

INQUINANTI DELLA VALLE DEL SACCO

Il campionamento delle acque e dei terreni del Sacco come esperienza didattica

I principali inquinanti presi in esame a partire dagli anni novanta nelle indagini epidemiologiche che hanno riguardato^{1,2} e che sicuramente riguarderanno ancora la popolazione che vive nella Valle del Sacco sono: DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano), HCH (esaclorocicloesano), PCB (policlorobifenili) non-diossina-simili (ndl) e diossina-simili (dl), PCDD (Policlorodibenzodiossine), PCDF (Policlorodibenzofurani), metalli pesanti. Di seguito riportiamo una breve caratterizzazione di ognuna di queste sostanze e i risultati di un'esperienza didattica condotta dal nostro Istituto sul campionamento di matrici ambientali lungo il fiume Sacco.

DDT

Il *para*-diclorodifeniltricloroetano o DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano), nome IUPAC 1,1'-(2,2,2-tricloroetilidene)-*bis*[4-clorobenzene],³ è stato utilizzato nel mondo a partire dagli anni quaranta del secolo scorso come insetticida a largo spettro. Il DDT si mostra come un solido di colore bianco, inodore o con debole odore aromatico; esso è praticamente insolubile in acqua, mentre è altamente solubile in molti solventi organici e nei grassi animali.⁴ Chimicamente il DDT è un etano, l'idrocarburo a 2 atomi di carbonio, sostituito: tre atomi di cloro sostituiscono i tre atomi di idrogeno del carbonio 1, mentre due atomi di idrogeno del carbonio 2 sono sostituiti da due gruppi fenili, ciascuno dei quali ha un atomo di cloro in posizione *para* (Figura 1). Il DDT ha avuto impiego principalmente per il controllo dei vettori della malaria, del tifo, della febbre gialla, della malattia del sonno e controllo dei raccolti. Ad oggi è vietato l'utilizzo di tale sostanza, ma viene impiegato in modo molto limitato nei Paesi in cui tali malattie sono ancora presenti e vengono ancora trasmesse. La Convenzione di Stoccolma nel 2004 ha bandito l'utilizzo del DDT per tutti gli usi tranne che per il controllo della malaria e nel settembre 2006, l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha dichiarato il suo sostegno all'uso *indoor* del DDT nei paesi africani dove la malaria rimane un grave problema di salute, citando "i benefici del pesticida superano i rischi per la salute e l'ambiente".⁵ L'Organizzazione Mondiale per la Sanità ha stabilito la composizione per il DDT destinato all'uso nei programmi di salute pubblica: il prodotto deve contenere il 49–51% di cloro organico totale, il 9,5–11,5% di cloro idrolizzabile e un minimo del 70% *p,p'*-DDT.⁶

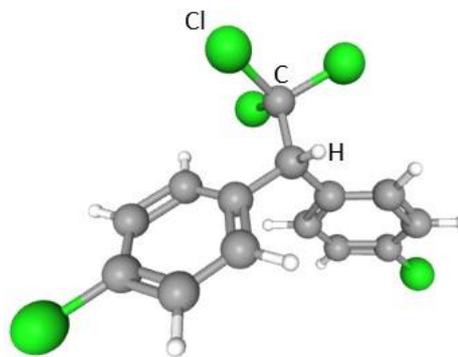


Figura 1. Formula di struttura del *para*-dicloro-difenil-tricloroetano (DDT).
Formula molecolare $C_{14}H_9Cl_5$.

A causa della sua struttura molecolare tridimensionale, il DDT rimane bloccato nei canali ionici presenti alla superficie della cellula nervosa; normalmente questi canali trasmettono impulsi solo all'occorrenza tramite ioni sodio, ma, quando è presente, il DDT fa in modo che essi rimangano aperti e continuamente trasmettano impulsi nervosi. Mancando la fase di rilassamento, i muscoli dell'insetto sono sottoposti ad una continua contrazione, a continui spasmi e a convulsioni che lo portano alla morte. Il suo meccanismo di azione, rende il DDT un potente insetticida e il basso costo di produzione ne ha permesso per decenni un impiego considerevole a livello mondiale. Il DDT è una sostanza capace di dar luogo a molti metaboliti⁷ e i suoi effetti sull'ambiente sono stati riconosciuti dalla comunità scientifica a partire dagli anni ottanta.⁸

Dopo essere stato introdotto nell'ambiente, il DDT entra nel suolo, nell'acqua o nell'aria. Il trasporto a lungo raggio del DDT ha portato all'ampia dispersione del DDT e dei suoi metaboliti in tutto il mondo, anche in aree remote, come le regioni artiche o antartiche, ove permangono ad elevate concentrazioni anche a distanza di cinquanta anni dalla messa al bando.⁹ I metaboliti del DDT, tra i quali ricordiamo il *p,p'*-DDE o 1,1'-(2,2-dicloroetenilidene)-*bis*[4-clorobenzene] e il *p,p'*-TDE o 1,1'-(2,2-dicloroetilidene)-*bis*[4-clorobenzene] per il fatto che sono molto attivi a livello biologico, hanno caratteristiche fisico-chimiche peculiari, ma come il DDT hanno soprattutto la capacità di dar luogo a processi di bioaccumulo. La degradazione biologica di tali sostanze, infatti, è molto lenta e per questo tali composti possono bioaccumularsi nei tessuti adiposi, tanto che la loro concentrazione negli organismi supera quella dell'ambiente in cui tali organismi vivono. Inoltre, il DDT e i suoi metaboliti danno luogo al fenomeno della biomagnificazione, per cui si assiste ad un aumento delle concentrazioni di tali sostanze lungo la catena alimentare.¹⁰ In particolare ricordiamo che il metabolita DDE è tra tutti i metaboliti il meno reattivo e per questo è in grado di accumularsi nei tessuti adiposi. È una molecola planare e per questo non dà interferenza con il sistema neurologico come il DDT e non è un insetticida, ma provoca la mancata deposizione degli ioni calcio con la conseguenza che gli uccelli contaminati producono uova con un guscio più sottile e fragile. L'esposizione al DDT e ai suoi metaboliti avviene principalmente attraverso il consumo di alimenti ottenuti da aree del mondo in cui il DDT è ancora utilizzato o che hanno un potenziale contenuto dei residui bioaccumulati di DDT e dei suoi metaboliti (ad es. carne, pesce, pollame, latticini).

