartucce con pallini di piombo nella caccia ai volatili acquatici. Numerose strolaghe, tuttavia, muoiono ancora in America settentrionale dopo aver ingerito i piombini delle lenze usate per la pesca, rimanendone avvelenate.

Munizioni di piombo sotto forma di proiettili e cartucce usati durante le battute di caccia rappresentano un problema ambientale. In California i condor possono essere colpiti da avvelenamento da piombo, talvolta fatale, mangiando cervi feriti e poi abbandonati dai cacciatori. Infatti, all'impatto i proiettili di piombo esplodono in numerosi frammenti, contaminando la carne. Pertanto anche l'uomo può essere a rischio quando mangia selvaggina colpita da munizioni al piombo.

Il Pb²⁺

Benché il piombo, nella sua forma elementare, non rappresenti un problema ambientale per gran parte delle forme di vita, diventa un vero e proprio pericolo quando si dissolve nella forma ionica. Come è possibile dedurre dalla configurazione elettronica s^2p^2 del suo strato di valenza, **gli ioni del piombo sono comunemente +2 (perdita di ambedue gli elettroni p) e +4 (perdita di tutti gli elettroni s e p)**. Lo ione più comune del piombo è Pb^{2+} , vale a dire Pb(II). In condizioni fortemente ossidanti e in alcuni composti organometallici covalenti è possibile riscontrare Pb(IV) rispettivamente come Pb^{4+} e PbR_4 .

Il piombo non reagisce di per sé con gli acidi diluiti; infatti il Pb in forma elementare è un elemento stabile che viene impiegato come elettrodo nelle *batterie per accumulatori*, rimanendo tale persino quando entra in contatto con **acido solforico** sufficientemente concentrato, H_2SO_4 . Alcune leghe di piombo, un tempo comunemente utilizzate per saldare lo scatolame, si *disciolgono* nell'acido diluito dei succhi di frutta e in altri alimenti acidi *al contatto con l'aria* – vale a dire una volta che il barattolo è stato aperto – poiché **il piombo viene ossidato dall'ossigeno in ambienti acidi:**



Dato che il Pb^{2+} prodotto da questa reazione contamina il contenuto del barattolo, nell'America settentrionale questa particolare lega è stata proibita per i contenitori di alimenti. In seguito a tale disposizione, l'assunzione media giornaliera di piombo nei bambini di due anni di età è crollata dai 30 μg del 1982 ai circa 2 μg del 1991.

È stato ipotizzato che il fallimento della spedizione di Franklin, organizzata nel 1845 alla ricerca del Passaggio a Nord-ovest attraverso l'Artide, fosse da attribuire al fatto che tutti i suoi membri morirono per avvelenamento dal piombo che aveva contaminato gli alimenti conservati nelle scatolette saldate con tali leghe. La scrit-

Pb²⁺ e IMPERO ROMANO

Gli effetti dell'intossicazione da piombo erano noti fin dai tempi degli antichi Greci, i quali avevano capito che assumere bevande acide contenute in recipienti rivestiti con sostanze a base di piombo poteva comportare l'insorgenza di malattie. Purtroppo tale informazione non fu presa in considerazione dai Romani, i quali talvolta adulteravano deliberatamente, e in modo eccessivo, il vino acido con sali di piombo dal sapore dolciastro, allo scopo di migliorarne il sapore. Inoltre facevano uso di dolcificanti al piombo per la cottura degli alimenti. Tutto ciò ha fatto sì che la concentrazione di piombo nelle ossa degli antichi Romani fosse 100 volte superiore rispetto a quella riscontrata negli attuali abitanti dell'America settentrionale. Alcuni storici hanno addirittura ipotizzato che proprio l'avvelenamento cronico da piombo, assunto con il vino o altre fonti, presso i Romani appartenenti ai ceti più elevati abbia contribuito alla definitiva caduta dell'impero romano, e ciò a causa degli effetti dannosi del metallo sui sistemi neurologico e riproduttivo. Questi ultimi effetti sono da attribuire all'assenza di motilità degli spermatozoi e all'incapacità di portare a termine la gravidanza. A causa soprattutto della contaminazione dei distillati alcolici contenuti in recipienti di piombo, per tutto il Medioevo fino a tempi più recenti sono stati segnalati episodi di coliche addominali e attacchi di gotta conseguenti a intossicazione da piombo.

Nella Tabella 12.1 sono elencati i livelli massimi raccomandati dei principali ioni dei metalli pesanti nelle acque potabili. Il limite per il piombo, pari a 10-15 ppb, talvolta viene superato nell'acqua erogata all'utente, anche se questa risulta sufficientemente pura all'uscita dall'impianto di potabilizzazione. Il piombo utilizzato per saldare le giunzioni delle condutture idriche pubbliche di rame, e quello utilizzato negli ultimi decenni e per secoli per costruire i tubi stessi, può dissolversi nell'acqua potabile durante il trasporto verso il punto di utenza, soprattutto se l'acqua è acida o particolarmente leggera.

Nelle zone ricche di acque calcaree, la contaminazione dell'acqua da piombo non rappresenta un grave problema, in quanto sulla superficie interna delle tubature di piombo si forma uno strato insolubile contenente composti come il PbCO_3 e ciò in seguito alla reazione del metallo con l'ossigeno disciolto e lo **ione carbonato**, CO_3^{2-} , presente nell'acqua (Capitolo 10). Questa pellicola impedisce al metallo sottostante di dissolversi nell'acqua che scorre su di esso. Il Pb^{2+} presente nei carbonati insolubili depositati come un'incrostazione può essere ulteriormente ossidato nello ione

TABELLA 12.1 • Linee guida per i metalli pesanti nell'acqua potabile

Metallo	Massimo livello di contaminazione (ppb) secondo l'EPA statunitense	Massima concentrazione (ppb) accettabile in Canada	Linee guida (ppb) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità
As	10	10	10
Cd	5	5	3
Cr	100	50	50
Hg (inorganico)	2	1	6
Pb	15	10	10

Pb⁴⁺ dell'ossido insolubile PbO₂ per azione dell'acido ipocloroso residuo del processo di disinfezione (Capitolo 11):



Pertanto l'incrostazione contiene sia PbCO₃ sia PbO₂.

Normalmente non dovrebbe verificarsi alcun rilascio di piombo dall'incrostazione, a condizione che non si determini un cambiamento riguardo alle proprietà chimiche dell'acqua durante il suo trasporto attraverso le condutture. Comunque, se successivamente dovesse avvenire un cambiamento in un agente ossidante meno potente – come le clorammine – per il trattamento di purificazione dell'acqua, il piombo +4 di una parte del PbO₂ presente nelle incrostazioni dei tubi può essere ridotto nella forma solubile +2 così da contaminare l'acqua potabilizzata, in particolare quando non è alcalina. La semireazione che comporta il rilascio del piombo è



Il piombo può essere rilasciato anche a livello dei raccordi fra le tubature di piombo e quelle di rame a causa dell'ossidazione del metallo Pb da parte dello ione rame, Cu²⁺, che si era formato dal suo metallo per combinazione del cloro e dell'ammoniaca presenti nell'acqua:



Pertanto l'acqua, resa pura e priva di piombo, quando lascia l'impianto di potabilizzazione può incorrere in una contaminazione da parte di tale metallo prima di raggiungere l'utente. Esempi di rilascio di piombo in seguito alla commutazione in clorammine per la disinfezione si sono verificati nel 2003 a Washington, D.C., e nel 2005 a Greenville, in North Carolina. Un evento simile è accaduto a London, in Ontario, nel 2007, allorché vi fu un lieve incremento dell'acidità dell'acqua.

suetudine aggiungere fosfati all'acqua potabile, in modo da consentire la formazione di un rivestimento protettivo insolubile composto da *fosfato di piombo* sulla superficie interna delle tubature, riducendo in tal modo la concentrazione del metallo disciolto.

In generale, è consigliabile evitare di bere il primo getto d'acqua che è ristagnato per tutta la notte nelle vecchie fontane o nelle tubature di vecchi edifici; in questi casi è buona norma far scorrere l'acqua per un minuto, o più, prima di utilizzarla per uso personale. Occorre specificare che il corpo assorbe maggiormente il piombo disciolto nell'acqua rispetto a quello presente negli alimenti. Ora che molte altre fonti di piombo sono state progressivamente eliminate, è possibile affermare che l'acqua potabile è responsabile di circa un quinto dell'assunzione totale di piombo da parte degli americani, e che la fonte principale è oggi rappresentata dagli alimenti. Molti sistemi di potabilizzazione dell'acqua rimuovono con successo gran parte del piombo dalle acque potabili distribuite dagli acquedotti. L'acqua imbottigliata in contenitori di plastica presenta in genere livelli molto bassi di piombo, circa 16 ppt secondo stime recenti, che non sono molto più elevati di quelli osservati nelle acque di falda. L'acqua imbottigliata in contenitori di vetro presenta una quantità maggiore di piombo, oltre 1 ppb circa, in quanto vengono rilasciate dal vetro piccole quantità di piombo. Tuttavia occorre sottolineare che alcune bottiglie di plastica PET rilasciano nell'acqua piccole quantità di antimonio, utilizzato come catalizzatore nella fabbricazione della plastica.

