SOSTANZE PERICOLOSE

Non si rilevano superamenti degli Standard di Qualità Ambientale per le acque superficiali, nonostante la presenza significativa di sostanze pericolose nei sedimenti. La rilevazione di residui di farmaci nelle acque di scarico degli impianti di depurazione, invece, pone il problema dell'adeguamento di questi ultimi a tale emergenza.

Sergio Predonzani
ARPA FVG
Laboratorio Unico Multisito - Trieste

Omnia venenum sunt: nec sine veneno quicquam existit. Dosis sola facit, ut venenum non fit. ('Tutto è veleno, nulla esiste che non sia veleno. Solo la dose fa, dato che il veleno non fa nulla'): con queste parole Paracelso (1493-1541) espresse già nel Cinquecento quello che attualmente si intuisce dal termine di 'sostanza pericolosa'. È risaputo che l'arsenico è mortale per l'uomo, se assunto in quantità pari ad alcune centinaia di milligrammi; allo stesso modo 300 g di sale da cucina o 1 kg di zucchero, se ingeriti tutti in una volta, producono anch'essi effetti letali. Qualsiasi sostanza che, tramite interazioni fisico-chimiche con tessuti viventi, può causare danni e/o morte dell'organismo può essere considerata un 'veleno', a meno che non si tenga conto del concetto di esposizione ad una sostanza in termini di quantità, della sua forma, del tipo di somministrazione e del tempo di interazione con l'organismo bersaglio.

Attualmente l'attenzione della comunità scientifica impegnata nella tematica pertinente la contaminazione da sostanze pericolose nelle matrici ambientali è focalizzata su alcuni contaminanti inorganici e organici e, in particolare, per questi ultimi, sui cosiddetti *Persistent Organic Pollutants* (POP) a causa della loro elevata tossicità, persistenza e refrattarietà alla degradazione.

A tale riguardo l'United Nations Environment Programme (UNEP) ha emesso un documento noto come 'Convenzione di Stoccolma (23 maggio 2001), sottoscritto da 173 Stati, per la riduzione e/o eliminazione delle emissioni derivanti da produzione e uso intenzionale di sostanze organiche quali: aldrin, clordano, dieldrin, DDT, endrin, eptacloro, esaclorobenzene, mirex, toxafene e i bifenili policlorurati; successivamente con la Direttiva 2008/1/CE e nella quarta Conferenza delle Parti (UNEP, maggio 2009) sono stati aggiunti: policlorodibenzodiossine/furani, clordecone, esaclorocicloesani, tetra-, penta-, esa-, epta- bromobifenileteri, sali dell'acido perfluorooctansulfonico e perfluorooctansulfonilfloruro.

Delle migliaia di nuovi composti chimici che vengono sintetizzati annualmente nei centri di ricerca pubblici e privati, solamente alcuni hanno un valore commerciale e vengono introdotti sul mercato in quantità significative e, a partire dal dicembre 2006, sono soggetti al Regolamento CE 1907/2006, che impone agli Stati membri della Comunità Europea un sistema integrato di registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione nella commercializzazione delle sostanze chimiche (REACH).

A fronte delle 'buone intenzioni' attuali e future, ci troviamo ad affrontare problemi ambientali ereditati da un incontrollato e sconsiderato utilizzo di sostanze chimiche tossiche che, consapevolmente o inconsapevolmente, sono state disperse nei diversi comparti ambientali. In aggiunta ai POP sopracitati, a livello ambientale vi sono numerose sostanze che interagiscono negativamente con la

biosfera e la cui diffusione è difficilmente controllabile in quanto introdotte nell'ambiente da sorgenti diffuse. A tale proposito basti pensare alla classe di sostanze note come Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), di cui è riconosciuta la cancerogenicità. Tali composti sono naturalmente presenti nei petroli e, in minor quantità, nei prodotti petroliferi secondari; inoltre, vengono a formarsi nei processi di combustione sia naturali (incendio di boschi) che antropogenici (emissione di fumi da impianti industriali, dagli scarichi delle autovetture, dall'incendio incontrollato di rifiuti ecc.) ed è quindi comprensibile la difficoltà nel contenere tale fonte di inquinamento.
Al fine di tutelare l'ambiente e, di conseguenza, la salute umana, i singoli Stati e gli organismi sopranazionali hanno avviato programmi di monitoraggio, considerando alcune tipologie di sostanze di cui è riconosciuta la pericolosità se presenti a concentrazioni superiori ad un determinato valore, stimato sulla base di dati tossicologici ed ecotossicologici. Attualmente a livello nazionale ed europeo, in recepimento della Direttiva 2000/60/CE, si sta completando il monitoraggio delle acque superficiali dolci, marine e di quelle sotterranee, con un approccio integrato che riguarda non solamente la presenza di sostanze pericolose, ma anche lo stato di benessere della componente biologica sia animale che vegetale.

