

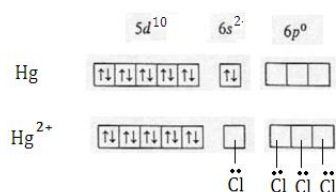
GLI INQUINANTI METALLICI

I metalli nell'ambiente

I metalli e i loro composti sono immessi nell'atmosfera sia da sorgenti antropiche (processi di combustione da sorgenti stazionarie (industria del ferro e dell'acciaio, industria dei metalli non ferrosi), da sorgenti mobili (motori per autotrazione)) che da sorgenti naturali (eruzioni vulcaniche, sollevamento dal suolo, ecc.). Essi si trovano distribuiti nel materiale particellare nell'atmosfera (alcuni metalli volatili come il Hg anche nella fase vapore). Si presentano sotto forma di metallo non combinato, ossidi o altri composti, in diversi stati di ossidazione. Le diverse specie possono differire in modo considerevole tra loro, riguardo la tossicità, il potere cancerogeno, la solubilità, la distribuzione nelle varie frazioni dimensionali del materiale particellare. I metalli emessi in aria dai processi di combustione hanno in genere solubilità e reattività relativamente alta, a causa delle piccole dimensioni delle particelle.

Nell'ambiente acquatico i cationi metallici non sono liberi, ma legati alle specie disciolte. I metalli formano legami con specie chimiche come ioni (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , ecc...) e/o molecole neutre (H_2O , NH_3 , ecc...) attraverso legami dativi (o di coordinazione). La specie dona il doppietto di elettroni che occupa un orbitale vuoto del metallo.

Il composto che si forma si chiama composto di coordinazione o complesso. Nel caso del mercurio ,Hg, si ha:



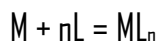
Nel caso di Hg^{2+} , si forma la specie HgCl_4^{2-} .

Esempi: CdCl_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, HgCl_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Il metallo è chiamato nucleo, atomo centrale, o centro di coordinazione. Il numero di coordinazione (n) è il numero massimo di atomi donatori coordinati dal metallo; nel caso di $\text{Hg(II)}/\text{Cl}^-$, $n = 4$. I gruppi legati sono detti *leganti* o complessanti. Un gruppo contenente più di un atomo donatore, che può dare più legami è detto legante multidentato o chelante. I complessanti presenti nelle acque sono: Cl^- , OH^- e CO_3^{2-} .

Nelle acque superficiali, alcuni metalli pesanti (presenti in tracce, tra 1–100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) possono svolgere la loro azione tossica attraverso la fauna e la flora e arrivare nella catena alimentare umana. Un metallo coordinato ha differenti proprietà chimiche rispetto allo ione libero. Nell'ambiente alcuni leganti esercitano un'azione chelante come: amminoacidi, acidi carbossilici (come l'acido citrico), vitamine e sostanze organiche solubili (presenti in quantità piccole, valutabili intorno a 10^{-5} – 10^{-4} M).

Un complesso metallico è spesso classificato come stabile o instabile, in dipendenza della costante di complessazione, β_n , relativa all'equilibrio di formazione:

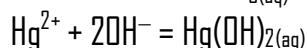
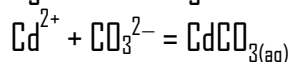
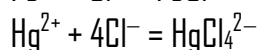
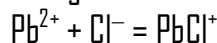


(M: metallo, L: legante)

La costante di stabilità del complesso ML_n è:

$$\beta_n = [ML_n]/([M] \times [L]^n)$$

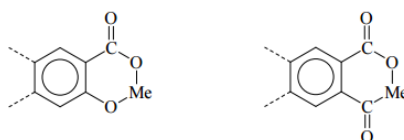
Esempi di formazione di complessi sono le seguenti reazioni:



La sostanza organica disciolta nelle acque: gli acidi fulvici

Numerosi composti organici possono derivare da trasformazioni delle sostanze organiche naturali, derivate dalla degradazione di materiale animale e vegetale, denominate sostanze umiche. Essa si ottiene mediante un processo denominato umificazione, che rappresenta l'insieme dei processi operati da agenti microbici e chimici che trasformano la lignina, le proteine, i lipidi e i polisaccaridi. Le sostanze umiche costituiscono una miscela complessa ed eterogenea di composti, in cui non si individua una singola formula strutturale, contenenti un elevato numero di gruppi carbossilici ($-COOH$), carbonilico ($-CO$), idrossilico ($-OH$), amminico ($-NH_2$) e tiolico ($-SH$).