Una forma dell'ossido di piombo, PbO , è un materiale solido di colore giallo che è stato utilizzato fin dall'antico Egitto per smaltare la ceramica. Nel procedimento di smaltatura, il materiale viene fuso come una sottile pellicola sulla superficie della ceramica al fine di renderla più permeabile e conferirle lucentezza. Se applicato in modo non corretto, l'ossido di piombo diventa pericoloso; una parte di esso inizia a dissolversi, entro un lasso di tempo di ore o giorni, in alimenti e liquidi acidi (come il sidro) conservati in contenitori di ceramica, liberando Pb^{2+} nell'alimento in quantità che variano da centinaia a migliaia di parti per milione (ppm):



Il vasellame smaltato al piombo rappresenta ancora la principale fonte del metallo assunto con gli alimenti, in particolare, ma non solo, nei paesi in via di sviluppo. Le ceramiche smaltate e utilizzate nella preparazione degli alimenti rappresentano una delle fonti principali di piombo per i bambini del Messico, dove la contaminazione da piombo è considerata uno dei più gravi problemi per la salute pubblica. Oggigiorno, nella maggior parte dei paesi, per la smaltatura viene utilizzato il *silicato di piombo*, invece dell'ossido o del solfato, in quanto praticamente insolubile e quindi molto più sicuro.

Per millenni sono stati utilizzati come pigmenti vari sali del piombo, capaci di rendere i colori stabili e brillanti. Il **cromato di piombo**, PbCrO_4 , è il pigmento giallo usato per le vernici dei bus scolastici e per le strisce gialle del manto stradale. Il **rosso piombo**, Pb_3O_4 , è una miscela di Pb(II) e Pb(IV) utilizzata nelle vernici

resistenti alla corrosione e presenta un colore rosso brillante; nel passato è stato utilizzato in grandi quantità per ottenere un rivestimento resistente alla ruggine per il ferro e l'acciaio.

ne per il ferro e l'acciaio.

I pigmenti al piombo sono stati impiegati per produrre i colori delle riviste su carta patinata e degli involucri per alimenti; nei secoli scorsi i sali di piombo erano addirittura usati come agenti coloranti in vari alimenti. Il **bianco piombo**, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, è stato ampiamente utilizzato fino alla metà del XX secolo come componente principale della pittura bianca per interni; per la sua maggiore durata nel tempo rispetto alle vernici prive di piombo, è stato frequentemente usato sulle superfici sottoposte a continue sollecitazioni, come i pensili della cucina e le finiture interne delle finestre. Quando la vernice si stacca, esiste il pericolo che i bambini più piccoli possano ingerirne le particelle, spinti anche dal sapore dolce del Pb^{2+} ; è consigliabile pertanto che le persone che vogliono dipingere le pareti delle vecchie abitazioni raccolgano accuratamente la polvere e i detriti della precedente pittura. I bambini che abitano in case fatiscenti, dalle cui pareti si staccano continuamente pezzi d'intonaco, presentano spesso elevati livelli di piombo nel sangue.

⇒ N
ni, il
to se
to bi

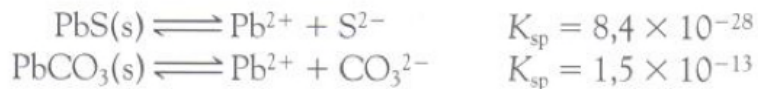
Sebbene il loro impiego nelle vernici per interni sia stato ormai proibito, i pigmenti di piombo continuano a essere utilizzati nelle pitture per esterni, con il risultato che si può facilmente verificare una contaminazione del suolo in prossimità delle abitazioni; parte di questo terreno può essere poi ingerita dai bambini a causa del sapore gradevole conferito dal piombo. Tale elemento è ancora ampiamente utilizzato nelle vernici per interni in commercio in Cina, in India e in altri paesi asiatici: talvolta è presente in quantità che superano 180 000 ppm (in confronto agli standard degli Stati Uniti, dove le nuove vernici contengono un massimo di 600 ppm). È stato scoperto che alcuni giocattoli per bambini prodotti in Cina erano rivestiti da una vernice contenente piombo, per cui sono stati eliminati dal commercio e respinti al mittente. Negli Stati Uniti era consentita una soglia limite di 90 ppm nelle vernici e nei rivestimenti di tutti i prodotti di consumo, e in Canada negli oggetti usati dai bambini; dal 2011 negli Stati Uniti è stato fissato un limite di 100 ppm di piombo per tutti i prodotti per bambini.

Un'altra fonte di polvere contenente piombo era la superficie di alcuni tipi di minischermi in PVC, che avevano il piombo incorporato nella plastica come stabilizzante e che subivano una parziale decomposizione per l'esposizione alle radiazioni UV. Il piombo è usato come stabilizzante in un'ampia varietà di prodotti in PVC, compresi i giocattoli per bambini.

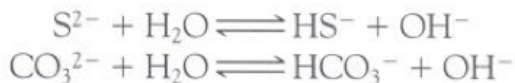
Praticamente la prima mano di vernice per le carrozzerie delle automobili è applicata con questo metodo. Il piombo rosso, precedentemente menzionato, fornisce una significativa resistenza alla corrosione, perciò viene abbondantemente utilizzato per la prima mano della verniciatura. Sebbene, negli Stati Uniti, fin dal 1972 il piombo sia stato eliminato dalle vernici utilizzate nell'edilizia residenziale, l'esigenza di una resistenza alla corrosione per i veicoli a motore ha comportato una deroga all'attuale normativa restrittiva relativa all'inquinamento ambientale da piombo per quanto riguarda le vernici per automobili e autocarri.

Alle industrie PPG è stato assegnato nel 2001 il riconoscimento *Presidential Green Chemistry Challenge Award*, per aver scoperto l'ossido di ittrio come sostituto ottimale del piombo nell'inibire il processo di corrosione. Sulla base del peso, l'ossido di ittrio è due volte più efficace del piombo rosso nell'impedire la corrosione del metallo e, rispetto a questo, presenta una tossicità pari a 1/120. Un'altra considerazione da fare riguarda il processo di pretrattamento usato per favorire una resistenza all'adesione e alla corrosione prima dell'applicazione dell'elettro-rivestimento: a differenza della procedura a base di piombo, l'uso dell'ittrio consente di ridurre quantitativamente il nickel e di eliminare il cromo dai pretrattamenti del metallo. Nel caso dell'industria automobilistica, si stima che l'impiego dell'ittrio nell'elettrodeposizione consenta di evitare ogni anno non solo l'uso di circa 450 000 chilogrammi di piombo, ma anche quello di 11 500 chilogrammi di cromo e di 23 000 chilogrammi di nickel. A partire dal 2006, oltre 38 milioni di veicoli a motore sono stati rivestiti con un prodotto contenente ittrio. Secondo le industrie PPG, negli Stati Uniti e in Europa nessun cliente acquista prodotti che abbiano un rivestimento contenente piombo, incluse le automobili.

La presenza di quantità significative di piombo nelle acque naturali è piuttosto insolita, dato che sia il suo solfuro, PbS , sia il suo carbonato, PbCO_3 , sono altamente insolubili in acqua.



In ambedue i sali, gli anioni si comportano come basi moderatamente forti, pertanto entrambe le reazioni di dissoluzione sopra riportate sono seguite dalla reazione degli anioni con l'acqua:

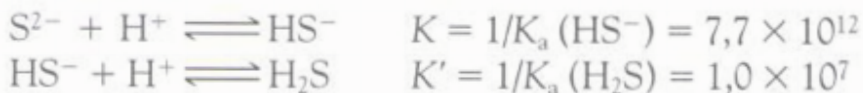


Poiché queste reazioni riducono la concentrazione degli anioni prodotti dalla dissoluzione del sale PbS o PbCO_3 , la posizione di equilibrio delle reazioni di parten-

e spostato verso destra

10. Pertanto la solubilità di PbS e PbCO_3 nell'acqua è sostanzialmente aumentata dalla reazione dell'anione con l'acqua (vedi il Problema supplementare 2).

