

# Inquinanti organici persistenti

PASQUALE SPEZZANO

ENEA

UTS Protezione e Sviluppo  
dell'Ambiente e del Territorio,  
Tecnologie Ambientali

Tra i diversi inquinanti rilasciati nell'ambiente, gli inquinanti organici persistenti sono tra i più pericolosi perché si accumulano nel tessuto adiposo degli organismi viventi, persistono nell'ambiente e circolano a scala globale. Le iniziative intraprese a livello regionale ed internazionale per proteggere l'ambiente e la salute umana

studi & ricerche

## Persistent *organic pollutants*

### Abstract

*Persistent organic pollutants (POPs) are among the most dangerous pollutants released into the environment by human activities. They are highly toxic and concentrate in the fatty tissues of living organisms through a process called bioaccumulation. In addition, they are very stable compounds, last for a long time in the environment and circulate globally through a process known as the grasshopper effect. To protect the environment and human health, a number of actions have been taken at the regional and international levels*

Con il termine inquinanti organici persistenti (POPs, Persistent Organic Pollutants) si indica un gruppo di sostanze tossiche, persistenti, bioaccumulabili e disponibili al trasporto ambientale su lunghe distanze. Alcuni POPs, utilizzati per le loro proprietà pesticidiche, sono stati rilasciati nell'ambiente a seguito di un processo intenzionale. Altri, di interesse industriale per le loro proprietà, sono emessi nell'ambiente per volatilizzazione, perdite o eventi accidentali durante l'intero ciclo di vita del prodotto, dalla produzione allo smaltimento finale. Altri infine si formano in piccole quantità come sottoprodotti non desiderati durante i processi ad alta temperatura e alcune attività industriali.

Per le loro proprietà di persistenza e semivolatilità, i POPs pongono problemi a livello locale e globale<sup>1</sup>. La contaminazione degli ecosistemi acquatici e terrestri su scala globale divenne evidente quando livelli ambientali significativi di alcuni POPs come il DDT e i PCB furono riscontrati in località dove non erano mai stati prodotti od utilizzati, come ad esempio le regioni artiche<sup>2</sup>. La dispersione su scala globale è legata alle proprietà chimico-fisiche di questi composti: i POPs sono resistenti alla degradazione chimica e biologica e persistono nel suolo, nelle acque e negli organismi viventi per molto tempo. Pur presentando una limitata volatilità, i POPs sono trasportati in atmosfera su grandi distanze (centinaia o anche migliaia di chilometri) seguendo il movimento delle masse d'aria; il loro destino è l'accumulo nelle zone più fredde del globo<sup>3,4</sup>. I POPs sono composti liposolubili e si accumulano nei lipidi dei vegetali e degli animali, dove possono raggiungere concentrazioni potenzialmente rilevanti sul piano tossicologico. La storia dei POPs ha inizio con lo sviluppo dell'industria della chimica organica durante la prima parte del ventesimo secolo. La produzione commerciale dei PCB è iniziata nel 1929, il DDT è stato prodotto a livello industriale a partire dal 1939 mentre i dieni ciclici clorurati (aldrin, dieldrin, endrin,

clordano, eptacloro e mirex) sono stati introdotti come pesticidi tra la fine degli anni 40 e l'inizio degli anni 50. Nonostante l'ampia varietà di caratteristiche chimico-fisiche e le differenze nelle modalità di utilizzo, la loro storia ha avuto un andamento molto simile. La sintesi di queste sostanze è stata immediatamente seguita da un loro largo impiego in Europa e Nord America. Negli anni 60-70 è iniziata la limitazione nell'uso e infine, a partire dalla fine degli anni 70, la loro progressiva messa al bando.

Contemporaneamente alla messa al bando nei paesi industrializzati, si è assistito però allo spostamento dei siti di produzione e ad un incremento nell'utilizzo di molte di queste sostanze nei paesi in via di sviluppo, portando ad una situazione a livello mondiale più complessa e variegata.