Lo stato attuale nella regione Friuli Venezia Giulia

Il Friuli Venezia Giulia, per quanto meno 'impattato' rispetto ad altre regioni italiane dalla contaminazione da sostanze pericolose, ha sul suo territorio due Siti di Interesse Nazionale (SIN): uno dislocato all'interno della laguna di Marano e Grado; l'altro, presente nella zona portuale-industriale della città di Trieste (figg. 1-2). Nel primo, la contaminazione è ascrivibile principalmente al mercurio (e ai suoi composti) che è stato sversato nelle acque del fiume Aussa dall'impianto cloro-soda di Torviscosa (Udine) e che, nella zona lagunare, è andato a sovrapporsi a quello diffuso in laguna dal trasporto solido del fiume Isonzo, a sua volta contaminato dall'attività estrattiva della zona mineralizzata a cinabro di Idrija (Slovenia). Nel secondo, le fonti di contaminazione sono molteplici e derivano sia da attività industriali pregresse, che da un uso incontrollato del territorio. Le sostanze che vengono rilevate a concentrazioni superiori a quelle normate dal D.lgs. 152/06 sono alcuni metalli pesati, gli idrocarburi totali e poliaromatici, i policlorobifenili e, in alcuni casi, le policlorodibenzodiossine/furani. Nel territorio regionale esistono altre zone in cui è presente una contaminazione da sostanze pericolose ma, in generale, sono aree di modeste dimensioni e presentano problemi specifici.
Una prima valutazione sullo stato di contaminazione dell'ambiente acquatico, a livello regionale è stata ottenuta sulla base di quanto richiesto dalla *Water Framework Directive* (WFD), che impone agli Stati Membri della Comunità Europea la classificazione delle acque (interne, marine e di transizione) in base al principio di 'qualità' dei corpi idrici ottenuto considerando non solamente i dati chimici, ma pure quelli biologici. Nella WFD sono indicate le sostanze chimiche classificate come sostanze pericolose e sostanze pericolose prioritarie (complessivamente 33), che devono essere obbligatoriamente tenute sotto controllo e non devono superare il valore indicato nelle relative tabelle degli Standard di Qualità Ambientale (SQA). Da quanto emerge dal monitoraggio, avviato nel 2009 e conclusosi nel 2010, la qualità, dal punto di vista chimico, delle acque superficiali regionali risulta complessivamente buona. Diversamente, l'analisi chimica eseguita sul sedimento marino e su quello delle acque di transizione (lagune), per quanto non vincolante sul giudizio di qualità del corpo idrico, rivela un certo grado di contaminazione principalmente a carico di alcuni contaminanti organici e di metalli pesanti.

FIGURA 1. AREE DI APPARTENENZA DEI SITI DI INTERESSE NAZIONALE (SIN) NELLA REGIONE FRIULI VENEZIA GIULIA: LA LAGUNA DI MARANO E GRADO (IN ROSSO È INDICATO IL PERIMETRO TERRESTRE, IN BLU QUELLO MARINO).