Se un'acqua fortemente acida entra in contatto con minerali come il PbS , il solido "insolubile" si dissolve in misura molto superiore rispetto a quanto si verifica nell'acqua neutra. Ciò avviene perché lo ione solfuro inizialmente prodotto è interamente convertito, in un secondo momento, in ione disolfuro, HS^- , che viene a sua volta convertito dall'acido in solfuro di idrogeno gassoso disciolto, H_2S , dato che in presenza di un acido sia S^{2-} sia HS^- si comportano come basi:



Aggiungendo queste due reazioni a quella di dissoluzione del PbS in Pb^{2+} e S^{2-} , la reazione complessiva sarà



Poiché la costante di equilibrio K_{totale} per un processo complessivo che rappresenta la somma di altri tre è data dal prodotto delle loro costanti di equilibrio, in questo caso avremo che $K_{\text{totale}} = K_{\text{sp}}KK' = 6,5 \times 10^{-8}$. Per questa reazione, l'espressione della costante di equilibrio in termini di concentrazioni è

$$K_{\text{totale}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}^+]^2$$

In presenza di condizioni dove non si ha evaporazione di quantità significative di solfuro di idrogeno gassoso, ma che nel contempo sono sufficientemente acide da consentire che quasi tutto lo zolfo sia presente in forma di H_2S , piuttosto che come S^{2-} o HS^- , allora la stechiometria della reazione ci consente di scrivere che $[Pb^{2+}] = [H_2S]$. Sostituendo questa relazione nell'equazione precedente si ottiene:

$$[Pb^{2+}]^2 = 6,5 \times 10^{-8} [H^+]^2 \quad \circ$$
$$[Pb^{2+}] = 2,5 \times 10^{-4} [H^+]$$

Pertanto la solubilità del PbS aumenta linearmente in proporzione alla quantità degli ioni H^+ presenti nell'acqua acida. A $pH = 4$, si calcola che la solubilità del PbS e la concentrazione dello ione Pb^{2+} nell'acqua siano pari a $2,5 \times 10^{-8} M$, mentre a $pH = 2$ la solubilità è $2,5 \times 10^{-6} M$. Pertanto possiamo concludere che **quantità pericolose di piombo ionico possono formarsi nei corpi acquatici altamente acidi che vengono in contatto con minerali di piombo "insolubili"**.

Pb e accumulatori

Il piombo elementare e l'ossido di piombo (IV), PbO_2 , impiegati come elettrodi nelle batterie di accumulatori di quasi tutti i tipi di veicoli costituiscono attualmente l'uso primario di tale elemento. Le batterie non riciclate rappresentano la fonte primaria di piombo nei rifiuti urbani; per tale motivo alcuni stati e alcune regioni hanno vietato di depositare nelle discariche queste batterie. Comun-

que la maggior parte di quelle in disuso viene riciclata per il piombo in esse contenuto. Durante tale operazione è opportuno adottare tutte le precauzioni possibili per evitare la dispersione del piombo nell'ambiente. Tuttavia, queste operazioni di riciclaggio rappresentano spesso "punti caldi" del rischio urbano d'emissione di piombo nelle aree circostanti.

Mentre le operazioni di riciclaggio del piombo sono compiute sotto stretto controllo nei paesi industrializzati, questo non avviene necessariamente nei paesi in via di sviluppo, dove le batterie vengono spesso trasportate via mare per il riciclaggio. Per esempio a Dakar, in Senegal, è stato proibito il riciclaggio del piombo dalle batterie delle automobili dopo la morte di 18 bambini in seguito al contatto mano-bocca con suolo e sabbia contaminati da tale elemento.

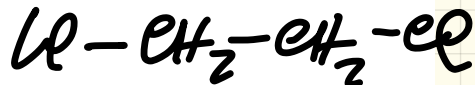
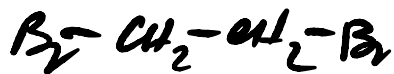
Mentre i composti del Pb(II) sono in forma ionica, **molti dei composti del Pb(IV) sono molecole covalenti anziché composti ionici del Pb^{4+}** . Riguardo a ciò, il piombo tetravalente risulta simile alla forma corrispondente degli altri elementi (C, Si, Ge, Sn) appartenenti al medesimo gruppo della tavola periodica.

I composti covalenti del piombo(IV) che hanno maggiore importanza dal punto di vista commerciale e ambientale sono i composti *tetraalchilici*, PbR_4 , soprattutto quelli in cui R è il gruppo metilico, CH_3 , e il gruppo etilico, CH_2CH_3 , vale a dire il **piombo tetrametile**, $Pb(CH_3)_4$, e il **piombo tetraetile**, $Pb(C_2H_5)_4$. In passato questi composti hanno trovato ampio impiego come additivi della benzina – circa un grammo per litro – al fine di ottenere benzina al piombo. Come abbiamo visto nel Capitolo 6, questa prassi è stata gradualmente abbandonata nell'America settentrionale e in molti altri paesi industrializzati, a eccezione del carburante per aviazione, per il quale non è stato ancora individuato un sostituto altrettanto valido.

Dato che i composti tetraalchilici del piombo sono volatili, essi evaporano dalla benzina, contaminando l'ambiente in forma di gas. Non sono idrosolubili, ma vengono facilmente assorbiti attraverso la cute. Nel fegato umano le molecole di PbR_4 si trasformano nei composti maggiormente tossici di PbR_3^+ , che agiscono come neurotossine in quanto capaci di attraversare la barriera ematoencefalica. In dosi considerevoli, questi composti organici del piombo provocano una sintomatologia simile alla psicosi, tuttavia non è ancora chiaro quali possano essere gli effetti, se ve ne sono, derivati da un'esposizione cronica a bassi livelli di piombo. Per esposizioni molto elevate, i composti tetraalchilici del piombo sono letali, come è stato dimostrato molti anni or sono da studi epidemiologici condotti sulla mortalità degli addetti alla produzione di tali composti organici.

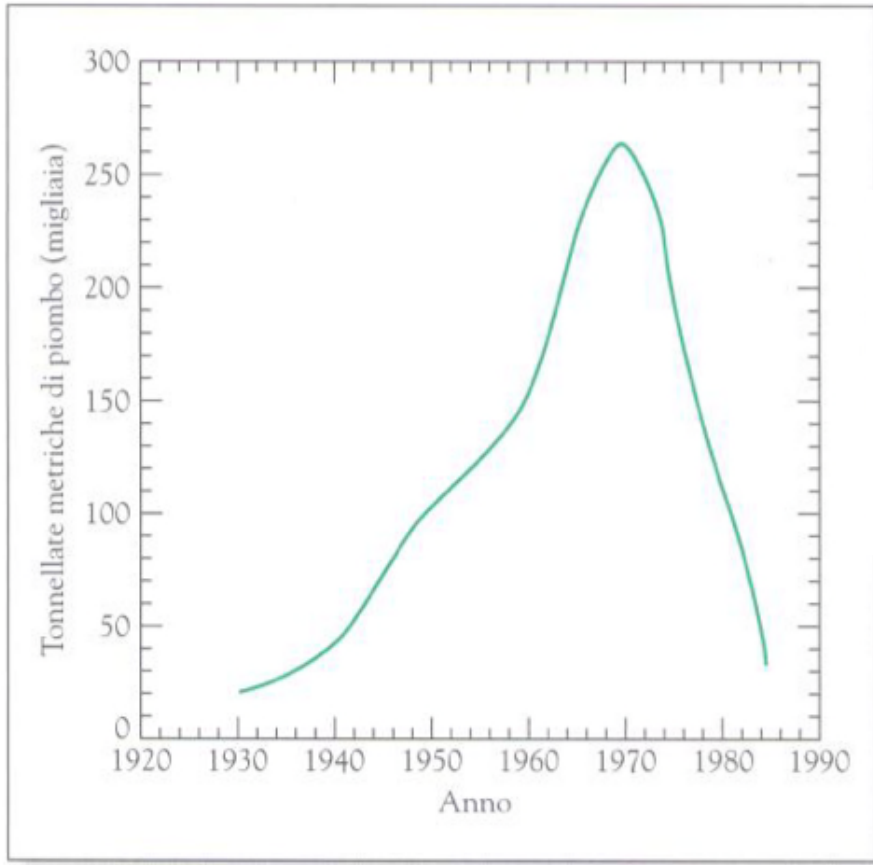
In natura, al contrario del caso del mercurio, la metilazione del piombo inorganico avviene in modo limitato o non avviene affatto. Quasi tutto il piombo tetraalchilato presente nell'ambiente proviene dalla benzina al piombo.