Nelle sostanze umiche si distinguono gli acidi umici, aventi un elevato peso molecolare, tra 20'000 e 100'000 Dalton, e gli acidi fulvici (FA), a più basso peso molecolare (5'000–20'000 Dalton). Gli acidi fulvici possiedono più gruppi funzionali di natura polare ($-COOH$ e $-OH$) e possono formare complessi con ioni metallici:



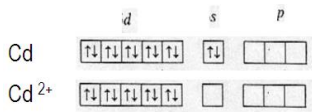
I metalli e i loro composti presi in esame sono:

- arsenico
- cadmio
- cromo
- mercurio
- piombo

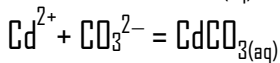
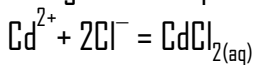
I metalli nell'organismo possono generare specie reattive dell'ossigeno (ROS). Inoltre partecipano alla formazione di complessi metallo–proteine, mostrano interazioni con enzimi e DNA (un gruppo fosfato dello scheletro zucchero–fosfato e gruppi elettrone–donatori delle basi). Ioni metallici bivalenti possono sostituire elementi essenziali; gli anioni di V, Cr e As attraversano le membrane cellulari sfruttando sistemi di trasporto fosfato e/o solfato, sostituendoli, così, negli enzimi.

Il cadmio nell'ambiente

Configurazione elettronica esterna: $5s^2 4d^{10}$



Le sorgenti antropogeniche di inquinamento da cadmio sono: gli stabilizzanti, i pigmenti, l'uso di leghe e miscele, i fanghi e le batterie. Le operazioni di rifusione degli acciai e l'incenerimento di fanghi e di rifiuti solidi urbani sono, inoltre, tra i maggiori responsabili della presenza di cadmio nell'aria. Un'altra fonte importante di emissioni di cadmio è la produzione di fertilizzanti artificiali a base di fosforo. Il cadmio non riveste alcun ruolo biologico nel corpo umano. Nell'ambiente acquatico, gli equilibri più importanti sono:



La IARC e l'Unione Europea hanno classificato il cadmio e i suoi composti (e alcuni composti dell'arsenico e del nichel) cancerogeni per l'uomo. L'esposizione diretta per inalazione di cadmio (e nichel) è rappresentata dal fumo di sigaretta. Il rene è l'organo bersaglio del cadmio, gli effetti sono in genere derivati dall'accumulo conseguente a esposizioni croniche a lungo termine. I livelli nell'aria (particolato) di cadmio sono intorno a 1 ng/m^3 in aree rurali, mentre in siti urbani, influenzati dal traffico, i valori sono 2 ng/m^3 . Nelle aree industriali si raggiungono anche 40 ng/m^3 . La principale via di esposizione per il cadmio è rappresentata dall'ingestione, attraverso il bioaccumulo della catena alimentare.

Valore TLV: 0.01 mg/m^3

L'arsenico nell'ambiente

Configurazione elettronica esterna: $4s^2 4p^3$

L'arsenico è presente nell'ambiente acquatico negli stati di ossidazione (III) e (V):

$-\text{AsO}_2^-$ (o AsO_3^-)

$-\text{AsO}_4^{3-}$

Le sorgenti naturali più importanti sono rappresentate dai depositi naturali di pirite (da cui possono essere rimossi e dispersi nell'ambiente attraverso i fenomeni atmosferici) e dalle emissioni di origine vulcanica (con rilascio di composti solforati). L'arsenico di origine antropogenica deriva prevalentemente dagli impianti siderurgici e dalla combustione dei combustibili fossili con liberazione di arseniti e arseniati.