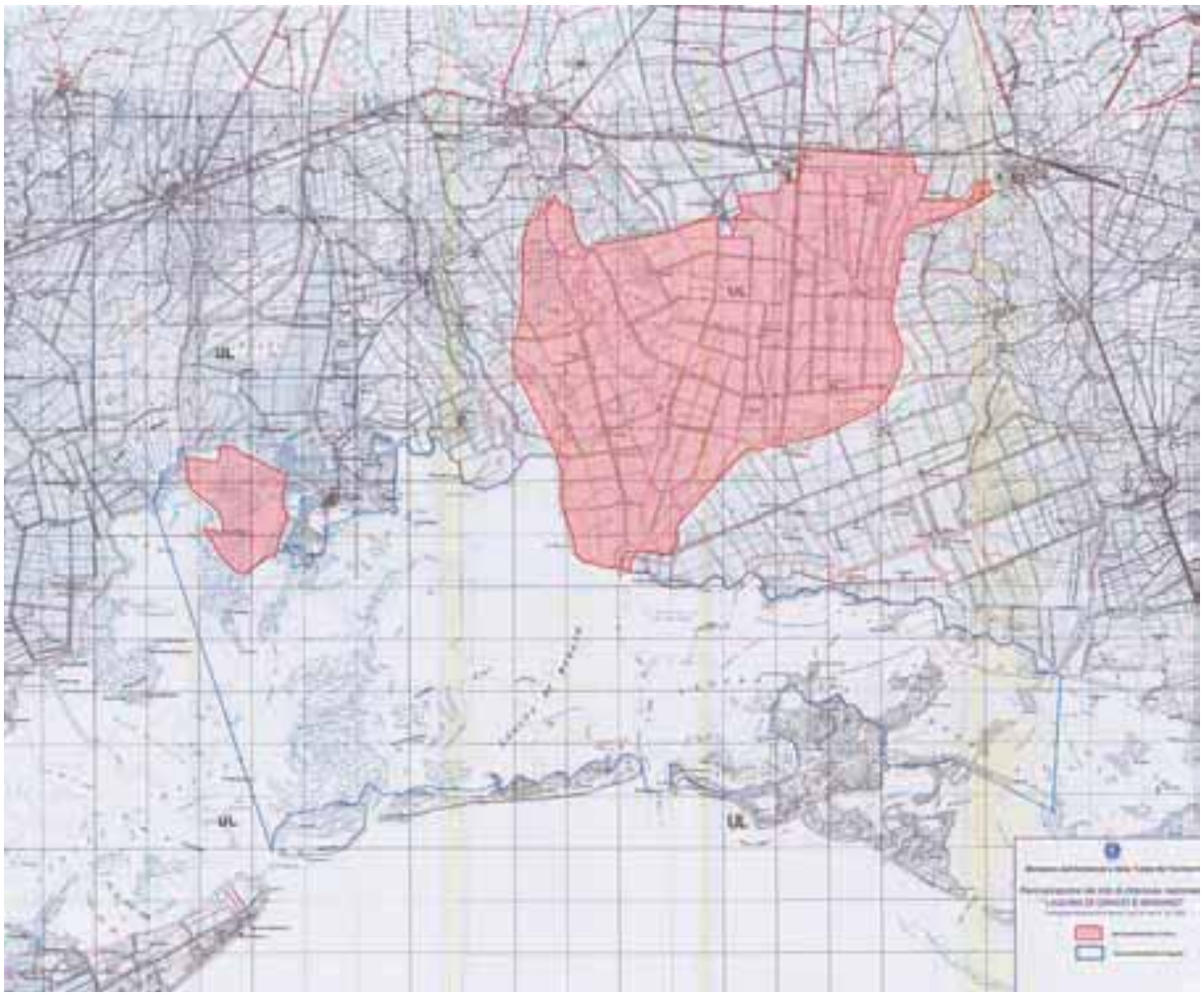
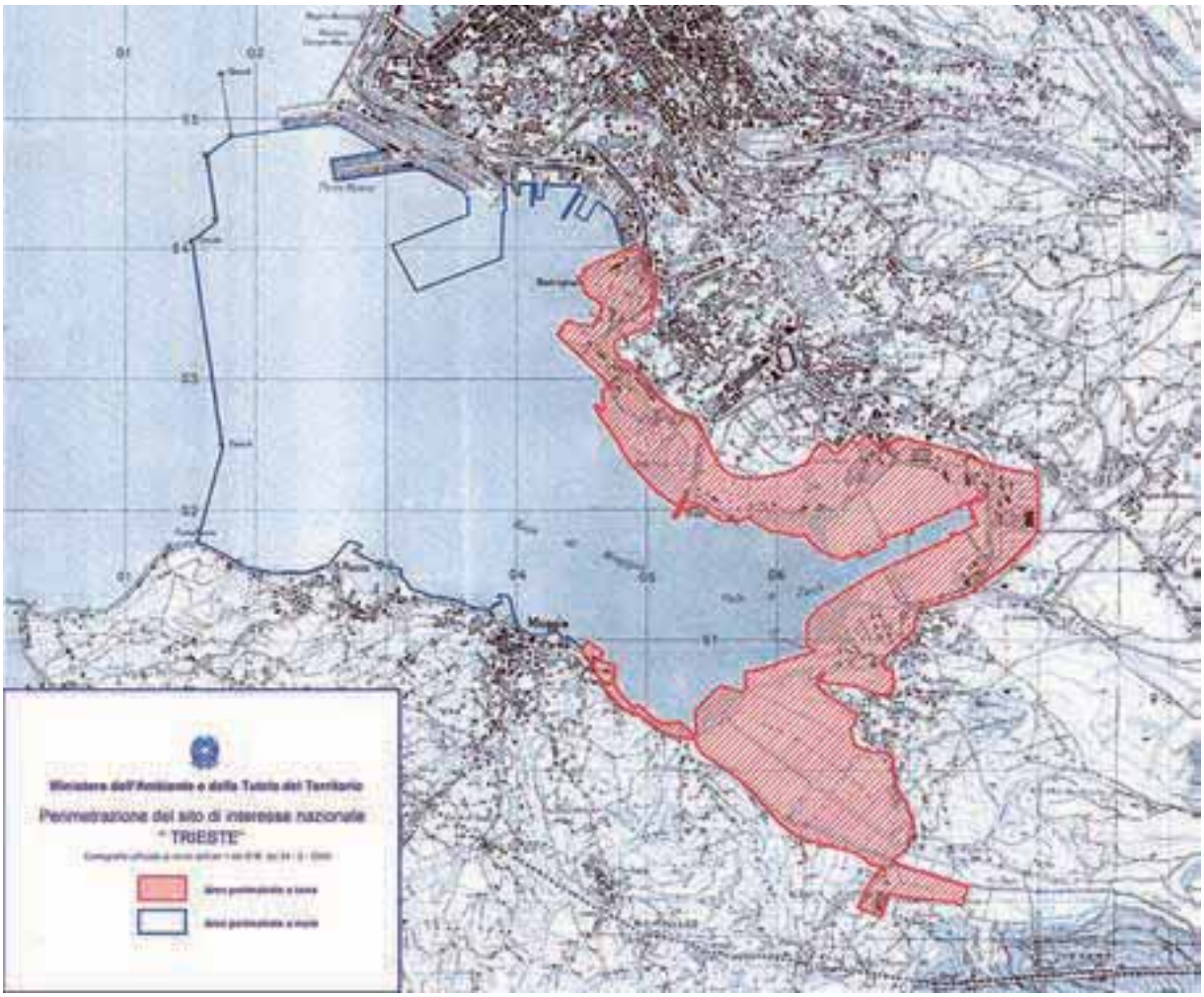


FIGURA 2. AREE DI APPARTENENZA DEI SITI DI INTERESSE NAZIONALE (SIN) NELLA REGIONE FRIULI VENEZIA GIULIA: SIN DI TRIESTE (IN ROSSO È INDICATO IL PERIMETRO TERRESTRE, IN BLU QUELLO MARINO).