Per anni si è creduto che il DDT non fosse tossico per l'uomo in quanto non genera facilmente fenomeni di tossicità acuta. Molto tempo e molti studi sono stati spesi per trovare una relazione tra l'accumulo di DDT nell'uomo e la compromissione della salute umana; sebbene sia stato dimostrato che il DDT interferisce a vari livelli sulla salute umana, il dibattito nel mondo scientifico è ancora acceso. Gli effetti sulla salute più ampiamente esaminati negli studi sull'uomo e sugli animali sono stati gli effetti riproduttivi e sullo sviluppo, effetti neurologici e l'insorgenza del

cancro. Sono stati studiati anche gli effetti sul peso corporeo e sul fegato negli studi sugli animali, gli effetti endocrini e immunologici negli studi sull'uomo e sugli animali. Gli studi sull'uomo riguardano principalmente studi epidemiologici che esaminano le possibili associazioni tra livelli elevati di DDT, DDE o DDD in campioni di tessuti o fluidi corporei e compromissione dello stato di salute. Il DDT ha effetti nocivi sull'apparato respiratorio, è in grado di scatenare la risposta del sistema immunitario provocando fenomeni di asma, respiro sibilante, bronchite, infezioni del tratto respiratorio; negli animali è stato visto che ha effetti tossici sul fegato, che causano episodi di ipertrofia epatica e, a volte, necrosi epatocellulare. Il DDT è tossico nei confronti dell'embrione e l'esposizione a questo composto provoca effetti avversi sulla riproduzione e/o sullo sviluppo, correlabili anche alla sua attività d'interferenza sull'omeostasi endocrina. Ci sono evidenze scientifiche che indicano che il DDT è in grado di causare negli animali l'insorgere del cancro principalmente al fegato. Tuttavia, mancano dati definiti come "informazioni specifiche necessarie della sostanza" per ridurre le incertezze nella valutazione della salute umana. In futuro, dovrà essere valutata e predisposta un'agenda di ricerca specifica per tale sostanza.¹¹

Nel 1987, il DDT è stato incluso dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) nel Gruppo 2B delle sostanze che possono essere cancerogene per l'uomo presenti nell'ambiente, ove vengono incluse le sostanze per cui si hanno limitate evidenze di cancerogenicità sia negli esseri umani sia negli animali.

L'ESACLOROCICLOESANO E IL LINDANO

L'esaclorocicloesano (HCH) è considerato una sostanza organica persistente, è un composto clorurato e presenta una scarsa solubilità in acqua ed una buona lipoficità, caratteristica che gli permette di attraversare le strutture fosfolipidiche delle membrane biologiche e di accumularsi negli organismi viventi. HCH esiste sotto forma di otto diversi isomeri, classificati nella nomenclatura con lettere greche α , β , γ , δ , ϵ , η , θ . Gli isomeri più comuni sono l'alfa-HCH, il beta-HCH, il gamma-HCH (lindano) e il delta-HCH (Figura 2).

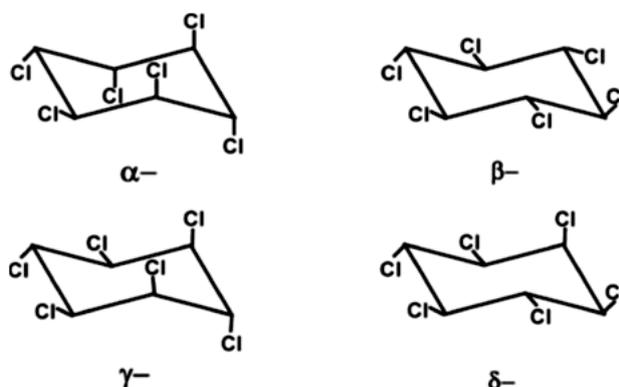


Figura 2. Formula di struttura degli isomeri più comuni dell'esaclorocicloesano. Formula molecolare $C_6H_6Cl_6$.

Il lindano è un solido cristallino di origine sintetica, assume una colorazione da incolore a bianco, ha con un leggero odore di muffa ed emette fumi tossici di acido cloridrico e fosgene quando viene riscaldato fino alla decomposizione. L'esposizione per inalazione a questa sostanza provoca grave irritazione del naso e della gola,

provoca anemia e colpisce il fegato, il sistema nervoso, cardiovascolare e immunitario. Il lindano è considerato possibile cancerogeno per l'uomo.¹²

Il lindano ha anche attività topica probabilmente a causa dei suoi effetti neurotossici. Il lindano infatti può essere usato localmente per il trattamento dei pidocchi della testa e del corpo e della scabbia; è stato usato nelle preparazioni all'1% come lozione, crema o shampoo. Il lindano è usato come insetticida per tronchi di legno duro, legname e colture. I principali effetti osservati dall'esposizione orale al lindano nell'uomo sono effetti sul sistema nervoso; è stato visto che è responsabile di episodi di convulsioni, vomito, nausea ed ha effetti sul sistema cardiovascolare e muscolo-scheletrico.^{13,14}

A partire dagli anni ottanta sono stati condotti molti studi sui possibili effetti endocrini e riproduttivi del lindano e degli isomeri ad esso correlati. È stato visto *in vivo* e *in vitro* che il γ -HCH ha un possibile effetto tossico sul sistema riproduttivo sia maschile che femminile. La presenza di organoclorurati nei tessuti riproduttivi femminili è stata associata al rischio di infertilità dovuta ad una compromissione del processo fecondativo e ad una maggiore probabilità di avere gravidanze con esito negativo; queste sostanze sembrerebbero inoltre essere responsabili di una probabile compromissione del normale sviluppo del feto durante la gravidanza e durante la crescita dell'individuo finanche all'adolescenza. Il lindano presente nella madre può essere trasmesso al bambino già durante la gravidanza, perché è in grado di attraversare la placenta e poi durante l'allattamento perché ha la capacità di accumularsi nei grassi e quindi anche nel latte materno. Gli studi sul sistema riproduttivo sono stati condotti per lo più su animali adulti, ma è stato dimostrato che lo spermatozoo umano è particolarmente sensibile alla presenza degli isomeri dell'esaclorocicloesano, i quali sembrerebbero avere diretta interferenza con le cellule germinali.^{15,16}