Quando alla benzina vengono aggiunti tali additivi, è opportuno rimuovere gli atomi di piombo che si liberano dalla combustione dei composti tetraalchilici, prima che arrivino a formare depositi metallici che possono danneggiare il motore. Per convertire i prodotti della combustione nelle forme volatili che fuoriescono dal motore attraverso i gas di scarico, vengono aggiunte alla benzina anche piccole quantità di *di-bromuro di etilene* e di *dicloruro di etilene*.



Ne consegue la rimozione del piombo dal motore e la sua dispersione dal tubo di scarico dell'autoveicolo nell'atmosfera in forma gassosa, come miscela del dihalogenuro misto PbBrCl e dei dihalogenuri PbBr_2 e PbCl_2 . Successivamente, a contatto con la luce solare, questi composti formano ossido di piombo, PbO , che permane nell'atmosfera per ore o giorni, in forma di particolato come un aerosol. Ne deriva che non tutto il PbO viene depositato nell'ambiente in prossimità del manto stradale; come **conseguenza involontaria** il PbO può entrare nella catena alimentare anche in località ben più distanti, se si deposita sui vegetali o sui campi utilizzati per il pascolo degli animali.

In molte parti del mondo una percentuale elevata del piombo ambientale proviene dagli scarichi dei veicoli a motore, ed è costituita soprattutto da piombo in forma inorganica. Il passaggio alla benzina senza piombo nell'America settentrionale e in Europa, la cui motivazione iniziale era stata l'interferenza del piombo dei gas di scarico con il corretto funzionamento dei convertitori catalitici, ha avuto il gradito effetto collaterale di una drastica riduzione della quantità media di piombo assunto dagli abitanti dei centri urbani. In considerazione di tali effetti, il famoso ambientalista



storico del consumo di piombo contenuto nella benzina negli Stati Uniti. [Fonte: C.E. Dunlop et al., "Past Leaded Gasoline Emissions as a Nonpoint Source Tracer in Riparian Systems", *Environmental Science and Technology* 34 (2000): 1211.]

Pb → sangue → ossa

cui gli organi, e in particolare nel tessuto cerebrale. Infine il piombo si deposita nelle ossa, dove va a sostituire il calcio, e ciò perché gli ioni Pb^{2+} e Ca^{2+} hanno dimensioni simili. Tuttavia, l'assorbimento del piombo da parte dell'organismo aumenta nelle persone affette da un deficit di calcio (o ferro) ed è molto superiore nei bambini rispetto agli adulti. Uno studio condotto in Messico ha dimostrato che le donne in gravidanza possono far diminuire i livelli ematici del piombo – e quindi anche quelli del feto in sviluppo – integrando il calcio.

A concentrazioni elevate, il piombo inorganico (Pb^{2+}) è un veleno metabolico sistemico. **La tossicità del piombo è proporzionale alla quantità del metallo presente nei tessuti molli**, non a quella contenuta nel sangue o nelle ossa. Il piombo permane nelle ossa umane per decenni, avendo così la possibilità di accumularsi nell'organismo. La rarefazione dell'osso, un processo che si manifesta in età senile o in alcune patologie come l'osteoartrite o la malattia periodontale avanzata, o ancora in periodi di stress come la gravidanza o la menopausa, determina una rimobilizzazione del piombo osseo nella circolazione ematica, dove può produrre effetti tossici. Esistono prove secondo cui quantità eccessive di piombo possono portare a un deterioramento delle ossa nell'adulto. Recentemente è stata accertata, negli Stati Uniti, una correlazione fra la perdita di osso periodontale e i livelli di piombo nel sangue di soggetti adulti, soprattutto fumatori; anche i bambini esposti al piombo ambientale presentano un maggior numero di carie dentali.

Sebbene vi siano alcune evidenze che dimostrano come quantità consistenti di piombo possano provocare un debole incremento della pressione ematica nei soggetti adulti, **gli individui a maggior rischio anche per bassi livelli di Pb^{2+} sono i feti e i bambini di età inferiore ai sette anni.** Ambedue questi gruppi presentano, infatti, una maggiore sensibilità al piombo rispetto agli adulti, in parte perché assorbono una quantità maggiore di metallo con l'alimentazione e soprattutto perché il loro cervello è in una fase di rapida crescita. Il piombo attraversa facilmente la barriera placentare, passando quindi dalla madre al feto, e a causa dell'immaturità della barriera ematoencefalica propria di tale periodo della vita, nel cervello di quest'ultimo. Nel passato, per le donne che lavoravano nell'industria del piombo gli aborti spontanei e la nascita di feti morti si verificavano infatti con una percentuale superiore alla media. Inoltre, dopo il parto, il piombo passa al neonato con il latte materno e/o con l'acqua di rubinetto usata per preparare il latte in polvere o altri alimenti da somministrare con il biberon.

Il principale rischio di intossicazione da piombo per i bambini è rappresentato dall'interferenza con il normale sviluppo del cervello. Vari studi hanno consentito di individuare una piccola ma consistente e significativa compromissione delle facoltà neuropsicologiche nei bambini più piccoli, causata dal piombo ambientale assunto sia prima che dopo la nascita. In particolare sembra che il piombo eserciti effetti deleteri sul comportamento e sulla capacità di attenzione dei bambini, e forse anche sul loro coefficiente intellettivo (QI). Uno studio condotto su bambini che vivono in una comunità australiana (Port Pirie) sottoposta agli effetti della fusione del piombo ha rilevato che bambini con un livello ematico di tale metallo pari a 300 ppb avevano un QI medio di 4-5 punti inferiore rispetto a quello di bambini con livelli di 100 ppb. Questo concorda con altri studi che indicano l'esistenza di un deficit del QI pari a circa 2-3 punti per ogni 100 ppb di aumento del piombo ematico (piombemia). Alcuni esperimenti dimostrano che l'esposizione prenatale al piombo – in particolare durante il primo trimestre di gravidanza – è in grado di esercitare l'effetto maggiormente deleterio sul QI misurato nei bambini delle classi elementari. Alcuni di questi studi indicano inoltre che il fattore causale predominante è il livello del piombo all'età di due anni (quando le concentrazioni ematiche raggiungono valori picco), altri ritengono che il fattore predominante sia la

sogna per gli effetti causati dal piombo sul QI.

Da un'indagine epidemiologica condotta negli anni 1976-1980 e 2007-2008 su bambini americani di età 1-5 anni (ovvero la popolazione a più elevato rischio di avvelenamento da piombo) emerge come vi sia una riduzione della quantità media del piombo presente a livello ematico pari a un fattore di dieci. La percentuale di questi bambini piccoli con livelli elevati di piombo, superiori al livello di intervento di 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$, si riduceva sorprendentemente di due ordini di grandezza.

Periodo di sorveglianza	Media del piombo nel sangue	Frazione con $> 10 \mu\text{g}/\text{dL}$
1976-1980	14,9 $\mu\text{g}/\text{dL}$	88%
1991-1994	2,7 $\mu\text{g}/\text{dL}$	4,4%
2007-2008	1,5 $\mu\text{g}/\text{dL}$	0,9%

Il livello medio di piombo ematico osservato nei bambini americani di un anno di età e in soggetti più grandi era di 1,3 $\mu\text{g}/\text{dL}$ nel periodo 2007-2008, circa un decimo di quello riscontrato negli anni '70.

In conclusione si può affermare, in un confronto atomo con atomo, che il piombo è meno pericoloso del mercurio; tuttavia l'intera popolazione è esposta al piombo liberato da un'ampia varietà di fonti, e in genere a livelli superiori rispetto a quelli riscontrati per il mercurio. Nel complesso il numero delle persone esposte al piombo, sebbene mediamente in grado minore, è molto superiore a quello dei soggetti esposti al mercurio. Ambedue i metalli sono più tossici nella forma di composto organico di quanto non lo siano come semplici cationi inorganici. In termini di concentrazione ambientale, il piombo è molto più vicino – entro un fattore dieci – al livello in cui compaiono segni di avvelenamento rispetto a ogni altra sostanza, compreso il mercurio. In base a tali considerazioni, è opportuno che la società continui ad adottare gli opportuni provvedimenti normativi e tecnologici per ridurre ulteriormente l'esposizione dell'uomo al piombo.