Una nuova 'famiglia' di contaminanti ambientali comprende i farmaci, ad uso umano e veterinario, e i prodotti per la cura personale, introdotti nell'ambiente attraverso le acque reflue urbane. Un recente studio ha evidenziato la loro presenza nelle acque di scarico dei principali depuratori della regione.

Indicatore: Microinquinanti emergenti, farmaci e prodotti per la cura personale (*Pharmaceutical and Personal Care Products* - PPCP)

Recentemente si è posta l'attenzione su una nuova 'famiglia' di contaminanti ambientali che comprende i farmaci e i prodotti per la cura personale. Questi articoli di largo consumo vengono introdotti nell'ambiente principalmente attraverso le acque reflue urbane e includono farmaci per uso umano, farmaci ad uso veterinario, fragranze, cosmetici, agenti diagnostici ecc. Molte di queste sostanze presentano una forte attività sul sistema endocrino, ad esempio i farmaci anticoncezionali; ma anche un composto quale la galaxolide, classificato commercialmente come muschio sintetico e utilizzato come flagranza in prodotti per l'igiene personale, è considerato un distruttore del sistema endocrino.
Un recente studio su questa classe di microinquinanti ha evidenziato la loro presenza nelle acque di scarico dei principali depuratori della regione (Mattassi, 2010).
Molti dei PPCP sono considerati dei distruttori del sistema endocrino e agiscono sulla componente biologica a concentrazioni estremamente basse (ng l^{-1}). In particolare, gli estrogeni, quali il 17β-estradiolo e il 17α-etinilestradiolo, sono indicati come i principali agenti responsabili delle aberrazioni sessuali nei pesci che sono in contatto con acque reflue provenienti da scarichi urbani (Ingerslev, Vaclavik, Sorensen, 2003). Gran parte dei depuratori attualmente in uso non è in grado di incidere in modo sostanziale sul carico dei microinquinanti organici e i PPCP, specialmente quelli più persistenti, non vengono minimamente degradati (Castiglioni, Bagnati, Fanelli *et al*., 2006).
Nella serie di figure 3-6 sono evidenziati i maggiori contaminanti rilevati nei sedimenti marini e in quelli lagunari. Risulta evidente come la zona orientale del golfo di Trieste risulti più contaminata da composti organici rispetto a quella più occidentale; in particolare i composti policiclici aromatici raggiungono valori che variano dai 1.500 ai 6.000 µg kg^{-1} (valore SQA pari a 800 µg kg^{-1}). Tra i contaminanti inorganici, sicuramente il mercurio riveste una particolare rilevanza, mentre nichel e cromo, ambedue rinvenuti a concentrazioni superiori agli SQA, potrebbero essere legati ad anomalie geochimiche locali.
In tabella 1 sono rappresentate le concentrazioni di alcuni PPCP presenti nelle acque reflue dei principali depuratori presenti in regione. Gli estrogeni sono stati rilevati nelle acque del depuratore di Servola (TS) e, limitatamente all'estrone, in quello di Udine. In tutti i campioni sono presenti il triclosan, l'ibuprofene e la galaxolide, sostanze aggiunte quali battericidi, antinfiammatori o flagranze nei prodotti per la cura personale.

La contaminazione ambientale: come affrontare il problema

La presenza nell'ambiente di sostanze inquinanti di varia natura è una conseguenza dell'urbanizzazione e dello sviluppo di attività agricole e industriali. Ciascuna di queste sorgenti presenta una definita o definibile 'impronta' che, a grandi linee, permette di risalire alla fonte di contaminazione.
È difficile valutare in termini specifici l'impatto che una 'sostanza pericolosa' può avere sulla salute umana o, più in generale, sull'ecosistema, in quanto solamente per alcune sostanze esiste un profilo tossicologico ed ecotossicologico adeguato. Gli effetti sulla biosfera di una miscela composta da più sostanze tossiche, come in genere avviene nei siti inquinati, sono poi particolarmente complicati da in-

FIGURA 3. DISTRIBUZIONE AERALE DEI PRINCIPALI CONTAMINANTI RILEVATI NEI SEDIMENTI MARINI E IN QUELLI LAGUNARI: ARSENICO, CADMIO, CROMO.