Come per il mercurio, l'arsenico può essere metabolizzato dai batteri nei sedimenti per dare metil derivati di As (V) ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})_2$) e di As (III) ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$). Il catione $(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$ è molto tossico; inoltre la specie $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ è molto volatile. L'organo bersaglio per i composti inorganici dell'arsenico è la pelle.

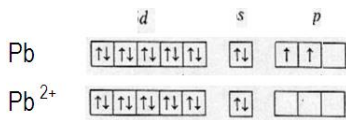
Livelli tipici nell'aria (particolato) per l'arsenico sono $0,05 \text{ ng/m}^3$ in aree remote, 1 ng/m^3 in aree rurali, 2 ng/m^3 in aree urbane, influenzate dal traffico e fino a 50 ng/m^3 in aree industriali. Una delle maggiori vie di esposizione per l'arsenico è rappresentata dall'ingestione, in quanto essi una volta dispersi nell'ambiente diventano biodisponibili, con rilevanti fenomeni di bioaccumulo.

L'As (III) è più tossico dell'As (V) perché presenta un maggiore assorbimento cellulare, maggiore capacità a legarsi ai siti sulfidrilici, maggiore tendenza a formare radicali liberi. Si osserva una bassa attività genotossica, ma induce alterazioni cromosomiche come aberrazioni. Presenta una azione cancerogena (stress ossidativo con conseguente danneggiamento al DNA).

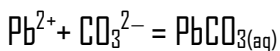
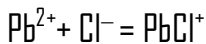
Valore TLV: $0,01 \text{ mg/m}^3$

Il piombo nell'ambiente

Configurazione elettronica esterna: $6s^2 6p^2$



Il contributo di piombo proveniente da fonti naturali nell'ambiente è piuttosto limitato. Le principali sorgenti antropogeniche del piombo nell'ambiente sono state per anni la combustione delle benzine contenenti additivi a base di Pb–alchile. Nell'ambiente acquatico lo ione Pb^{2+} forma i complessi:



I dati di qualità dell'aria esistenti, si riferiscono al contenuto totale di essi nel materiale particellare. Le concentrazioni nell'aria di piombo sono state associate al traffico autoveicolare; la progressiva diminuzione del consumo della benzina contenenti additivi al Pb–alchile ha determinato la riduzione della concentrazione nell'aria urbana, dai livelli elevati degli anni settanta $3 \mu g/m^3$ ai livelli attuali di $20 ng/m^3$.

Il piombo inorganico è assorbito per inalazione e ingestione, mentre quello organico è assorbito anche attraverso la cute. Circa il 90–95% del metallo presente nel sangue è legato ai globuli rossi. Il 90% del piombo presente nell'organismo si deposita, legato al fosforo e al calcio, nelle ossa. Il piombo si accumula nei reni, nel sistema nervoso e in minor misura nel fegato (organi di escrezione dove il metallo può formare delle inclusioni nucleari). Il piombo si lega ai gruppi –SH delle proteine e può sostituire il calcio in alcuni processi.

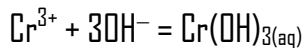
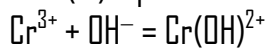
Valore TLV: $0.05 mg/m^3$

Il cromo nell'ambiente

Configurazione elettronica esterna: $4s^1 3d^5$

Gli stati di ossidazione più comuni del cromo sono +3 e +6. Il cromo trivalente è un elemento essenziale, necessario per il corretto metabolismo degli zuccheri nel corpo umano: una carenza di cromo influenza la capacità dell'insulina di regolare il livello di glucosio nel sangue. Il cromo bivalente è estratto come minerale cromite ($FeCr_2O_4$). Il Cr (VI) è tossico e causa il cancro. Le applicazioni principali del cromo sono nell'industria dei metalli (acciaio inossidabile, rivestimenti, ecc...). È anche usato nella produzione di smalti e vernici, nella tintura di tessuti e delle pelli. Il cromo nell'ambiente acquatico può essere presente come specie Cr (III) e Cr (VI). Anche attraverso la combustione del carbone il cromo si disperde nell'aria e attraverso la deposizione, nel terreno.