Table 9.2 Concentrations of the minor constituents in seawater

Element			Concentration (units per kg)			Type of distribution
Number	Symbol	Name	Approx.	mean	Range	
					—	Conservative
3	Li	Lithium	25	μmol	4–30	Nutrient; scavenged
4	Be	Beryllium	20	pmol	<0.1–45	Nutrient
7	N	Nitrogen (NO_3)	30	μmol	0.1–40	Mid-depth minima
13	Al	Aluminum	10	nmol	<1–200	Nutrient
14	Si	Silicon	100	μmol	8–20	Surface depletion
21	Sc	Scandium	15	pmol	4–300	Surface depletion
22	Ti	Titanium	200	pmol	20–35	Slight surface depletion
23	V	Vanadium	30	nmol	2–5	Nutrient
24	Cr	Chromium	4	nmol	0.2–3	Depletion at depth
25	Mn	Manganese	0.5	nmol	0.1–2.5	Depletion at surface.
26	Fe	Iron	1	nmol		and depth
27	Co	Cobalt	40	pmol	10–100	Depletion at surface.
						and depth
28	Ni	Nickel	8	nmol	2–12	Nutrient
29	Cu	Copper	4	nmol	0.5–6	Nutrient; scavenged
30	Zn	Zinc	6	nmol	0.05–9	Nutrient
	Ga	Gallium	20	pmol	2–50	Complex, scavenged

Pb

seawater

REMEMBER

Name	Abbrev.		Fraction	Number of chemical units
mole	mol	=	1 mol	6.022×10^{23} atoms or molecules
millimole	mmol	=	10^{-3} mol	6.022×10^{20} atoms or molecules
micromole	μ mol	=	10^{-6} mol	6.022×10^{17} atoms or molecules
nanomole	nmol	=	10^{-9} mol	6.022×10^{14} atoms or molecules
picomole	pmol	=	10^{-12} mol	6.022×10^{11} atoms or molecules
femtomole	fmol	=	10^{-15} mol	6.022×10^8 atoms or molecules

Lead

Profiles of lead in the North Atlantic and North Pacific (Figure 9.6) show a distribution unlike that of any other element. The concentrations are highest in surface water, and decrease dramatically with depth. Furthermore, the concentrations are highest in the Atlantic. These distributions are evidence that most of the lead must have entered the oceans from the atmosphere. This and other evidence shows that the primary source of the atmospherically transported lead is from a variety of releases by humans, mostly the exhausts from cars using leaded gasoline. The higher concen-

countries bordering the North Atlantic, compared to the Pacific, as well as to the greater volume of the Pacific and the average direction of the winds. The decrease from year to year near the surface in both profiles is due to the phasing out of leaded gasoline, and the surface concentrations have continued to decrease (Figure 9.7).

countries bordering the North Atlantic, compared to the Pacific, as well as to the greater volume of the Pacific and the average direction of the winds. The decrease from year to year near the surface in both profiles is due to the phasing out of leaded gasoline, and the surface concentrations have continued to decrease (Figure 9.7).

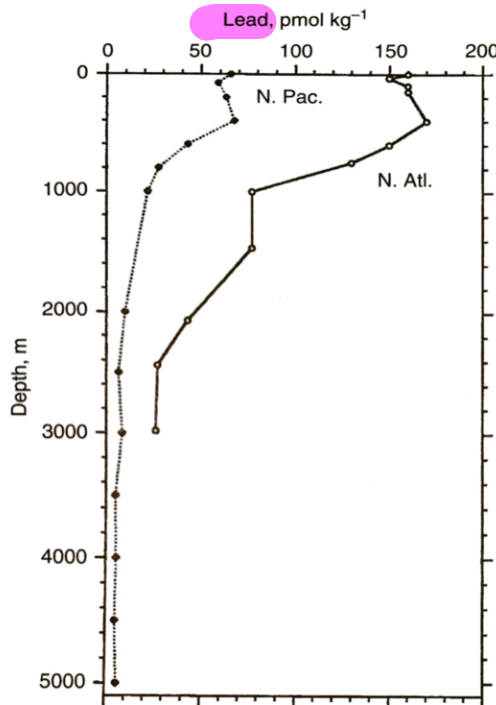


Figure 9.6 Vertical profiles of dissolved lead in the North Pacific (1800 km northeast of Hawaii) and in the North Atlantic (250 km northwest of Bermuda) measured in 1977 and 1979 respectively (Data from Schaule and Patterson 1981, 1983). The Pacific data represent perhaps the first accurate measurements of lead in the open ocean; they were made using the ultra-clean techniques pioneered by Clair Patterson. The size of the anthropogenic signal delivered from the atmosphere to surface waters and the downward transport of lead from the surface due to sinking particles are both evident. ■

Lead profiles near Bermuda, 1979–1993

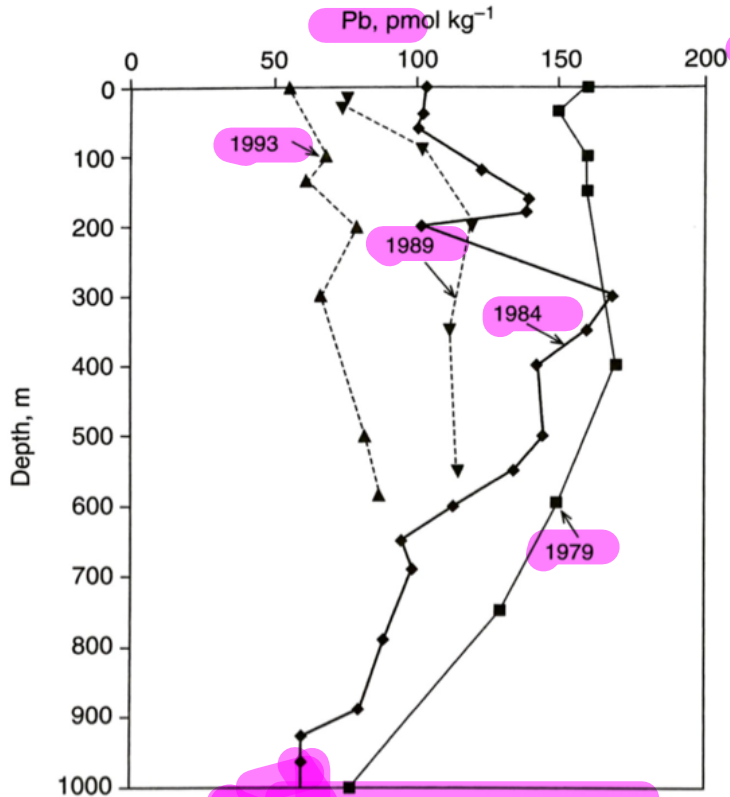


Figure 9.7. Ed Boyle at MIT re-measured the concentrations of lead in the upper 1000 meters northwest of Bermuda at intervals in the years following the early work of Schaule and Patterson in 1979. The progressive decrease in concentration is ascribed to the decreased anthropogenic input following the near total removal of lead from gasoline in the United States and Canada. From Wu and Boyle (1997). ■

CROMO

Di norma il cromo è presente in forma di ioni inorganici; comunemente i suoi stati di ossidazione sono +3 e +6, ossia Cr(III) e Cr(VI), chiamati anche, rispettivamente, cromo *trivalente* e cromo *esavalente*.

In presenza di condizioni ossidanti, vale a dire aerobie, il cromo è presente nello stato VI, in genere come **ione cromato**, CrO_4^{2-} , sebbene persino in condizioni debolmente acide questo ossianione venga protonato a HCrO_4^- .



Gli ossianioni del cromo(VI) sono debolmente idrosolubili. Ambedue gli ioni Cr(VI) sopra menzionati sono gialli e conferiscono una colorazione giallastra all'acqua persino a livelli pari a 1 ppm.

In presenza di condizioni riducenti, ossia anaerobie, il cromo esiste allo stato III, che in soluzione acquosa diventa ione +3, ossia Cr^{3+} . Comunque la solubilità in acqua di questo ione non è elevata, e il Cr(III) spesso precipita in forma del suo idrossido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, in condizioni alcaline, neutre o persino debolmente acide:



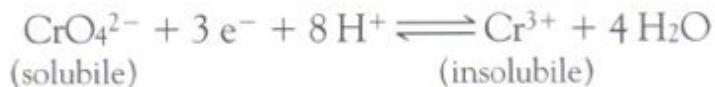
Pertanto **il fatto che il cromo si presenti come ione disciolto in acqua o come precipitato dipende dall'ambiente acquoso, se ossidante o riducente.** La differenza è assai importante, dato che il cromo esavalente Cr(VI) è tossico ed è anche un probabile agente cancerogeno, mentre il cromo trivalente Cr(III) ed è meno tossico e in tracce agisce persino come un nutriente. Lo ione cromato penetra rapidamente nel-

DIFFUSIONE CR

Il cromo viene diffusamente utilizzato nella galvanoplastica, nella protezione contro la corrosione e nella concia della pelle; in quest'ultimo caso il Cr(III) si lega alle proteine della cute animale formando un pellame resistente all'acqua, al calore e ai batteri. A causa delle emissioni industriali, **il cromo rappresenta un comune inquinante dell'acqua, in particolare delle acque di falda situate al di sotto delle aree su cui sorgono industrie per la placcatura.** Viene inoltre considerato il secondo contaminante inorganico maggiormente presente nelle acque di falda sottostanti siti di deposito di rifiuti pericolosi. Negli Stati Uniti, l'MCL del cromo totale nelle acque potabili è pari a 100 ppb (Tabella 12.1).