Gli studi condotti sugli agricoltori negli Stati Uniti già dagli anni sessanta hanno dimostrato che l'esposizione a pesticidi provoca un incremento di rischio statisticamente significativo per tutti i tumori nel loro complesso, anche se i meccanismi di azione di tali sostanze sono diversi e per lo più ancora da chiarire. In particolare sembrerebbe che i pesticidi organoclorurati possano causare linfomi, mielomi e leucemie, quindi tumori del sistema emolinfopoietico. Tali risultati sono stati ottenuti anche in studi epidemiologici recenti in Italia.¹⁷ I bambini e gli adolescenti esposti a pesticidi presentano un elevato rischio di sviluppare cancro, in particolare linfomi, leucemie, tumori cerebrali e sarcoma, come hanno più volte denunciato anche i medici dell'Associazione Medici di Famiglia per l'Ambiente di Frosinone e Provincia.

L'esposizione a lungo termine all'esaclocicloesano è stata correlata allo sviluppo di patologie neurodegenerative come Morbo di Parkinson, Alzheimer e Sclerosi Laterale Amiotrofica (SLA).

Negli ultimi anni gli studi vengono rivolti alle malattie neuropsichiche nell'infanzia e si hanno già delle evidenze sui rischi da esposizione a pesticidi per il cervello in via di sviluppo.¹⁸

Gli HCH/Lindano sono molto persistenti nell'ambiente a causa del fatto che la biodegradazione di questi composti è molto lenta. Le caratteristiche chimico-fisiche dei composti dell'esaclorocicloesano fanno sì che essi rimangano presenti nel terreno, si accumulino o raggiungano le falde acquifere, oppure che vengano assorbiti nel particolato e diffondano nell'atmosfera. Sono composti tali che possono quindi accumularsi in ogni comparto ambientale e diffondere velocemente dovunque sulla Terra; la loro persistenza dipende molto dal clima, dalle proprietà dei terreni, dalla diffusione e dal metodo di applicazione. Il tempo di emi-vita del lindano è stato valutato variabile e può superare i tre anni, secondo le condizioni ambientali. Il lindano si sposta molto lentamente nel suolo e per questo di solito viene trasportato dalle piogge o dalle acque d'irrigazione. La degradazione dei vari isomeri dell'esaclorocicloesano dovuta all'interazione con raggi ultravioletti è parziale e consiste principalmente in un processo di dechlorurazione.¹⁹

L'assorbimento del lindano per più del 90% è causato dal consumo di cibo che contiene questa sostanza; molti studi internazionali, infatti, hanno dimostrato che le concentrazioni del lindano nell'acqua potabile sono tanto basse da poter essere ritenute trascurabili. Gli isomeri dell'esaclorocicloesano sono stati misurati nei prodotti caseari, nelle carni bovine, nel pesce, nel pollame, nella frutta, negli ortaggi, nell'olio e nei grassi, nello zucchero, nelle spezie e nelle piante aromatiche. L'assorbimento del lindano viene misurato attraverso un'analisi del sangue, del tessuto adiposo e del latte materno e in particolare viene determinata la quantità presente dell'isomero γ -HCH. Occorre però sottolineare che l'isomero con più alta capacità di bioaccumulo e sicuramente più frequentemente rilevato nelle campagne d'indagine sanitaria è l'isomero β -HCH. Questa sostanza a causa della sua struttura planare è molto più stabile degli altri isomeri e per questo viene degradato ancor più lentamente e dà un fenomeno di bioaccumulo decine di volte superiore all'isomero gamma.¹⁵ In letteratura non sono presenti molti studi su questo isomero dell'esaclorocicloesano; per anni ci si è concentrati sul lindano perché è stato più utilizzato come pesticida, ma bisogna tener presente che il processo di sintesi di questo composto comporta la formazione di tutti i suoi isomeri che poi vengono comunque stoccati come rifiuti con il rischio che possano dispendersi nell'ambiente. Negli ultimi anni sono stati condotti studi che hanno dimostrato che l'isomero β -HCH favorisce la formazione, la crescita e l'accumulo di cellule tumorali, quindi favorisce la cancerogenesi in tutti i suoi stadi; pertanto, a causa della sua difficile e lenta biodegradazione, rappresenta un fattore rischio per la salute umana più elevato dello stesso lindano.²⁰

Bisogna comunque tener presente che la valutazione degli effetti sulla salute umana dovuti alla singola sostanza rimane fortemente limitata; la comunità scientifica infatti è concorde sul fatto che

le correlazioni rimangono spesso indubbe a causa del fatto che le popolazioni esaminate risultano esposte ad altri pesticidi e/o ad altre sostanze chimiche.