Tracciare la storia delle emissioni dei POPs non intenzionali (e in particolare delle diossine, tra i composti più tossici conosciuti dall'uomo), non è agevole. Sebbene già alla fine del diciannovesimo secolo erano riportati casi di lesioni cutanee (cloracne) in lavoratori dell'industria organica del cloro, l'agente determinante è rimasto sconosciuto per moltissimo tempo.

La limitazione nell'uso dei POPs ha portato ad una riduzione delle loro emissioni in atmosfera e negli altri compartimenti ambientali, suolo, acqua e vegetazione. Il suolo e i sedimenti, dove è accumulata la maggior parte dei POPs dispersi nell'ambiente negli anni passati, ora fungono da sorgente di emissione verso l'atmosfera. Le evidenze sperimentali mostrano che attualmente esiste un flusso significativo di diossine e furani dall'atmosfera al suolo, indicando che le attività antropiche rappresentano ancora la principale fonte di emissione in atmosfera di queste sostanze.

### Criteri per la classificazione di una sostanza come POP

I POPs si differenziano dagli altri composti organici in quanto presentano particolari

valori di alcune proprietà chimico-fisiche che determinano quattro caratteristiche importanti: persistenza, bioaccumulo, tossicità e mobilità nell'ambiente. Molte sostanze sono tossiche ma poche possiedono le proprietà necessarie per essere classificate come POP. Per definizione, i POPs sono composti persistenti, ossia resistenti alla degradazione biologica, chimica e fotochimica. Non sorprendentemente, quasi tutti i POPs sono composti clorurati: il legame carbonio-cloro, in particolare se l'atomo di carbonio fa parte di un anello benzenico, è infatti molto stabile. I POPs sono composti semi-volatili, proprietà che permette a queste sostanze di essere trasportate in atmosfera su lunghe distanze. I POPs hanno una bassa solubilità in acqua e una elevata lipofilità; tendono quindi ad attraversare le strutture fosfolipidiche delle membrane biologiche e ad accumulare negli organismi viventi. Il bioaccumulo porta ad elevate concentrazioni e quindi elevate esposizioni nei livelli più elevati delle catene trofiche. I criteri utilizzati per classificare una sostanza come POP sono:

- **trasporto su lunghe distanze:**
  - tensione di vapore  $< 1000$  Pa
  - tempo di semivita in aria  $> 2$  giorni
  - evidenza sperimentale della presenza in zone remote
- **persistenza:**
  - tempo di semivita in acqua  $> 2$  mesi
  - tempo di semivita nel suolo/sedimenti  $> 6$  mesi
- **bioaccumulo:**
  - fattore di bioaccumulo (BAF)  $> 5000$
  - fattore di bioconcentrazione (BCF)  $> 5000$
  - $\log K_{OW} > 5$
- **elevata tossicità.**

L'applicazione rigorosa di questi criteri non è tuttavia immediata. Ad esempio, i tempi di semivita di una sostanza in un comparto ambientale dipendono fortemente da temperatura, condizioni redox, illuminazione solare, presenza di specie reattive, comunità microbica ecc. La valutazione sperimenta-

le di questi parametri non è semplice, in quanto è necessario seguire protocolli di misura rigidi e riproducibili e monitorare le concentrazioni per tempi sufficientemente lunghi. Anche l'estensione dei risultati di prove di laboratorio alle condizioni ambientali reali non è banale. I criteri indicati sono ovviamente una semplificazione e sono utili essenzialmente in fase di *screening* per l'individuazione di sostanze potenzialmente candidate ad essere classificate come POP, processo che richiede comunque il supporto del giudizio di esperti.

### Trasporto su lunghe distanze

I POPs, come tutti gli altri contaminanti ambientali, possono essere trasportati su lunghe distanze. I POPs si caratterizzano in quanto, essendo composti poco volatili, evaporano dalle zone più calde, con clima tropicale o temperato, sono trasportati per via atmosferica e infine condensano e si accumulano nelle regioni più fredde. Porre un limite superiore al valore della tensione di vapore ( $< 1000$  Pa) implica che sostanze molto volatili, anche se tossiche e persistenti, non possono essere classificate come POP in quanto non troveranno temperature ambientali sufficientemente basse da permetterne la condensazione e l'accumulo.