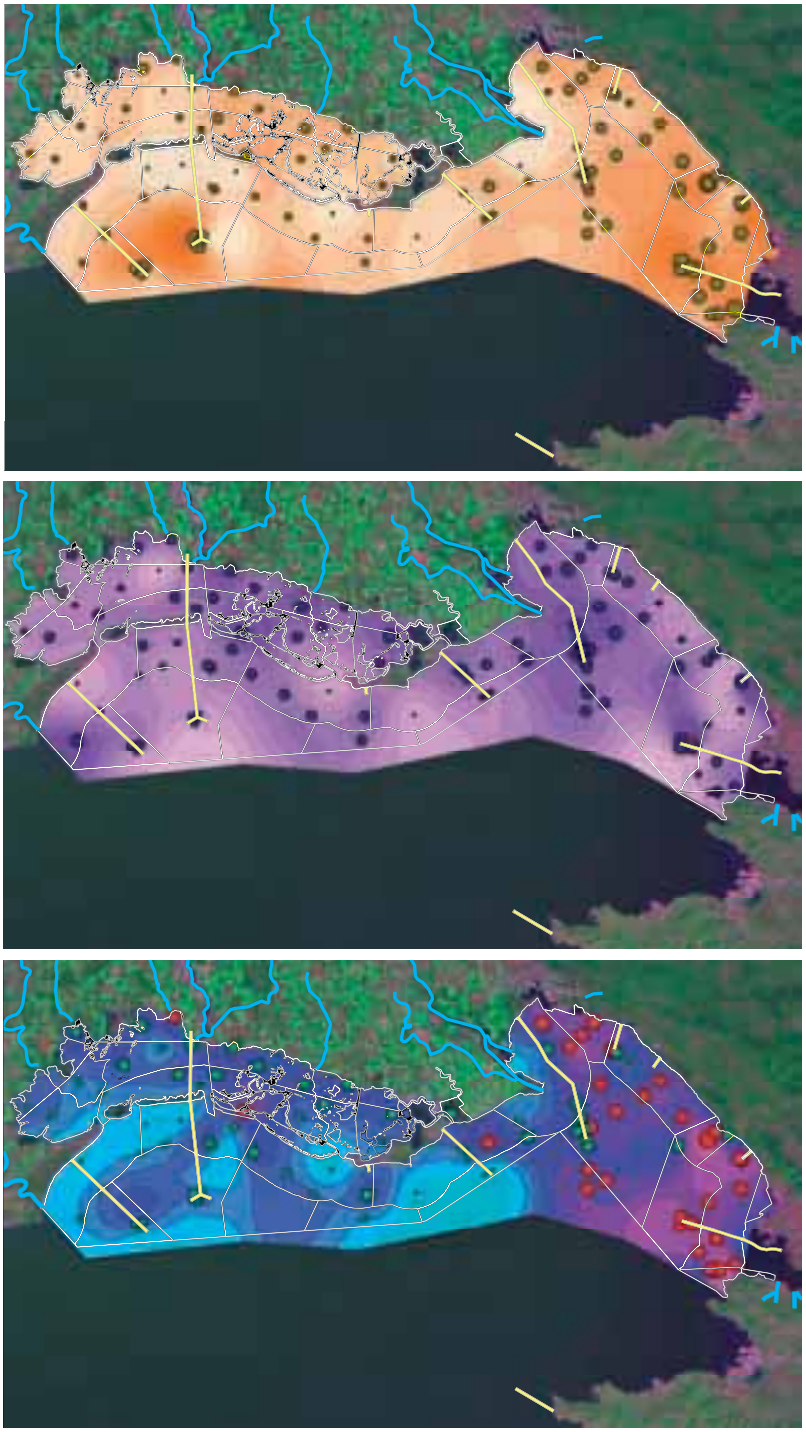


FIGURA 4. DISTRIBUZIONE AERALE DEI PRINCIPALI CONTAMINANTI RILEVATI NEI SEDIMENTI MARINI E IN QUELLI LAGUNARI: MERCURIO, NICHEL, PIOMBO.