POLICLOROBIFENILI

I policlorobifenili (PCB) sono considerati a livello internazionale i composti più pericolosi per persistenza nell'ambiente. I PCB sono composti chimici caratterizzati da alta stabilità, resistenza agli acidi e alla fotodegradazione, insolubilità in acqua, poca volatilità; formano sulle superfici pellicole molto sottili, hanno elevata lipoaffinità e sono scarsamente biodegradabili. La stabilità di queste molecole è dovuta alla presenza del doppio anello benzenico tenuto insieme da un legame C-C semplice (Figura 3) e al grado di clorurazione, quindi alla presenza di

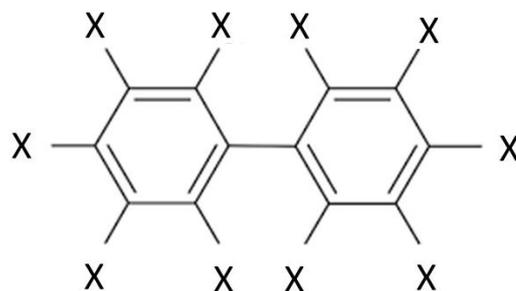


Figura 3. Struttura chimica dei PCB.
Formula generale $C_{12}H_{10-x}Cl_x$.

atomi di cloro come sostituenti. Tra i PCB si annoverano ben 209 composti che variano proprio per il numero di atomi di cloro presenti nella molecola e soprattutto per la posizione che questi occupano. La produzione dei PCB parte dall'estrazione del benzene dal petrolio; il benzene viene poi trasformato in bifenile e infine clorurato a policlorobifenile con cloro gassoso in presenza di un catalizzatore. In virtù della loro stabilità chimico-fisica, i PCB hanno ottime proprietà dielettriche e riescono a trasportare calore, per questo hanno trovato impiego in molti ambiti sia in campo industriale che civile già a partire dagli anni trenta. I PCB sono stati da sempre impiegati in apparecchiature elettriche, principalmente nei trasformatori e nei condensatori, come additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici. A seconda dell'impiego, essi possono dar luogo a contaminazione attraverso diverse modalità: perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato, errato trattamento nelle discariche, migrazione di particelle e emissione in atmosfera a seguito di evaporazione.²¹

A partire dagli anni settanta è stata riconosciuta la tossicità e la pericolosità di questi composti clorurati e la Comunità Europea ne ha limitato l'uso e ha regolamentato lo smaltimento a partire dal 1985. L'Italia ha recepito la direttiva europea sullo smaltimento dei PCB con il D.Lgs. n. 209 del 22 maggio 1999, nel quale ha stabilito che per Policlorobifenili debbano intendersi: i policlorobifenili, i policlorotrifenili, il monometil-tetracloro-difenilmetano, il monometil-dicloro-difenilmetano, il monometil-dibromodifenilmetano, ogni miscela delle suddette sostanze che presenti una concentrazione complessiva superiore a 50 mg/kg (0,005% in peso). Naturalmente negli anni seguenti sono state definite puntualmente le azioni da mettere in campo per il corretto smaltimento delle singole apparecchiature contenenti PCB e dei rifiuti dovuti ai diversi processi produttivi.²²

I PCB sono composti molto studiati, in letteratura esistono migliaia di lavori sulla loro reattività, sulla loro diffusione in ambiente e sulla loro tossicità.

Nel Protocollo di Aarhus è stato dichiarato un programma di controllo, riduzione o eliminazione di scarichi, emissioni e perdite di inquinanti organici persistenti e per questo motivo sono stati raccolti per anni molti dati riguardanti la concentrazione dei PCB nei vari comparti ambientali. In base alla percentuale di cloro presente

nei diversi composti, i PCB assumono nell'ambiente forma cristallina (19-43%), forma liquida (43-56%), forma semisolida o simile alla resina (57-69%) e per contenuti di cloro maggiori del 70% di nuovo forma cristallina.²³ Alcuni PCB sono considerati simili a diossine. A causa della loro elevata persistenza nell'ambiente, i PCB possono dare fenomeni di bioaccumulo e di biomagnificazione come dimostrano i dati riportati in Figura 4 rilevati in Italia già nel 1978.²⁴

Gli studi epidemiologici hanno messo in evidenza gli effetti nocivi dovuti l'assorbimento di vapori contenenti PCB, all'assorbimento per contatto con la cute e ad un possibile assorbimento per via gastroenterica quando questi composti sono presenti nella catena alimentare. Negli anni settanta è stato dimostrato come i PCB rappresentino una seria minaccia per la salute umana e l'ambiente; infatti, essi comportano danni al sistema immunitario, al fegato, alla pelle, all'apparato riproduttivo, al tratto gastrointestinale e alla ghiandola tiroidea.²⁵ L'Agenzia Internazionale per le Ricerche sul Cancro di Lione ha classificato i PCB come probabili agenti cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2A) (IARC, 1987).

DIOSSINE

Policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) sono 210 composti organici clorurati. Le diossine sono formate da

due anelli aromatici uniti tra loro da ponti ossigeno (Figura 5) e caratterizzati dalla sostituzione di

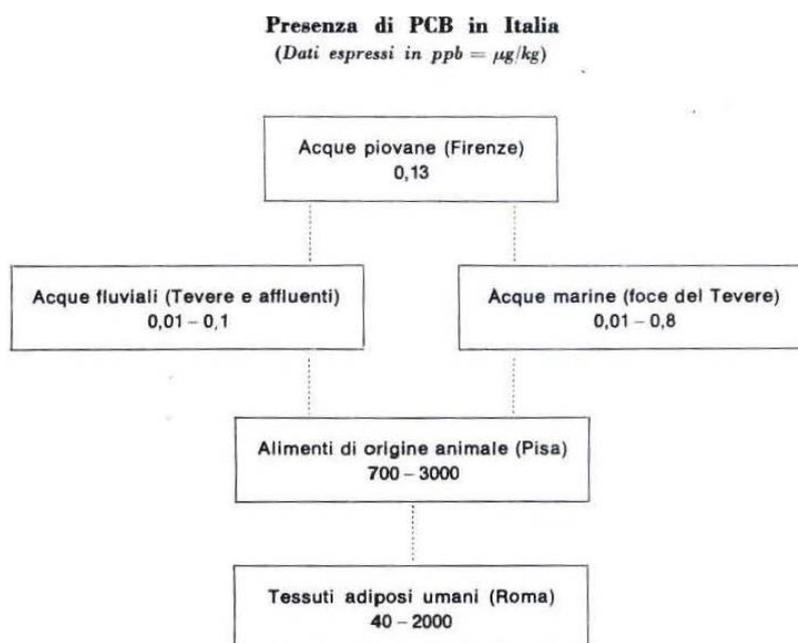


Figura 4. Presenza di PCB in Italia nel 1978.