I metalli pesanti contenuti nelle acque reflue possono essere in gran parte rimossi semplicemente aumentando il pH dell'acqua, dato che i loro idrossidi sono insolubili. **Comunque il Cr(VI) non precipita a nessun valore di pH poiché, nell'acqua, non esiste in forma di catione ma piuttosto come ossianione.** Considerando la bassa solubilità e quindi la bassa mobilità del Cr(III), **il sistema più semplice per estrar-**

re il Cr(VI) dall'acqua è usare per prima cosa un agente riducente al fine di convertire Cr(VI) in Cr(III):



Gli agenti riducenti normalmente utilizzati per questa conversione sono SO_2 o una soluzione di *solfito di sodio*, Na_2SO_3 .

Inoltre un sistema piuttosto comune per decontaminare le acque reflue dal Cr consiste nel ridurre il Cr(VI) a Cr(III) mediante l'aggiunta di ferro nella forma Fe(II), e quindi aggiungere una base per facilitare la precipitazione del Cr(III). Un'altra applicazione di questa metodica consiste nel mettere del ferro elementare a grana fine in pareti permeabili sotterranee disposte a barriera lungo la traiettoria del flusso delle acque di falda contaminate. In tal caso, il ferro riduce il cromo e poi come Fe^{3+} forma un composto insolubile Fe(III)-Cr(III). Il processo di riduzione può avvenire spontaneamente nel suolo avendo, per esempio, Fe^{2+} o carbonio organico come agente riducente.

Il cromo esavalente è piuttosto mobile nel suolo, in quanto non viene assorbito saldamente dai vari tipi di terreno; comunque può essere ridotto nella forma trivalente, meno mobile, dalle sostanze umiche del suolo, ricche di materia organica.

Un'altra fonte di cromo potenzialmente significativa per l'ambiente è rappresentata dall'*arseniato cromato di rame* (CCA, *Chromated Copper Arsenate*), il preservante del legno di ampio uso precedentemente menzionato. Il CCA è una miscela di ossidi metallici a base acquosa con cui viene trattato il legno mediante un procedimento di impregnazione sotto vuoto e sotto pressione. La quantità di CCA introdotta nel legno equivale a circa il 10% della sua massa. Il cromo usato inizialmente è quello esavalente; comunque, durante un periodo di *fissazione* che prosegue per varie settimane dopo il trattamento, il Cr(VI) viene ridotto quasi completamente a Cr(III) mediante una reazione con il carbonio presente nel legno. Questo processo porta alla produzione di complessi insolubili che si liberano con estrema lentezza dal legno trattato durante tutta la sua durata, considerando che almeno il rame e il cromo sono legati al legno. La liberazione dei metalli pesanti dal legno inizia a verificarsi assai lentamente dopo alcuni mesi dal trattamento, con una perdita maggiore per il rame e l'arsenico rispetto a quella del cromo.

Una delle proprietà del CCA è quella di proteggere le strutture in legno, come per esempio le costruzioni residenziali che sorgono in prossimità di ambienti acquatici. A causa dell'impatto sull'ambiente e sulla salute dell'uomo, il CCA è stato adottato in sostituzione dei preservanti organici come il creosoto e il pentaclorofenolo. Tuttavia dalle strutture trattate si verifica con il tempo il rilascio nell'acqua non solo del cromo, ma anche dell'arsenico e del rame.

Uniti. Per la sua durata di 20-50 anni viene impiegato anche per la pavimentazione, per i recinti, per le pareti di sostegno, per i pontili, per i moli, per i ponti di legno, per i tavoli da picnic e per le attrezzature dei parchi gioco. Occorre sottolineare che il trattamento del legno consente la tutela di milioni di alberi ogni anno e limita l'uso di legnami rari che contengono preservanti naturali, come la *Sequoia sempervirens*.

Il legno sotto pressione si ottiene inserendo il legname in un cilindro orizzontale in cui viene creato un vuoto che consente di eliminare gran parte dell'umidità dalle cellule del tessuto ligneo. In seguito viene pompata nel cilindro una soluzione acquosa preservante e contemporaneamente viene innalzata la pressione, in modo da spingere la soluzione all'interno delle cellule. A partire dagli anni '30, negli Stati Uniti la soluzione preservante usata nel 95% dei trattamenti è l'arseniato cromato di rame (CCA), di cui si è discusso nel paragrafo precedente.

Sebbene le percentuali possano variare, la formulazione più comunemente adottata per la soluzione è 35,3% di CrO_3 , 19,6% di CuO e 45,1% di As_2O_3 . Il trattamento con CCA comporta la presenza nel legno di concentrazioni di 0,1-2,0% di rame, 0,25-4,0% di cromo e 0,15-4,0% di arsenico. Per esempio, nel 2001 sono stati prodotti circa 7 miliardi di assi di legno trattato sotto pressione (sufficienti a costruire 450 000 abitazioni), utilizzando 60 milioni di chilogrammi di CCA. Il CCA contiene 20 milioni di chilogrammi di arsenico e 10 milioni di

Il CCA conteneva 20 milioni di chilogrammi di cromo esavalente e 18 milioni di chilogrammi di arsenico. Una singola asse di legno $0,7 \times 1,8$, lunga 3,6 m, contiene da 16 a 300 g di arsenico che, se ingerito, sarebbe sufficiente a uccidere molti individui. Benché le sostanze preservanti siano “rinchiuse” nelle fibre del legno, forti preoccupazioni sono state sollevate dalle autorità sanitarie e dagli ambientalisti su una possibile dispersione di arsenico e cromo dal legno trattato sotto pressione, e soprattutto sull’eventuale ingestione di tali elementi da parte dei bambini per contatto diretto con il legno. Studi condotti sul terreno sottostante le pavimentazioni costruite con il legno così trattato hanno evidenziato la presenza di rame, cromo e arsenico in concentrazioni che si aggirano sui 75, 43 e 76 mg/kg, mentre quelle di un suolo di controllo presentano valori di circa 17, 20 e 4 mg/kg. Altri studi indicano inoltre che dalla superficie di questo legno possono staccarsi, per contatto diretto, anche quantità misurabili di arsenico.

Negli Stati Uniti l’EPA ha annunciato che, per i problemi creati all’ambiente e alla salute dell’uomo da parte del CCA, l’industria del legname ha volontariamente cessato la produzione, dal 31 dicembre 2003, del legno trattato con CCA destinato a uso abitativo. Nel 1996 la Chemical Specialty Inc. (CSI) ha in-

destinato a uso abitativo. Nel 1996 la *Chemical Specialties, Inc.* (CSI) ha introdotto in commercio, in sostituzione del CCA, un nuovo preservante del legno, detto *Preserve*, con cui nel 2002 ha ottenuto il riconoscimento *Presidential Green Chemistry Challenge Award*. Il *Preserve* è un conservante del legno alcalino quaternario (ACQ) i cui componenti attivi sono il rame e un *sale di ammonio quaternario*, $R_4N^+Cl^-$ (sia cloruro didecil dimetil ammonio sia cloruro alchil dimetil benzil ammonio). Secondo l'OMS, nessuno di questi componenti è cancerogeno per l'uomo o per gli altri mammiferi.

Non essendo considerato pericoloso per l'ambiente e per la salute, sotto l'egida dell'EPA il sistema ACQ è stato registrato come *pesticida privo di restrizioni* per il trattamento dei manufatti in legno. Analoghe formulazioni in rame e ACQ sono utilizzate come algicidi e fungicidi in laghi, fiumi e torrenti, oltre che nei vivai di pesci e nella rete di distribuzione dell'acqua potabile. I sali di ammonio quaternario vengono usati anche come sostanze tensioattive nei classici detergenti per uso domestico e industriale e nei disinfettanti; tali composti, a differenza dell'arsenico, presentano una bassa tossicità per i mammiferi. È

le di rottamazione che lo contiene. Il legno trattato con ACQ non solo è privo dei rischi di cancro e tossicità propri del CCA, ma offre anche i vantaggi di uno smaltimento rapido e privo di complicanze del materiale trattato, oltre a evitare il carico di rifiuti pericolosi per i circa 450 siti di smaltimento distribuiti nel territorio degli Stati Uniti.