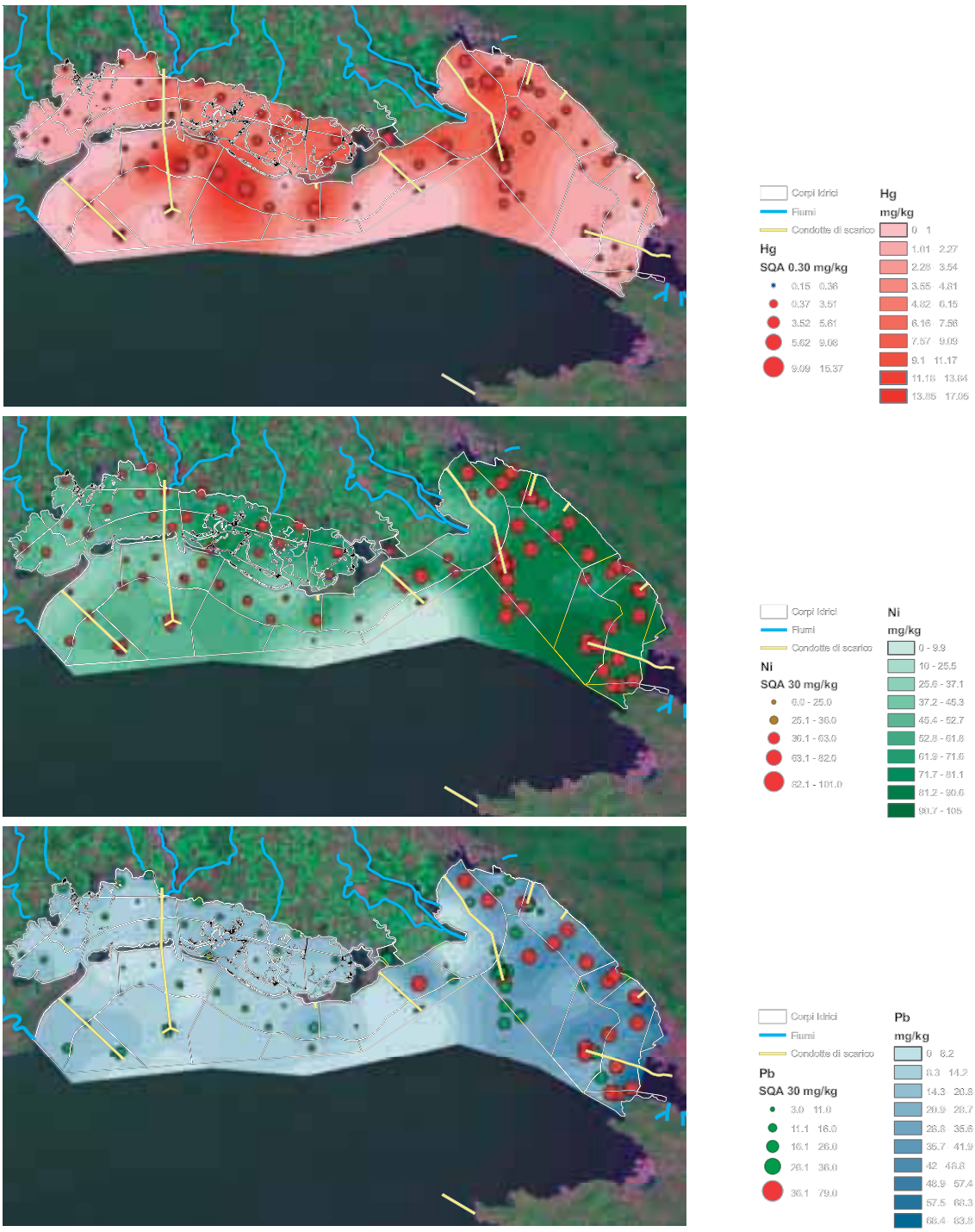


FIGURA 5. DISTRIBUZIONE AERALE DEI PRINCIPALI CONTAMINANTI RILEVATI NEI SEDIMENTI MARINI E IN QUELLI LAGUNARI: DIOSSINE FURANI PCB, SOMMA PCB, SOMMA IPA.