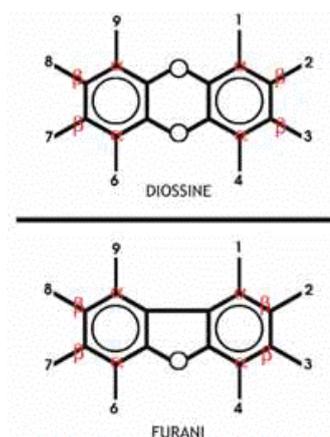


Figure 5. Struttura generale delle diossine e dei furani.

uno o più atomi di idrogeno con atomi di cloro; in base al loro grado di sostituzione essi vengono suddivisi in otto gruppi per ciascuna famiglia. Le possibili disposizioni degli atomi di cloro sulla struttura di base portano alla formazione di ben 75 composti per la famiglia PCDD, tra i quali dobbiamo ricordare per pericolosità e tossicità il 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (o 2,3,7,8-TCDD), il quale è riconosciuto cancerogeno certo (Gruppo I per l'IARC) per l'uomo e viene da molti considerato la sostanza più tossica che si conosca.²⁶

Le diossine sono sostanze semivolatili, inodori, stabili al calore, per lo più apolari, insolubili in acqua, liposolubili, altamente resistenti alla degradazione chimica e biologica, capaci di essere *adsorbite* dal suolo e rimanere in esso legate alla frazione organica presente nel suolo stesso. Le diossine e i furani vengono anche adsorbite dalle particelle presenti in sospensione nell'atmosfera con la conseguenza che vengono facilmente trasportate in atmosfera anche lontano dai luoghi di emissione. Ad oggi, un gran numero di studi dimostra che l'assorbimento da parte dell'uomo di queste sostanze avviene proprio attraverso la deposizione atmosferica del particolato sulle foglie delle piante e sul terreno, entrando così a far parte della catena alimentare.²⁷

Le principali sorgenti inquinanti per diossine e furani sono: processi chimici-industriali di combustione, incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani, incenerimento di fanghi di depurazione, combustione nei motori (trasporti), combustione del legno, processi di raffinazione e fusione dei metalli, processi per la produzione di cemento.²¹ Questi composti sono dei sottoprodotti dell'attività industriale e non vengono prodotte volontariamente, ma vengono rilasciate principalmente durante la combustione di materiale plastico, di oli esausti, di prodotti contenenti cloro e durante le attività metallurgiche. Tra gli effetti sulla salute umana, dovuti all'esposizione acuta da diossine, il più comune è lo sviluppo della cloracne. L'acne clorica è una condizione caratterizzata da ipercheratosi follicolare e produzione di cisti e pustole. La cloracne coinvolge in genere i follicoli piliferi del viso e del collo, ma può riguardare qualsiasi altra parte del corpo. Nel tempo, si sono avuti molti incidenti in ambito lavorativo che hanno portato addetti alla produzione di clorofenoli e derivati clorofenossiacetici ad esposizione acuta di diossine; tra tutti ricordiamo in Italia il caso di Seveso.²⁸ Un'esposizione cronica a diossine porta ad un sicuro bioaccumulo nei tessuti adiposi dell'organismo umano. Elevati livelli di diossine provocano un aumento della mortalità per malattie epatiche non maligne, aumento del rischio di sviluppare diabete, alterazioni della funzione tiroidea, funzione immunitaria ridotta, aumento della mortalità per malattie cardiovascolari, neuropatie lievi ed effetti neurocomportamentali nei bambini. Sono ancora da definire i livelli di concentrazione "critica" e quanto tempo debba durare l'esposizione che dà origine a questi effetti poiché i dati sono considerati limitati.²⁹

Per fare una qualsiasi valutazione della pericolosità dovuta ad esposizione a diossine, bisogna tener presente che il tempo per l'eliminazione di queste sostanze è piuttosto lungo, tanto che la loro

persistenza è stata valutata maggiore di venticinque anni a seconda delle condizioni e del comparto ambientale oggetto di studio.³⁰ Studi epidemiologici sull'essere umano hanno evidenziato una forte correlazione tra elevate concentrazioni di TCDD e un aumento di rischio di sviluppo di cancro, dovuto al fatto che esse interferiscono con i normali meccanismi biochimici delle cellule.³¹

METALLI PESANTI

I metalli sono elementi chimici presenti naturalmente nella biosfera e vengono considerati “pesanti” quegli elementi che hanno una densità maggiore di 4 g/cm³ e sono tossici già in basse concentrazioni. Sono metalli pesanti ad esempio il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), ed il piombo (Pb). Tra i metalli pesanti, i più coinvolti in casi d'inquinamento ambientale sono il cadmio e il mercurio. Le possibili fonti di contaminazione industriale sono costituite dalle industrie petrolchimiche, estrattive, metallurgiche, meccaniche (processi galvanici), chimiche (materie plastiche, vernici e smalti) e ceramiche. La contaminazione di origine urbana deriva, invece, dagli impianti d'incenerimento di rifiuti solidi urbani, dall'impiego di carbone e olio combustibile nel riscaldamento domestico.³² Importanti fonti di inquinamento da cadmio sono: batterie ricaricabili (83%), coloranti (8%), rivestimenti e placcature (7%), stabilizzatori per materie plastiche (1,2%), leghe con altri metalli per saldature, conduttori elettrici e altri usi (0,8%). Le batterie Nichel-Cadmio rappresentano più della metà dei rifiuti di cadmio prodotti.³³