Arsenico

As

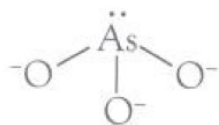
12.29 Tossicità dell'arsenico(III) rispetto all'arsenico(V)

Nella tavola periodica l'arsenico è collocato nello stesso gruppo del fosforo, per cui presenta nel suo strato di valenza una configurazione elettronica s^2p^3 . La perdita dei tre elettroni p comporta la formazione dello ione con carica $3+$, mentre la compartecipazione dei tre elettroni dà luogo all'arsenico trivalente; nel complesso queste due forme sono indicate con As(III). L'arsenico(III) esiste comunemente in soluzione acquosa e in forma solida come **ione arsenito**, AsO_3^{-3} (che può essere considerato As^{3+} legato a tre ioni O^{2-}), o come una delle sue forme successivamente protonate HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , o H_3AsO_3 . **ac. arsenioso**

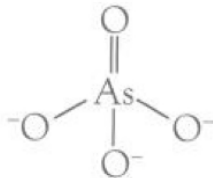
In alternativa, la perdita di tutti e cinque gli elettroni dello strato di valenza comporta la formazione di uno ione con carica $5+$, e la loro compartecipazione dà luogo all'arsenico pentavalente; nell'insieme queste due forme sono definite As(V). L'arsenico (V) esiste comunemente anche come ossianione, ovvero lo **ione arseniato** AsO_4^{3-}

(equivalente ad As^{5+} legato a quattro ioni O^{2-}), o come una delle sue forme successivamente protonate HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , o H_3AsO_4 .

20. arseni 6



arsenito
 AsO_3^{3-}



arseniato
 AsO_4^{3-}

Nel complesso l'arsenico si comporta come il fosforo, che comunemente esiste nelle forme ossianioniche analoghe PO_3^{3-} e PO_4^{3-} .

(fosfato)

Comunque l'arsenico

fosfito

MECCANISMO D'AZIONE

L'effetto letale dell'arsenico quando viene assunto in dosi massicce, è dovuto a un danno gastrointestinale che causa vomito e diarrea gravi. L'As(III) inorganico è più tossico dell'As(V), sebbene una parte di quest'ultimo venga ridotta ad As(III) nel corpo umano. Si ritiene che la maggiore tossicità di As(III) sia dovuta alla sua capacità di essere trattenuto più a lungo nel corpo, dato il suo legame ai gruppi sulfidrilici in diversi enzimi. Per la conseguente inattività degli enzimi si riduce la produzione di energia nella cellula, che viene così danneggiata. Una volta metilato nel fegato, l'arsenico non è più in grado di formare legami stretti con gli enzimi, perdendo in tal modo la tossicità.

Fonti ambientali antropogeniche dell'arsenico sono:

- l'uso continuativo dei suoi composti come pesticidi;
- la liberazione involontaria durante i processi di estrazione e fusione dell'oro, del piombo, del rame e del nickel, nei cui minerali è comunemente presente (il percolato di miniere aurifere abbandonate da decenni o addirittura da secoli rappresenta ancora una fonte significativa di inquinamento da arsenico dei sistemi idrici);
- i processi di produzione del ferro e dell'acciaio;
- la combustione del carbone, di cui è un contaminante;
- l'acqua del sottosuolo contaminata da arsenico raggiunta da pozzi.

L'arsenico presente nel carbone grezzo può diventare un pericoloso inquinante in particolare nelle aree vicine alla zona di combustione del carbone fossile; il problema diventa particolarmente grave dove la combustione avviene in piccole stufe non ventilate, anziché in grandi centrali elettriche. Nel primo caso, che si verifica in alcuni paesi in via di sviluppo, l'arsenico non solo contamina l'aria degli ambienti chiusi, ma anche gli alimenti e l'acqua conservati in tali ambienti. Questo problema è particolarmente accentuato nella provincia cinese di Guizhou, dove i livelli dell'arsenico nel carbone sono straordinariamente elevati, in alcuni casi oltre l'1% (vale a dire 10 000 ppm). Molti abitanti di tale zona presentano problemi di salute correlati all'arsenico, dato che sono soliti utilizzare questo carbone per uso domestico, sia per la cottura degli alimenti che per il riscaldamento delle abitazioni. Invece negli Stati Uniti l'arsenico contenuto nel carbone è pari a circa 22 ppm, mentre nella maggior parte del mondo i livelli sono inferiori a 5 ppm.

I composti dell'arsenico sono stati diffusamente utilizzati come pesticidi prima dell'era delle moderne sostanze chimiche organiche. Sebbene l'uso di tali composti in quest'ambito sia stato notevolmente ridotto, la contaminazione da arsenico causata dai pesticidi rappresenta ancora oggi un grave problema ambientale in alcune aree del mondo. I comuni pesticidi a base di arsenico comprendono:

- l'erbicida **arsenito di sodio**, Na_3AsO_3 , e il **Verde Parigi**, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, contenenti entrambi As(III) nella forma dello **ione arsenito**, AsO_3^{3-} ; alcuni derivati metilati degli acidi arsenici vengono ancora utilizzati come erbicidi, persino nei paesi industrializzati;
- l'insetticida **arseniato di piombo**, $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, e l'erbicida **arseniato di calcio**, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, contenenti ambedue As(V) come AsO_4^{3-} ;
- il sale di sodio dello ione $\text{O}=\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ in cui un $-\text{OH}$ è stato sostituito da un gruppo metilico, con formazione dello **ione metanoarseniato**, $\text{O}=\text{As}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{O}^-$,

L'arsenico – in gran parte proveniente da fonti naturali – è da considerare come uno dei contaminanti ambientali più pericolosi per la salute. La presenza di livelli elevati di As nei rifornimenti di acqua potabile costituisce un problema ambientale significativo e controverso. Anche se questo elemento è stato utilizzato per millenni come veleno, il principale problema sanitario è attualmente costituito dalla contaminazione da arsenico, seppure a bassi livelli, dell'acqua potabile, che può causare l'insorgenza del cancro. La contaminazione da arsenico dell'acqua potabile è stata associata inoltre al diabete e a malattie cardiovascolari, forse per l'azione esercitata da tale elemento sui processi ormonali connessi ad ambedue le patologie. **I livelli dell'arsenico presente in natura possono essere assai elevati, e i problemi per la salute derivano più frequentemente da questa fonte che non dall'arsenico antropogenico.**

È noto che **l'arsenico è cancerogeno per l'uomo**: la sua inalazione e probabilmente anche la sua ingestione possono provocare il cancro al polmone. I tumori del polmone, della vescica e della cute, e forse anche del rene e della prostata, sono da attribuire all'ingestione di arsenico, compreso quello presente nell'acqua. Ancora non è del tutto chiaro il meccanismo con cui l'arsenico causa il cancro; non esiste infatti al-

cun modello animale a riprova di ciò. Esiste però la prova che tale metallo è in grado di agire come *cocancerogeno*, inibendo il meccanismo di riparazione del DNA e potenziando in tal modo le facoltà degli altri fattori cancerogeni.

L'acqua potabile, soprattutto quella che ha origine da acque di falda freatica, rappresenta un'importante fonte di arsenico per molte persone. Sebbene nell'inquinamento da arsenico dell'acqua svolga un ruolo importante l'uso antropogenico di tale elemento, i problemi maggiori derivano tuttavia dalla contaminazione da processi naturali. **In molte parti del mondo l'acqua di falda è fortemente contaminata da arsenico inorganico** che, essendo inodore, invisibile e privo di sapore, non è facilmente individuabile.