### Persistenza

La persistenza, espressa dal tempo di semivita (ossia il numero di ore, giorni, mesi o anni necessario affinché la concentrazione della sostanza in un comparto ambientale si dimezzi), indica la propensione di una sostanza a resistere alla degradazione chimica e biologica. In tabella 1 sono riportati i tempi di semivita indicativi dei principali POPs nei differenti comparti ambientali. La degradazione dei POPs in atmosfera avviene principalmente per reazione con il radicale OH ed è funzione dell'intensità della luce solare.

Nel suolo, nell'acqua e nei sedimenti il principale meccanismo di degradazione è rappresentato dalla degradazione microbica

mentre la fotolisi, l'idrolisi e altre reazioni chimiche sono di minore importanza. I prodotti di degradazione possono a loro volta esibire proprietà di POP, come ad esempio il DDE, che si forma per conversione metabolica del DDT.

### Bioaccumulo

Il termine bioaccumulo indica il processo per cui una sostanza chimica viene accumulata nei tessuti di un organismo attraverso tutte le possibili vie di assorbimento ed è quantificato dal fattore di bioaccumulo (BAF), definito come il rapporto tra la concentrazione nell'organismo e la concentrazione nell'ambiente esterno.

I termini bioconcentrazione e biomagnificazione esprimono varianti di questo concetto. Il fattore di bioconcentrazione (BCF) è utilizzato per gli organismi acquatici, con riferimento all'assorbimento dall'acqua. Il fattore di biomagnificazione è invece definito come il rapporto tra la concentrazione di una sostanza nel predatore e la concentrazione presente nella sua preda. I valori di BAF e di BCF possono essere espressi o in relazione al peso corporeo o standardizzandoli rispetto al contenuto di grassi dell'organismo vivente.

L'entità del bioaccumulo dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche del composto e dalla capacità dell'organismo di eliminarlo per escrezione e/o metabolismo.

A causa della lipoficità e della resistenza alla degradazione chimica e biologica, i POPs tendono ad accumulare nel tessuto adiposo dei vertebrati.

Un valido descrittore della capacità di una sostanza organica non polare a subire bioaccumulo è stato identificato nel coefficiente di partizione ottanolo-acqua ( $K_{OW}$ ) che quantifica la partizione di una sostanza in un solvente organico (n-ottanolo) rispetto all'acqua e riflette l'assorbimento preferenziale della sostanza nei lipidi ambientali. I valori di  $\log K_{OW}$  e gli intervalli caratteristici di BCF/BAF per alcuni POPs sono riportati in tabella 2.

	Aria (giorni)	Acqua (anni)	Suolo (anni)
Aldrin	< 0,4	1,1 - 3,4	1,1 - 3,4
Clordano	1,3 - 4,2	1,1 - 3,4	1,1 - 3,4
p,p'-DDT	4,2 - 12,5	0,34 - 1,14	1,1 - 3,4
Dieldrin	1,3 - 4,2	1,1 - 3,4	1,1 - 3,4
Endrin	~ 2,2	1,0 - 4,1	4 - 14
Eptacloro	1,3 - 4,2	0,03 - 0,11	0,11 - 0,34
HCB	417 - 1250	> 3,4	> 3,4
Lindano	4,2 - 12,5	1-3	1-3
Mirex	4,2 - 12,5	0,34 - 1,14	> 3,4
Toxafene	4,2 - 12,5	> 3,4	> 3,4
PCB	~ 4,2	~ 5,7	~ 1,14
2,3,7,8-TCDD	4 - 12	0,03 - 0,1	1 - 3
Benzo(a)pirene	4 - 12	0,03 - 0,1	1 - 3