Il 90% della popolazione, in generale, è esposta al cadmio per mezzo dell'alimentazione; in particolare pesci e molluschi rappresentano una delle principali fonti di cadmio alimentare. In generale, verdure a foglia larga come lattuga e spinaci, ma anche patate e cereali, arachidi, semi di soia e semi di girasole contengono cadmio ad alte concentrazioni. L'assunzione di cadmio per inalazione, invece, avviene soprattutto attraverso il fumo di sigarette, il quale può portare anche a raddoppiare, nei fumatori, la quantità di cadmio assunta quotidianamente. Anche se la normativa ha stabilito valori soglia di concentrazione per l'esposizione umana al cadmio (ad esempio in Italia attraverso il D.Lgs. 155/2010 “Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa” il Valore Obiettivo espresso per il cadmio è dell'ordine dei ng/m³) e tanto è stato fatto negli ultimi decenni per poter rimuovere questo inquinante dall'ambiente, in realtà si stima che la quantità presente in ambiente sia ancora elevata. Il cadmio si deposita sui suoli quando questi vengono trattati con fertilizzanti minerali ed organici e arriva ai bacini idrografici, compromettendo così la catena alimentare; anche il cadmio presente in aria e dovuto alle emissioni industriali, inevitabilmente finisce per depositarsi sui terreni trasportato dalle polveri sottili (principalmente PM10) sulle quali si depositano molto velocemente. Le principali specie chimiche che contengono cadmio nelle emissioni sono ossidi, cloruri, solfuri e la forma elementare. Le diverse attività antropiche di cui abbiamo parlato portano quasi sempre al

rilascio di ossidi di cadmio; il cadmio allo stato elementare, invece, viene rilasciato principalmente durante processi ad alta temperatura come la combustione di combustibili fossili organici e l'incenerimento dei rifiuti e proprio l'incenerimento dei RSU porta anche al rilascio in atmosfera dei cloruri di cadmio. La produzione e la combustione del carbone porta alla formazione dei solfuri di cadmio. Il tempo di vita in atmosfera di questo metallo pesante è di qualche giorno e dipende molto dalle condizioni atmosferiche, ma la sua rimozione dagli altri comparti ambientali è piuttosto lenta. Il cadmio viene trasportato facilmente a lunghe distanze e può essere rimosso dall'atmosfera attraverso la deposizione a secco e in presenza di acqua, ma inevitabilmente viene trasferito al suolo. Il trasferimento del cadmio dal suolo alla catena alimentare dipende da un gran numero di fattori, come il tipo di pianta presente sul suolo, il pH del terreno, la concentrazione dello zinco presente e il contenuto di sostanza organica. In particolare, le quantità di cadmio che vengono adsorbite nel suolo sono maggiori a pH neutro o alcalino.³⁴

Le esposizioni acute al cadmio riguardano soprattutto i lavoratori che attraverso l'inalazione di vapori di cadmio, o di altri materiali contenenti cadmio trattati ad alte temperature, sviluppano polmonite acuta e edema polmonare. L'ingestione di elevate quantità di cadmio attraverso bevande o cibi contaminati provoca nausea, vomito e dolori addominali. Gli effetti dovuti ad un'esposizione cronica al cadmio sono invece: malattie renali (nefrotossicità), pressione arteriosa alta (ipertensione) malattie cardiovascolari, osteoporosi, tumore al polmone.³³ Il cadmio e i composti che lo contengono sono stati classificati dalla IARC come cancerogeni certi per l'uomo e quindi inseriti nel Gruppo 1 (IARC, 1993).

Il mercurio (Hg) è un metallo liquido a pressione e temperatura ambiente; ha un colore bianco-argenteo e è duttile e tenero allo stato solido. Il mercurio è un cattivo conduttore di calore, ma conduce elettricità. Il mercurio è capace di formare amalgama con l'oro e per questo viene sfruttato nell'estrazione dell'oro dai suoi minerali. Tra i sali di mercurio, ricordiamo: il cloruro di mercurio che sublima ed è corrosivo, un veleno molto potente; il fulminato di mercurio, un detonatore ampiamente utilizzato negli esplosivi; il solfuro di mercurio, vermiglio, un pigmento di vernice di alta qualità. Tra i composti organici del mercurio ricordiamo il metilmercurio, il composto attraverso cui il mercurio si accumula nella catena alimentare dei pesci e poi viene assorbito anche dall'uomo, ora ampiamente presente nell'acqua e nei corsi d'acqua.³⁵

La Convenzione di Minamata, redatta il 10 ottobre 2013, è stata fondamentale per lo sviluppo di strumenti legali validi a livello globale riguardanti l'inquinamento da mercurio; nel 2009 l'Unione Europea ha recepito la Convenzione e anche l'Italia si è impegnata ad eliminare l'uso e il commercio di mercurio a partire dal 2020.³⁶ Il mercurio è stato a lungo utilizzato per realizzare termometri, barometri altri strumenti scientifici. Viene utilizzato nelle lampade fluorescenti e nelle insegne pubblicitarie, l'amalgama di mercurio e argento viene utilizzata per la cura dei denti, è stato

utilizzato come antisettico e per la produzione di batterie.³⁵ In letteratura esistono un numero elevato di pubblicazioni, anche molto recenti, che dimostrano che il mercurio dà luogo a fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione nelle reti alimentari acquatiche.³⁷ Il mercurio assorbito viene eliminato principalmente per via urinaria. Il tempo di emivita del mercurio nel corpo umano è di circa quaranta giorni, mentre il metilmercurio ha una emivita di circa 70 - 80 giorni. Dal punto di vista della tossicità, il mercurio inorganico ha effetti nocivi importanti soprattutto sui reni, ma è tossico anche per il fegato, per il sistema nervoso (sindrome di Minamata) e per i sistemi immunitario e riproduttivo. L'esposizione ai composti del metilmercurio e dell'etilmercurio avviene a causa del consumo di pesce contaminato o dall'uso di cereali trattati con fungicidi contenenti alchilmercurio; tale esposizione può portare nei casi di intossicazione cronica ad una riduzione concentrica del campo visivo, a sordità, ad alterazioni dei nervi periferici.³⁸ Il mercurio metallico passa nel cervello e provoca encefalopatia e può essere trasmesso al feto durante la gravidanza. Il metilmercurio è stato classificato come possibile cancerogeno per l'uomo (Gruppo 2B) (IARC, 1993) e aumenta il rischio di sviluppo del cancro al cervello.³⁹

Il campionamento delle acque e dei terreni del Sacco come esperienza didattica

Nell'ambito delle attività condotte per la realizzazione del Progetto "*Il Sacco: un fiume da conoscere, curare e salvaguardare*", il nostro Istituto ha voluto procedere alla raccolta di campioni delle acque del fiume e di campioni dei terreni ad esso adiacenti e alla relativa analisi nel laboratorio di scienze della Sede Centrale. Il campionamento e le analisi hanno avuto il fine di promuovere negli alunni una maggiore consapevolezza riguardo le problematiche inevitabilmente legate al processo di campionamento e riguardo l'importanza che assumono l'accuratezza del metodo di indagine e i costi che bisogna affrontare nell'ambito della ricerca scientifica, soprattutto quando questa è finalizzata alle opere di bonifica ambientale.