I problemi maggiori derivati dalla presenza di livelli elevati di arsenico si verificano nel delta del Bengala, con la conseguenza che decine di milioni di persone che vivono nel Bangladesh e nella regione occidentale del Bengala (India) bevono acqua "corretta all'arsenico". L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha definito questa situazione "il più vasto avvelenamento di massa di una popolazione nella storia umana". Questo problema è da ricercare nella trivellazione di decine di milioni di pozzi artesiani che estraggono l'acqua di falda, un tempo inaccessibile. Questi pozzi di cemento affondano nel terreno per almeno 20 metri e, sembra paradossale, sono stati voluti proprio dall'UNICEF fra gli anni '70 e l'inizio degli anni '80 in un progetto, peraltro coronato da successo, volto a debellare la diarrea, il colera e altre malattie trasmesse con l'acqua e a ridurre l'elevato tasso di mortalità infantile causata dall'uso di acqua microbiologicamente inquinata attinta da torrenti, stagni e pozzi poco profondi in uso nel passato. Circa la metà dei pozzi – che alimentano approssimativamente 50 milioni di persone nel Bangladesh – eroga acqua con livelli elevati di arsenico pari a 500-1000 ppb, che superano ampiamente i 10 ppb indicati come "linea guida" dall'OMS per l'acqua potabile (Tabella 12.1). In genere a una profondità del pozzo

Fig. 12.2. Distribuzione spaziale delle maggiori concentrazioni di arsenico. I sedimenti

L'origine dell'arsenico disciolto nelle acque del Bangladesh e India è alquanto controversa. Normalmente questo elemento, come lo ione arseniato, coprecipita e si adsorbe fortemente sulla superficie degli ossidi di Fe(III) presenti nel terreno, come deve essere accaduto nei tempi antichi quando si sono depositati i sedimenti. Comunque il ferro si dissolve quando Fe(III) insolubile si riduce in Fe(II), più solubile, e ciò se il carbonio organico consuma l'ossigeno, dando luogo a condizioni anaerobiche riducenti. **L'arsenico precedentemente legato all'ossido di ferro solido si dissolve nell'acqua unitamente a Fe(II).** Occorre precisare che quanto maggiore è la concentrazione del ferro disciolto, tanto più elevata è la concentrazione dell'arsenico nell'acqua. Si ritiene inoltre che la riduzione dell'arsenico da As(V), la forma che si trova allorché è adsorbita sul minerale ferro, nella forma più solubile As(III) sia un fattore importante per la solubilizzazione dell'elemento.

Condizioni ossidanti

Fe come ossidi e idrossidi di Fe(III) insolubili a cui è legato As(V) come AsO_4^{3-}

→

Condizioni riducenti

Fe come Fe(II) disciolto in acqua che rilascia As(V) e As(III) come AsO_3^{3-}

Spesso l'arsenico è presente nelle acque di falda come As(III), dato che nel sottosuolo si verificano condizioni riducenti, quindi occorre che sia ossidato ad As(V) prima

L'acqua potabile, in particolare quella che ha origine da falda freatica, è una fonte importante di arsenico inorganico per gran parte delle persone. Il contenuto medio complessivo di arsenico inorganico nell'acqua potabile è di circa 2,5 ppb. Gli Stati Uniti, il Canada e l'Unione Europea si sono conformati alle direttive dell'OMS nel fissare in 10 ppb il limite accettabile per l'arsenico nell'acqua potabile (Tabella 12.1), anche se nell'Unione Europea il valore si riferisce all'arsenico *in toto*, mentre negli altri paesi si riferisce solo all'arsenico inorganico. Lo standard di numerosi paesi in via di sviluppo è ancora di 50 ppb, un valore che è attualmente considerato non protettivo per la salute dell'uomo. Un argomento contro l'abbassamento dello standard da parte dell'OMS a valori inferiori a 10 ppb è la mancanza di una tecnologia analitica poco costosa che consenta di determinare le concentrazioni più basse dell'elemento.

Non si conosce ancora il modello della curva dose-risposta per il cancro rilevabi-

12.34 Rimozione dell'arsenico dall'acqua

In Asia il processo maggiormente utilizzato per la rimozione dell'arsenico consiste nel far scorrere l'acqua potabile atinta dai pozzi del luogo su una superficie, come per esempio una colonna di *allumina* (ossido di alluminio) attivata. Lo *ione ferroso*, Fe^{2+} , presente nell'acqua viene prontamente ossidato dall'aria nella forma ferrica insolubile, che si addensa per alcuni minuti sulla superficie dell'allumina in forma di particelle di ossido idrato di Fe(III) . **In tali condizioni, le particelle di ferro assorbono l'arsenico dall'acqua che scorre su di esse**, così da filtrare l'elemento con una reazione inversa rispetto a quella che ha consentito in primo luogo di rilasciare nell'acqua l'arsenico dal ferro legato al suolo!

... di 1 litro. Dal Fiume Rosso in Vietnam, nell'acqua
lizzando la luce solare.

Un sistema alternativo impiegato in alcune zone degli Stati Uniti e del Bangladesh per la rimozione dell'arsenico è quello che utilizza nanoparticelle di *magnetite*, Fe_3O_4 , che contiene sia Fe(II) sia Fe(III) . L'elevato rapporto area di superficie/volume delle nanoparticelle consente di utilizzare quantità assai inferiori di ossido per intrappolare l'arsenico presente nell'acqua in ambedue le sue forme. Lo ione fosfato si adsorbe persino più fortemente degli arsenati alle particelle del ferro, per cui la sua presenza in quantità elevate può interferire con tale processo.

A alcuni villaggi dell'India, del Bangladesh e del Vietnam si avvalgono del metodo

Al pari del calcio e del magnesio, **nei grandi impianti di potabilizzazione è possibile eliminare l'arsenico dall'acqua potabile facendolo precipitare nella forma di uno dei suoi sali insolubili.** Di norma nell'acqua di superficie l'arsenico è presente come As(V). Poiché il sale formato dallo *ione ferrico*, Fe^{3+} , e dallo *ione arseniato* è insolubile, il *cloruro ferrico*, FeCl_3 , essendo un sale solubile, si scioglie nell'acqua, e l'*arseniato ferrico*, FeAsO_4 , precipitato viene filtrato dalla risultante miscela:



Spesso l'arsenico è presente nelle acque di falda come As(III), dato che nel sottosuolo si verificano condizioni riducenti, quindi occorre che sia ossidato ad As(V) prima che questo processo di rimozione possa essere attuato.

L'arsenico *non può* essere eliminato dall'acqua mediante lo scambio cationico, in quanto presente in forma di anione e non di catione. Comunque, per rimuovere l'arsenico dall'acqua potabile è possibile utilizzare lo scambio anionico. Inoltre tale sistema agisce meglio su As(V) che su As(III), dato che quest'ultimo è parzialmente presente, a valori normali di pH dell'acqua (6,5-8,5), come H_3AsO_3 piuttosto che in forma di anione, mentre As(V) è completamente in forma ionica (vedi il Problema supplementare 5). Lo scambio anionico si presenta problematico se nell'acqua sono presenti anche quantità apprezzabili di *ione solfato*, SO_4^{2-} , il cui scambio è preferito a quello dell'arseniato, così da lasciare pochi siti liberi per il legame con l'arsenico.

sostituito da $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o da $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Le forme organiche dell'arsenico presenti nei molluschi probabilmente non sono cancerogene e risultano meno tossiche delle forme inorganiche, come evidenziato con chiarezza dai loro elevati valori LD_{50} , dell'ordine di migliaia di milligrammi/kg, confrontati con quelli dell'arsenico inorganico, i cui valori LD_{50} sono circa l'1% dei suddetti valori (Tabella 12.2).

TABELLA 12.2 • Valori di LD_{50} di alcune forme comuni di arsenico

Nome	Formula	LD_{50} (mg kg^{-1})
Acido arsenioso	H_3AsO_3	14
Acido arsenico	H_3AsO_4	20
Acido metilarsonico	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	700-1800
Acido dimetilarsonico	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	700-1800
Arsenocolina	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	6500
Arsenobetaina	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	>10 000

Fonte: X.C. Le, "Arsenic Speciation in the Environment", *Canadian Chemical News* (settembre 1999): 18.

ipasso
mate-
zione

Al contrario dei composti trattati in precedenza, **i composti neutri dell'As(III) come l'arsina, AsH_3 , e la trimetilarsina, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, rappresentano le forme più tossiche dell'arsenico.** Curiosamente il composto trimetilico viene prodotto, in condizioni di umidità, dalla reazione fra le muffe presenti nella colla per la carta da parati e il pigmento verde contenente arsenico CuHAsO_3 presente in questo tipo di carta. Sono stati riportati casi di malattie misteriose e persino di "morte da carta da parati" dovuti all'esposizione cronica al gas $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ rilasciato nell'ambiente in seguito a tale meccanismo. Si sono verificati nell'uomo anche episodi di avvelenamento da arsina gassosa involontariamente generata e liberata quando soluzioni acquose di As(III), come HAsO_2 , entrano in contatto con un metallo facilmente ossidabile, come l'alluminio o lo zinco, con conseguente ulteriore riduzione dell'arsenico a As(-III):