**Tabella 1**  
Tempi di semivita indicativi di alcuni POPs nei diversi compartimenti ambientali

### Tossicità

Gli episodi di intossicazione umana acuta da POPs, con conseguenze anche letali, sono abbastanza limitati e legati essenzialmente all'utilizzo di pesticidi clorurati oppure ad eventi accidentali, quali l'incidente di Seveso del 1976 che causò l'esposizione della popolazione coinvolta a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-TCDD), l'intossicazione dovuta ad HCB avvenuta negli anni 50 in Turchia, due casi di esposizione a livelli elevati di PCB e PCDF nell'olio di riso e occorsi nel 1968 in Giappone (Yusho) e nel 1979 a Taiwan (Yucheng) e quattro casi di esposizione a 2,3,7,8-TCDD in altrettante aziende produttrici di erbicidi<sup>5</sup>.

Più importanti sono gli effetti a lungo termine che si manifestano a seguito di esposizione cronica a basse concentrazioni di POPs. I POPs possono indurre disfunzioni del sistema immunitario, disturbi della sfera riproduttiva, disordini neurologici e anomalie comportamentali<sup>6</sup>. Alcuni POPs possono avere effetti mutageni e cancerogeni. Nella classificazione IARC, (International Agency for Research on Cancer) la 2,3,7,8-TCDD è classificata nel Gruppo 1 essendo sicuramente cancerogena per l'uomo<sup>7</sup>. I PCB sono classificati nel Gruppo 2A (probabile cancerogeno) mentre clordano, clordecone, DDT, eptacloro, HCH, lindano, mirex, HCB,

	Tensione di vapore (Pa)	H (Pa m <sup>3</sup> /mol)	Solubilità in acqua (µg/l a 25 °C)	Log K <sub>ow</sub>	BAF/BCF*
Aldrin	0,016	4,96	17-180	5,17-7,4	3140-44600
Clordano	0,0004-0,00052	4,86-8,41	56-1850	2,78-6,0	16000-250000
Clordecone	< 0,00004	0,0025	~0-3000	4,50	8400-60000
p,p'-DDT	0,000021	0,84-2,36	1,2-25	4,89-6,91	51335-1800000
Dieldrin	0,00078	0,53-1,12	110-140	5,2-6,7	12500-920000
Endrin	0,000027-0,000063	0,040-0,055	200-260	5,34-5,6	~ 7000
Eptacloro	0,04	1,5-2,3	50-180	4,40-6,38	9500-14400
Esabromobifenile	0,0000062	0,39	11	6,39-7,2	18100-700000
HCB	0,0014	59-720	6-40	5,5-6,42	22000-110000
Lindano	0,0012	0,32-0,39	7-17	3,2-3,7	850-15400
Mirex	0,00004	52,2	200-600	5,28-6,9	2600-15000
Toxafene	0,00004-0,5	500-21000	300-550	3,3-6,6	3100-90000
PCB (Aroclor)	0,89-0,053	200-460	3-590	4,7-6,8	120000-3900000
2,3,7,8-TCDD	0,0045	1,61-10,2	0,008-0,32	6,8-7,6	26700-128000
Benzo(a)pirene	0,00000075	0,05	2,3	6,06	9-134000

\* varia secondo la specie

**Tabella 2**  
Principali proprietà  
delle sostanze classificate  
come POP

polibromobifenili e toxafene sono classificati nel Gruppo 2B (possibili cancerogeni umani). Per gli altri congeneri delle diossine, tutti i furani, l'aldrin, il dieldrin e l'endrin non c'è una sufficiente evidenza sperimentale perchè possano essere considerati cancerogeni (Gruppo 3).