Il Cr (III) è presente sottoforma dei seguenti complessi:



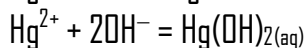
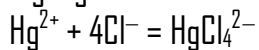
Il Cr (VI) esiste come cromato nelle due forme (CrO_4^{2-}) ($pH > 7$) e come $HCrO_4^-$ ($1 < pH < 7$). Può esistere, inoltre, come dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), che in soluzioni acide è un agente ossidante. Il cromato (CrO_4^{2-}) entra nelle cellule attraverso la via dei solfati.

Valore TLV: 0.01 mg/m^3

Il mercurio nell'ambiente

Configurazione elettronica esterna: $6s^25d^{10}$

Il mercurio presenta due stati di ossidazione +1 e +2. È disperso nell'ambiente da impianti di combustione del carbone e inceneritori di rifiuti. Inoltre è utilizzato in alcune leghe, batterie e materiali elettronici. Una parte ha origine naturale, come le eruzioni vulcaniche e il dilavamento, ad opera della pioggia, del suo principale minerale, il cinabro (HgS). In passato alcuni suoi composti organo-metallici del tipo $RHgX$ erano usati come antimuffa in agricoltura. Il livello della concentrazione di mercurio nelle acque potabili è compreso tra 0.05 e $0.5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (limite $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Negli alimenti ittici, la concentrazione del mercurio deve essere inferiore a $1 \text{ mg}/\text{kg}$. Nell'ambiente acquatico è presente nei seguenti complessi:



La tossicità del mercurio si manifesta sul sistema nervoso centrale ed a carico del rene. La forma $\text{Hg}(\text{O})$ è volatile ed è assorbita nel tratto respiratorio; essendo neutro, può attraversare la barriera ematoencefalica e accumularsi nel sistema nervoso centrale. Può essere ossidato nell'organismo a Hg^{2+} che è tossico per i reni. I sali del mercurio inorganici Hg^+ e Hg^{2+} (di cui i mercurici sono più solubili e quindi più facilmente assorbibili) sono solo parzialmente assorbiti (10% circa) e si legano ai gruppi solfidrilici delle proteine.

Nell'ambiente $\text{Hg}(\text{II})$ può essere metilato ad opera di microrganismi, formando composti contenenti il metilmercurio, CH_3HgCl , CH_3HgOH e il dimetilmercurio (volatile) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.

Il mercurio organico (metilmercurio) può essere assorbito in quantità che possono raggiungere fino al 90% di quello introdotto ed essere rapidamente distribuito al fegato (circa il 50%), al sistema nervoso centrale e al rene.

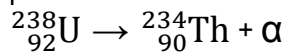
I radionuclidi: La radioattività ambientale

Le radiazioni ionizzanti sono particelle e radiazioni elettromagnetiche ad alta energia in grado di ionizzare la materia con la quale interagiscono. Nel caso dei tessuti biologici tale interazione può portare a un possibile danneggiamento delle cellule.

I differenti tipi di radioattività sono: radioattività α , radioattività β e radioattività γ .

Radioattività α

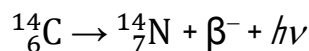
Il decadimento α si osserva in atomi che emettono una radiazione α , costituita da un nucleo di elio (due protoni e due neutroni: ${}^4_2\text{He}$).



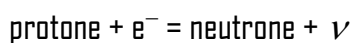
Le radiazioni α sono poco penetranti e possono essere bloccate da un semplice foglio di carta. Se ingerite nell'organismo hanno effetti devastanti.

Radioattività β

Alcuni atomi instabili decadono emettendo un elettrone (particella β^-) oppure un positrone (particella β^+) con la massa dell'elettrone ma carica positiva, oppure il nucleo cattura uno dei suoi elettroni interni (cattura K).



Nella cattura K, un atomo cattura un proprio elettrone interno, così un protone del nucleo si trasforma in un neutrone. Si ha l'emissione di un neutrino ν

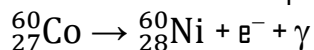


Le radiazioni β sono più penetranti delle α , ma possono essere completamente bloccate da piccoli spessori di materiali metallici (spessore di pochi millimetri di alluminio).