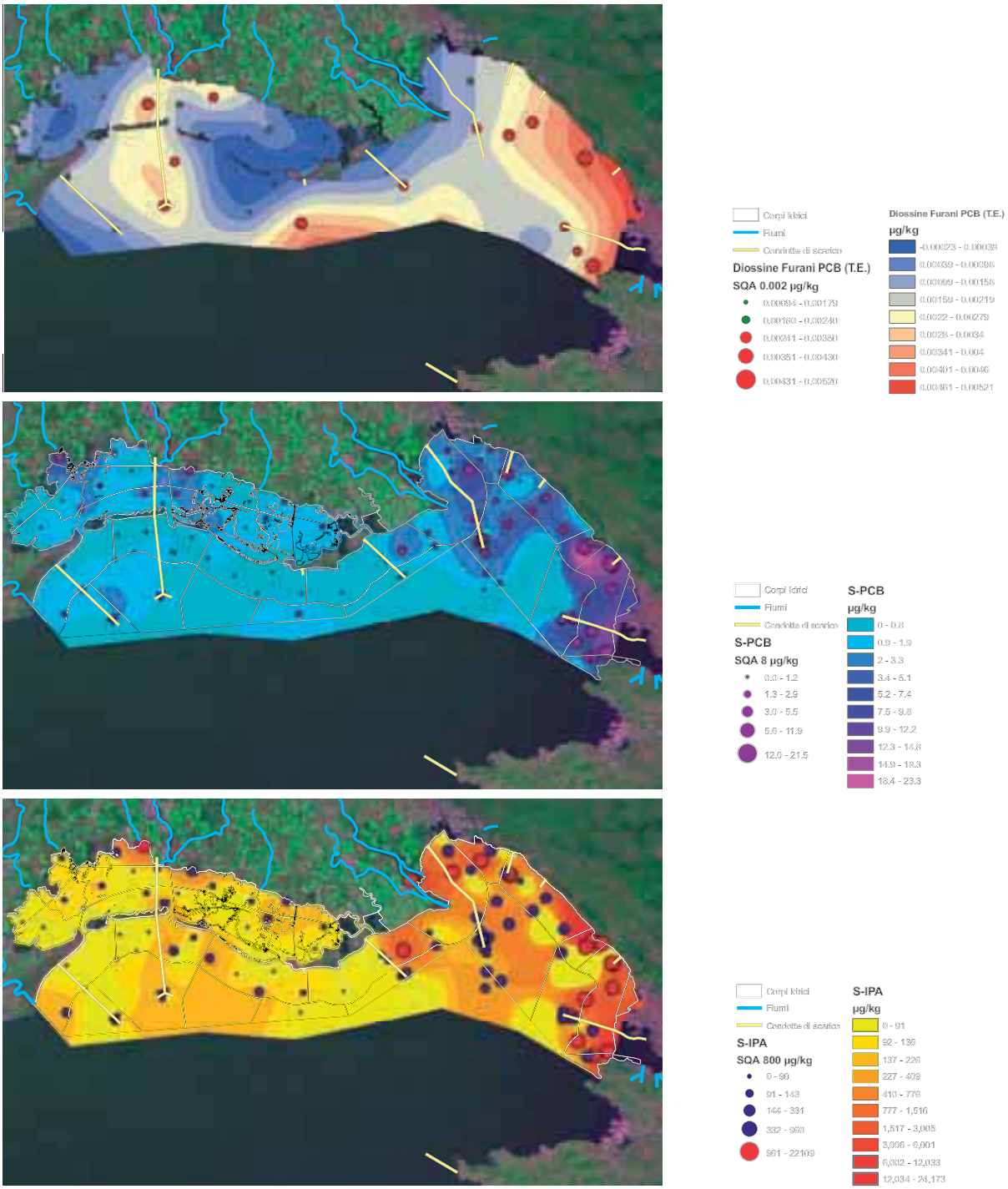


FIGURA 6. DISTRIBUZIONE AERALE DEI PRINCIPALI CONTAMINANTI RILEVATI NEI SEDIMENTI MARINI E IN QUELLI LAGUNARI: TBT.

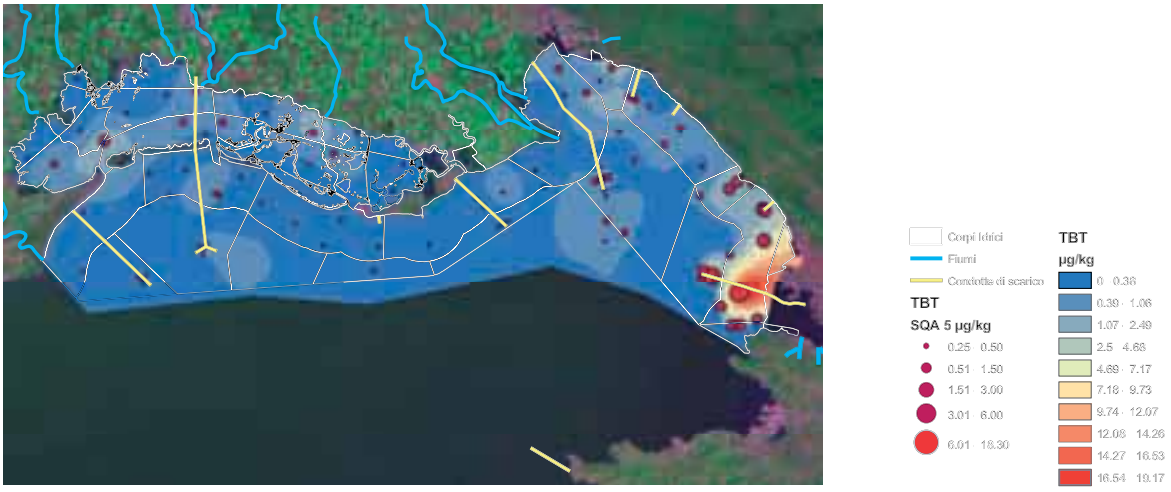
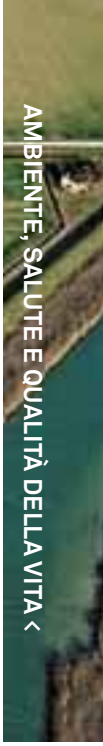


TABELLA 1. CONCENTRAZIONI DEI PPCP RICERCATI NELLE ACQUE REFLUE DI ALCUNI DEPURATORI.

Nome del depuratore	Servola (TS)	Servola (TS)	Servola (TS)	Zaule (TS)	Zaule (TS)	Zaule (TS)	Barcola (TS)	Udine	Lignano Sabbia-doro (UD)	Lignano Sabbia-doro (UD)
Data di campionamento (mese/anno)	11/2009	3/2010	6/2010	11/2009	2/2010	5/2010	4/2010	5/2010	4/2010	5/2010
PPCP estrone	10	18,7	25,8	0	0	0	0	15,4	0	0
β-estrandiolo	0	0	13,2	0	0	0	0	0	0	0
17β-etinilestradiolo	0	0	0	0	0	0	0	10,1	0	0
triclosan	169	28	81,7	19,3	34,3	15,4	85	319	28	81,7
ibuprofene	262	1.012	1.783,55	0	262,4	0	576	7.620	96,7	547
galaxolide	6.022	2.168	3.315,34	589,23	1.456,9	329	853	3.608	1.399	3.544



L'analisi dei contaminanti presenti nei sedimenti, responsabili del degrado degli ecosistemi, risulta estremamente importante per valutare gli effetti delle attività di origine antropica.