Il nostro scopo non è stato quello di determinare le concentrazioni delle specie organiche inquinanti presenti nel fiume Sacco che vengono generalmente prese in considerazione nelle indagini epidemiologiche e che sono state trattate in questa relazione. Sappiamo bene, infatti, che per poter ottenere dati significativi dei livelli di inquinamento dovuti, ad esempio, alla presenza di esaclorocicloesano nelle acque di campionamento, avremmo dovuto procedere secondo il metodo Lopez-Avila et al. 1989a (metodo EPA - modificato 8120 - che consiste in: doppia estrazione con cloruro di metilene; essiccare con solfato di sodio anidro; aggiungere esano da evaporazione; eluire con esano-acetone) e utilizzare per l'analisi il metodo GC/ECD (gascromatografia a cattura di elettroni).¹³ Non avendo le strumentazioni necessarie e soprattutto non avendo le giuste competenze per procedere ad un'analisi degli inquinanti organici del fiume Sacco, abbiamo scelto di determinare le concentrazioni di alcune specie ioniche inorganiche, che comunque possono essere rappresentative di uno stato di inquinamento. Le specie inorganiche da noi indagate per le acque sono state nitrati, nitriti, ammonio e fosfati, oltre che il pH e il grado di durezza.

Nitrati e fosfati sono sostanze pericolose per i sistemi acquatici in quanto provocano fenomeni di eutrofizzazione. Queste sostanze possono essere rilasciate nei fiumi a causa delle pratiche agricole, a causa della presenza di siti industriali e per un mancato o scorretto trattamento delle acque reflue in generale. La presenza eccessiva di elementi come l'azoto e il fosforo causa la proliferazione di alghe microscopiche che, accumulandosi, determinano una maggiore attività batterica; l'ossigeno disciolto nell'acqua viene consumato e diventa pertanto insufficiente per garantire la sopravvivenza dei pesci. I sistemi fluviali hanno in genere una buona capacità di autodepurarsi, ma in determinate circostanze questa può venir meno. Bisogna sottolineare poi l'importanza del fiume come veicolo capace di trasportare le sostanze in esso contenute al mare e capace di provocare dunque fenomeni di eutrofizzazione nell'ambiente costiero.⁴⁰

Le sostanze oggetto del nostro studio sono state determinate attraverso il metodo colorimetrico, sia per le acque che per il suolo; per le acque è stato utilizzato il kit Valigetta didattica “Analisi dell’acqua” - VISOCOLOR® School (cod. B-1021115) e per la determinazione degli ioni nitrato nel suolo il kit Analisi dei nitrati in acque di irrigazione e nel suolo – HANNA INSTRUMENTS (cod. HI38050). I siti di campionamento e i range di determinabilità per le analisi delle acque sono riportati nella seguente tabella:

Siti di Campionamento delle acque del fiume Sacco	Specie determinate per le acque di tutti i siti di campionamento	Limiti di rilevabilità
Comune di Ceccano (centro)	ione ammonio (NH ₄ ⁺)	0,2-3mg/l
Comune di Frosinone (ponte sulla SR 156 Monte Lepini)	ione nitrato (NO ₃ ⁻)	1-90 mg/l
	ione nitrito (NO ₂ ⁻)	0,02-0,5mg/l
Sgurgola (centrale idroelettrica)	ione fosfato (PO ₄ ³⁻)	0,5-15 mg/l
Anagni (zona Villa Magna)	Durezza dell'acqua:	1 goccia di reagente = 1° dH (grado tedesco - grado di durezza generale)
	pH	4-9