Radioattività γ

Alcuni elementi emettono una radiazione γ , rappresentata da un'onda elettromagnetica molto energetica come i raggi X.

La radiazione γ accompagna solitamente una radiazione α oppure una radiazione β . Al contrario delle radiazioni α e β , le γ sono molto penetranti, e per bloccarle occorrono rilevanti spessori di materiali ad elevata densità come il piombo.



Tempo di decadimento (dimezzamento), $t_{1/2}$.

Tempo necessario per far decadere la metà dei nuclei presenti.

${}^3\text{H}$ (β): 12.33 anni

${}^{14}\text{C}$ (β): 5730 anni

${}^{222}\text{Rn}$ (α): 3.82 giorni

${}^{235}\text{U}$ (α): 7.04×10^8 anni

${}^{238}\text{U}$ (α): 4.47×10^9 anni

Principali radionuclidi ambientali

L'**attività** dei radionuclidi rappresenta il numero di decadimenti nell'unità di tempo di una data quantità di materiale radioattivo e si misura in Becquerel (Bq): 1 Bq = 1 disintegrazione al secondo.

Si definiscono due grandezze per quantificare il contenuto totale di radionuclidi nelle acque:

– **Attività alfa–totale (gross alfa)**: attività degli emettitori alfa, escluso il radon ed i suoi prodotti di decadimento.

– **Attività beta–totale (gross beta)**: attività degli emettitori beta esclusi gli emettitori a bassa energia (^3H , e ^{14}C) ed i prodotti di decadimento del radon.

Il limite per le acque potabili è di 0.5 Bq/dm^3 per attività "gross alfa" e di 1 Bq/dm^3 per attività "gross beta".

Radionuclidi emettitori α (^{222}Rn , ^{238}U , ^{239}Pu)

Radon-222 (^{222}Rn)

Il radon ^{222}Rn è un emettitore α e decade in alcuni isotopi del Bi, Pb e Po. Tali elementi sono definiti prodotti di decadimento del radon. Il radon si trova intrappolato nelle rocce oppure sciolto nelle acque del sottosuolo. La normativa per gli ambienti chiusi stabilisce a 400 Bq/m^3 il livello di concentrazione media annua di gas radon per gli edifici già esistenti, mentre per quelli in costruzione, il livello di concentrazione da non superare è di 200 Bq/m^3 . In Italia, il valore medio di radon nelle abitazioni è di circa 70 Bq/m^3 . Nelle acque di fiumi e ruscelli non è presente una grossa quantità di radon, perché il gas diffonde nell'aria circostante. Nel rifornimento idrico delle grandi città, il trattamento dell'acqua in grossi sistemi aperti permette l'aerazione e quindi la perdita del radon dovuta anche alla diffusione nell'aria circostante; inoltre la maggior parte del radon decade (tempo di dimezzamento circa 4 giorni) prima del suo arrivo nelle abitazioni. Tuttavia il radon è classificato dalla IARC come agente cancerogeno. Si stima che l'esposizione domestica al radon sia responsabile del 5–20% dei tumori polmonari. La causa risiede nei prodotti di decadimento (^{218}Po e dal ^{214}Po che sono solidi e non sono allontanati per inalazione).

Uranio-238 (^{238}U)

Gli isotopi dell'Uranio presenti sulla terra sono: ^{238}U (99.3%), ^{235}U (0.7%) e ^{234}U (0.005%).