terpretare poiché una esposizione multipla dà luogo ad interazioni di tipo additivo, sinergico, potenziante o antagonista. Solamente attraverso modelli chimici, biologici, ecotossicologici, tossicocinetici e l'applicazione ambientale delle metodiche *Quantitative Structure Activity Relationships* (QSARs) è possibile stimare l'impatto ambientale di queste sostanze.
I danni che un composto può causare all'ecosistema sono prontamente rilevati solo quando si raggiungono concentrazioni tali da provocare la morte o effetti visibili sugli organismi venuti a contatto con tale sostanza; basti pensare ai danni provocati alle culture di ostriche in Francia a causa del tributilstagno utilizzato nelle vernici antivegetative (con ingenti danni economici) o agli effetti sulle uova dell'insetticida DDT, che negli anni Sessanta ha messo in serio pericolo l'esistenza di numerose specie di volatili. Ad eccezione di situazioni specifiche, le concentrazioni di sostanze pericolose nell'ambiente risultano relativamente basse rispetto alla soglia della tossicità acuta (morte del 50% degli individui in un tempo determinato) ma molti casi rientrano all'interno del range della tossicità sub-letale o cronica che a livello ambientale è molto difficile da stimare. In queste condizioni gli effetti sfavorevoli dei contaminanti non interessano solamente i singoli organismi, ma anche le popolazioni/comunità in termini di diversità, abbondanza, interazioni interspecifiche, successioni e struttura spaziale.
Nell'ecosistema marino, il maggior carico inquinante si rileva soprattutto nei sedimenti, accettori finali e accumulatori di tutte le particelle che transitano nella sovrastante colonna d'acqua. I contaminanti organici e inorganici, una volta adsorbiti o incorporati nel materiale particellato, ne seguono, infatti, il destino e quindi sono trasferiti per sedimentazione sul fondo che, a sua volta, può rappresentare una potenziale fonte d'inquinamento della matrice acquosa sovrastante.
L'analisi dei contaminanti presenti nei sedimenti e responsabili del degrado degli ecosistemi risulta, quindi, estremamente importante per valutare gli effetti delle attività di origine antropica.

Lo studio sulla salute degli ecosistemi: verso un approccio integrato

Come già precedentemente riportato, l'attuazione della Direttiva europea 2000/60/CE sulla tutela delle acque, fatta propria nel D.lgs. 152/2006 ed integrato nei termini operativi nel D.lgs. 56/2009, rappresenta un'importante innovazione nelle politiche ambientali nazionali recependo quanto la comunità scientifica ha sostenuto da molti anni e cioè che lo studio sullo stato di salute degli ecosistemi ed in particolare la loro vulnerabilità alle diverse forme di contaminazione deve essere frutto di un approccio integrato tra il criterio chimico e quello biologico. Tale connessione permette di definire in modo oggettivo lo stato di qualità ecologico del corpo idrico fornendo un punto di partenza per osservarne il trend temporale ed eventualmente prendere delle decisioni gestionali se lo stato di qualità diminuisce nel tempo.
A tale riguardo l'ARPA FVG sta fornendo alla Regione il supporto tecnico per la stesura del piano regionale di tutela delle acque, individuandone le criticità e, quando presenti, attivando i piani di monitoraggio investigativo previsto dalla legislazione.

STRUTTURA DELL'INDICATORE

NOME	Microinquinanti emergenti
DPSIR	Stato
UNITÀ DI MISURA	ng/l
FONTE	Università degli Studi di Trieste
COPERTURA SPAZIALE DATI	Regionale
COPERTURA TEMPORALE DATI	2009-2010

PRINCIPALI NORME DI RIFERIMENTO

D.M. 56/2009	Regolamento recante «Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo»
D.lgs. del 3 aprile 2006, n. 152	Testo unico ambientale
2000/60/CE	Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque
CE 1907/2006	Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'Agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la Direttiva 1999/45/CE e che abroga il Regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il Regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la Direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le Direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE

GLOSSARIO

BAT (*Best Available Techniques*). 'Migliori Tecnologie Disponibili' (MTD) al fine di regolare gli obblighi degli operatori industriali in relazione alla prevenzione e al controllo dell'inquinamento.

Cinabro. Minerale costituito da solfuro di mercurio.

Green Chemistry. Lo sviluppo sostenibile chiave di volta del progresso tecnologico nel nuovo secolo impone alle scienze chimiche di giocare un ruolo primario nella riconversione di vecchie tecnologie in nuovi processi puliti e nella progettazione di nuovi prodotti e nuovi processi eco-compatibili. La *chimica verde* o *chimica sostenibile*, è essenzialmente la nuova filosofia di chimica che si propone di sostituire l'esistente per prevenire eventuali problemi futuri.

PPCP (*Pharmaceutical and Personal Care Products*). Prodotti farmaceutici e composti utilizzati per la cura personale presenti sul mercato in quantità rilevanti.

QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationships*). Sono dei modelli matematici utilizzati per predire la tossicità di composti chimici sulla base delle caratteristiche strutturali (chiamate descrittori molecolari), chimico-fisiche e topologiche.

BIBLIOGRAFIA

Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. *et al.* (2006), *Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy*, in «Environ Sci Technol», 40, 357-363.

Ingerslev F., Vaclavik E., Sorensen B.H. (2003), *Pharmaceuticals and personal care products: a source of endocrine disruption in the environment?*, in «Pure Appl Chem», 75, 1881-1893.

Mattassi V. (2010), *Principi attivi farmacologici negli effluenti dai principali impianti di depurazione in Friuli Venezia Giulia: risultati sperimentali preliminari e indicazioni tecnologiche per la rimozione*, Tesi di laurea in Chimica e tecnologie farmaceutiche, Università degli Studi di Trieste.