I risultati delle analisi hanno messo in evidenza la presenza di tutti gli ioni oggetto della nostra ricerca nelle acque del fiume Sacco. I terreni sono stati prelevati esclusivamente nei siti di Ceccano e Frosinone e contengono nitrati. I dati ottenuti non ci permettono di stabilire se i limiti di concentrazione di queste sostanze disposti dal legislatore riguardo le acque fluviali e i suoli attualmente vengano o meno rispettati. Il nostro metodo di campionamento e il metodo di analisi delle sostanze presenti nelle matrici ambientali che abbiamo esaminato non sono in alcun modo paragonabili ai metodi riconosciuti validi e che vengono utilizzati per poter stabilire i limiti di legge.⁴¹ La nostra esperienza di campionamento e di analisi ci ha permesso di riflettere su quanto possa essere complessa e impegnativa una campagna di bonifica all’interno di un programma di risanamento ambientale. Le attività di campionamento ci hanno permesso in particolare di conoscere meglio il territorio in cui viviamo, anche con lo sguardo di chi vuole operare attivamente sul campo. Le problematiche tecniche, la manualità e la competenza dell’operatore, la disponibilità economica per poter reperire il materiale e le attrezzature necessarie, la capacità di interpretazione dei dati ottenuti, sono solo alcuni degli aspetti di cui bisogna tener conto nelle indagini ambientali. L’ambiente è un sistema complesso e per questo motivo le conoscenze e le competenze da mettere in campo per la sua salvaguardia sono molte e necessariamente devono essere multidisciplinari. La nostra esperienza come “tecnici dell’ambiente” ci ha fatto sentire parte attiva nel processo di bonifica della Valle del Sacco, perché ci ha resi consapevoli del fatto che ognuno di noi può dare, seppur piccolo, un contributo alla salvaguardia del nostro bellissimo territorio. Non dimenticheremo e soprattutto cercheremo di trasmettere ciò che abbiamo imparato: questo sarà stato il nostro contributo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 . Relazione tecnica delle attività condotte nel quadro del progetto “Salute della popolazione nell’area della Valle del Sacco” DOCUP Obiettivo 2 Lazio 2000-2006, Misura I.4. “Azioni di controllo, monitoraggio e informazione ambientale”, relazione conclusiva preparata dal Dipartimento di Epidemiologia della ASL Roma E, settembre 2008
- 2 . Sorveglianza sanitaria e epidemiologica della popolazione residente in prossimità del fiume Sacco, Rapporto tecnico attività 2013-2015, Dipartimento di epidemiologia del Servizio sanitario regionale, Regione Lazio, giugno 2016
- 3 . <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3036#section=Names-and-Identifiers>
- 4 . Toxicological Profile for p,p'-DDT, p,p'-DDE, and p,p'-DDD, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1989), Springfield, VA, National Technical Information Service
- 5 . DDT a brief History and Status, EPA, United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ddt-brief-history-and-status#:~:text=In%20September%202006%2C%20the%20World,the%20health%20and%20environmental%20risks>
- 6 . Specifications for Pesticides Used in Public Health, 6th ed., WHO, Geneva (1985)
- 7 . DDT and its Derivatives, (Environmental Health Criteria 9), WHO, Geneva (1979)
- 8 . DDT and its Derivatives - Environmental Aspects, (Environmental Health Criteria 83), WHO, Geneva (1989)
- 9 . Li-guang Sun et al., “A 50-years record of dichloro-diphenyl-trichloroethanes and hexachlorocyclohexanes in lake sediments and penguin droppings on King George Island, Maritime Antarctic”, J Environ Sci (China), 2005, 17(6), 899-905
10. Il bioaccumulo del DDT nelle catene alimentari, Approfondimento, Mario Rippa, La Nuova chimica di Rippa, Italo Bovolenta editore -Zanichelli, 2016
11. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD, Draft for Public Comment, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, December 2019
12. https://ncithesaurus.nci.nih.gov/ncitbrowser/ConceptReport.jsp?dictionary=NCI_Thesaurus&ns=ncit&code=C44397
13. Toxicological Profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta- Hexachlorocyclohexane. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), August 2005
14. U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Databank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993
15. Maria Elsa Traina, Elisabetta Urbani, Michele Rescia, Alberto Mantovani, “L’insetticida lindano: identificazione dei rischi possibili per la riproduzione umana” , ISS, Rapporti ISTISAN 01/3, 2001
16. Czaja et al., Organochlorine pesticides, HCB, and PCBs in human milk in Poland, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 58, 769-755, May 1997
17. Patrizia Gentilini, “Esposizione a pesticidi e rischi per la salute umana”, Ordine dei Medici di Pistoia, <http://www.ordinemedicifc.it/wp-content/uploads/Pesticidi-e-salute-ODM-Pistoia.pdf>
18. Ratana Sapbamrer, Surat Hongsibsong, “Effects of prenatal and postnatal exposure to organophosphate pesticides on child neurodevelopment in different age groups: a systematic review”, Environmental Science and Pollution Research, 26, 18267–18290, 2019
19. Lindane (persistent organic pollutant in the EU, Study for the PETI Committee, Directorate-General for Internal Policies, Policy Department Citizen’s Rights and Constitutional Affairs, European Parliament, 2016

20. Rubin, Minacori, Paglia, Altieri, Chichiarelli, Romaniello, Eufemi “ β -Hexachlorocyclohexane Drives Carcinogenesis in the Human Normal bronchial epithelium cell line BEAS-2B”, International Journal of Molecular Sciences, 29;22(11),5834, May 2021
21. Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT), Diossine, furani e PCB, Rapporto 2006
22. Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV), Apparecchiature contenenti policlorobifenili (PCB), Relazione 2009
23. De Lauretis, Pantaleoni e Taurino, Emissioni in atmosfera di PCB e HCB in Italia dal 1990 al 2006, Rapporto ISPRA, gennaio 2009
24. Leoni, Baiocca, I policlorodifenili (PCB): igiene industriale e tossicologia ambientale, Atti del III Convegno Nazionale di Igiene industriale, Annuali ISS 1978.
25. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs), U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, November 2000
26. http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/diossine_e_furani.htm
27. Booth et al., “Global deposition of airborne dioxin, Marine Pollution Bulletin”, 75, 1–2, 15 October 2013, 182-186
28. Bisanti, Mi ricordo Seveso, Janus, trimestrale di medical humanities e cultura medica, numero 22, estate 2006
29. Dioxins Toxicological Overview, Public Health England, Toxicology Department CRCE, PHE, 2008
30. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1998). Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins. US department of Health and Human Services. Atlanta, US
31. Cole et al., “Dioxin and cancer: a critical review”, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 38, 3, December 2003, 378-388
32. <http://www.arpad.toscana.it/temi-ambientali/aria/monitoraggio/inquinanti-monitorati/metalli-pesanti#:~:text=Per%20metalli%20pesanti%20si%20intendono,%2C%20piombo%2C%20tallio%2C%20vanadio>
33. <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/c/cadmio>
34. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution, Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution, World Health Organization 2007
35. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Mercury#section=Description>
36. https://www.corriere.it/scienze/13_ottobre_29/mercurio-2020-sara-proibito-tutto-mondo-4d7fd49c-40ab-11e3-a16f-76083166bd35.shtml
37. Córdoba-Tovar et al., “Drivers of biomagnification of Hg, As and Se in aquatic food webs: A review”, Environmental Research, 204, C, March 2022, 112226
38. Mercurio, Ministero della Salute, Direzione generale della prevenzione sanitaria, Acque potabili parametri 2016
39. Gaudet et al., “Methylmercury promotes breast cancer cell proliferation”, Toxicol Rep 2018 May 25;5:579-584
40. <http://www.atapsambiente.it/inquinamento-organico-ed-eutofizzazione-delle-acque-superficiali.html>
41. Metodi analitici per le acque. APAT e IRSA - Manuali e Linee Guida 29/2003