L'uranio si estrae da due minerali: la Uranite (detta anche Pechblenda) e la Carnotite. Gli isotopi dell'uranio sono separati per aumentare la concentrazione di ^{235}U rispetto a ^{238}U ; questo processo è chiamato arricchimento (fino al 3–7%). L'isotopo ^{235}U è importante sia per i reattori che per la fabbricazione delle armi nucleari perché è l'unico isotopo fissile esistente in natura in quantità apprezzabili. L'uranio trova altre applicazioni, oltre come uranio arricchito, come uranio impoverito. L'uranio impoverito, a causa della sua elevata densità, era utilizzato per applicazioni in medicina (schermi per le radiazioni), aviazione (contrappesi e zavorre), mineralogia (apparecchiature per le scavatrici nei pozzi petroliferi), e applicazioni militari (come corazza o blindatura, oppure nei proiettili garantisce una maggiore penetrazione, così da perforare le corazze dei mezzi blindati). Alcuni fertilizzanti fosfatici di origine minerale possono contenere quantità di uranio relativamente alte, se questo è presente come impurezza nei minerali di partenza.

Plutonio-239 (^{239}Pu)

Il plutonio ^{239}Pu è il prodotto fissile fondamentale per la maggior parte delle armi nucleari. Ha un'emivita di 24.200 anni ed è un emettitore α . La quasi totalità del plutonio è di origine sintetica, anche se minime tracce si trovano in natura nei minerali contenenti uranio. ^{239}Pu è anche usato come combustibile nelle centrali nucleari di nuova generazione. Il livello massimo ammissibile per gli alimenti è di 80 Bq/kg .

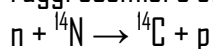
Radionuclidi emettitori β (^3H , ^{14}C , ^{90}Sr)

Trizio—3 (^3H)

La principale fonte di trizio è l'atmosfera, dove si forma dall'interazione della componente neutronica della radiazione cosmica con azoto e ossigeno atmosferico. Componenti "artificiali" di trizio derivano dai test nucleari effettuati nei primi anni '50 e dagli scarichi di impianti nucleari, sia in condizioni di esercizio che in situazioni incidentali. Circa il 90 % del trizio è convertito in acqua triziata (HTO) e partecipa al normale ciclo dell'acqua; in questa forma è particolarmente mobile e facilmente misurabile nelle acque di falda giovani (minori di 30 anni).

Carbonio—14 (^{14}C)

Il nucleo 14 del carbonio è continuamente prodotto in una serie di reazioni indotte dai neutroni prodotti dai raggi cosmici e si trova in una condizione di equilibrio tra produzione e decadimento.



Stronzio—90 (^{90}Sr)

^{90}Sr è uno dei nuclidi del metallo alcalino-terroso stronzio, che si forma nella fissione nucleare di ^{235}U e di ^{239}Pu . Ha un tempo di dimezzamento di circa ventotto anni. Il livello massimo ammissibile per gli alimenti è 750 Bq/kg.

Radionuclidi emettitori γ (^{131}I , ^{137}Ce , ^{134}Ce)

Iodio-131 (^{131}I)

^{131}I è un radioisotopo dello iodio. La sua emivita di decadimento radioattivo è di circa 8 giorni. È uno tra i più comuni radionuclidi prodotti dalla fissione nucleare (scorie radioattive), e costituisce uno dei principali fattori di rischio per la salute risultante dalle esplosioni nucleari negli anni cinquanta, oltre che dall'inquinamento atmosferico risultante dal disastro di Chernobyl. ^{131}I rappresenta, infatti, uno dei prodotti principali della fissione dell'uranio, del plutonio e, indirettamente, del torio. Il livello massimo ammissibile per gli alimenti è 2000 Bq/kg.

Cesio-134 (^{134}Ce) e Cesio-137 (^{137}Ce)

^{134}Ce è un isotopo radioattivo del metallo alcalino cesio che si forma principalmente come sottoprodotto della fissione nucleare dell'uranio, specialmente nel reattore nucleare a fissione. Ha un tempo di emivita di circa 2,06 anni.

^{137}Ce è anch'esso un sottoprodotto della fissione nucleare dell'uranio, specialmente nel reattore nucleare a fissione. Ha un tempo di emivita di circa 30,17 anni. Piccoli quantitativi di ^{134}Ce e di ^{137}Ce furono rilasciati nell'ambiente, in particolare nell'atmosfera, a seguito di esplosioni nucleari nonché da alcuni incidenti nucleari, specialmente a seguito del disastro di Chernobyl. Il livello massimo ammissibile per gli alimenti è 1250 Bq/kg.