Tra gli IPA considerati POPs nel Protocollo UNECE, il Benzo(a)pirene è classificato come "probabilmente" cancerogeno per l'uomo (Gruppo 2A) mentre il benzo(b)fluorantene, il benzo(k)fluorantene e l'indeno[1,2,3-cd]pirene come "possibilmente" cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2B). Alcuni POPs sono inoltre modulatori del sistema endocrino ("endocrin disruptors") e interferiscono profondamente con i messaggi chimici e ormonali inviati a testicoli, ovaie, tiroide e ghiandole surrenali, con effetti evidenti solo a lungo termine o addirittura nelle generazioni successive rispetto a quelle che hanno subito l'esposizione.

Un importante meccanismo d'azione molecolare di PCDD, PCDF e PCB diossino-simili è rappresentato dalla interazione con il recettore AhR (Aryl Hydrocarbon Receptor). Quando PCDD, PCDF e PCB diossino-simi-

li entrano in una cellula, si legano alla proteina AhR formando un complesso che penetra nel nucleo dove interagisce con specifiche sequenze di DNA. Questa interazione determina l'inizio della trascrizione di geni cui segue la sintesi di specifici enzimi e di altre proteine.

Poiché l'affinità al recettore Ah e la tossicità risultano largamente correlate, si ritiene che molti, se non tutti, degli effetti biochimici e tossicologici delle diossine dipendano dal legame con il recettore Ah<sup>7</sup>. Questa teoria è alla base del concetto della tossicità equivalente<sup>8</sup>.

Poiché diossine, furani e PCB non sono presenti come singoli composti ma come miscele complesse e poiché non tutti i congeneri sono ugualmente tossici, la potenza relativa dei diversi congeneri viene espressa in termini di tossicità equivalente (TEF, Toxic Equivalency Factor) rispetto alla tossicità del più potente membro di questa famiglia, la 2,3,7,8-TCDD, alla quale è assegnata una TEF di 1,0. Tutti gli altri congeneri hanno tossicità inferiore ad 1,0.

In questo approccio semplicistico ma di notevole importanza pratica, il calcolo del-

	I-TEF	WHO-TEF
2,3,7,8-TCDD	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001
3,4,4',5 tetracloro bifenile (PCB 81)	-	0,00010
3,3',4,4' tetracloro bifenile (PCB 77)	-	0,00010
2',3,4,4',5 pentacloro bifenile (PCB 123)	-	0,00010
2,3',4,4',5 pentacloro bifenile (PCB 118)	-	0,00010
2,3,4,4',5 pentacloro bifenile (PCB 114)	-	0,00050
2,3,3',4,4' pentacloro bifenile (PCB 105)	-	0,00010
3,3',4,4',5 pentacloro bifenile (PCB 126)	-	0,1
2,3',4,4',5,5' esacloro bifenile (PCB 167)	-	0,00001
2,3,3',4,4',5 esacloro bifenile (PCB 156)	-	0,00050
2,3,3',4,4',5' esacloro bifenile (PCB 157)	-	0,00050
3,3',4,4',5,5' esacloro bifenile (PCB 169)	-	0,01
2,3,3',4,4',5,5' eptacloro bifenile (PCB 189)	-	0,00010

Tabella 3

Fattori di equivalenza tossica per la valutazione del rischio per gli esseri umani

la tossicità equivalente (TEQ) di una miscela di congeneri implica la moltiplicazione delle concentrazioni dei singoli congeneri per il rispettivo valore di TEF; la somma delle risultanti TEQ per i singoli congeneri rappresenta la concentrazione equivalente di 2,3,7,8-TCDD della miscela di congeneri.

Nel corso degli anni sono stati proposti differenti schemi di TEF (tabella 3).

Attualmente, gli schemi generalmente adottati sono rappresentati dai fattori internazionali I-TEF<sup>9</sup> e dai fattori WHO-TEF proposti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità in cooperazione con l'International Programme on Chemical Safety<sup>10</sup>.

## Comportamento ambientale dei POPs

Il comportamento ambientale dei POPs è molto complesso in quanto queste sostanze si ritrovano in tutti i compartimenti (aria, acqua, suolo, sedimenti, organismi viventi) e sono sottoposti a continui scambi tra questi. Sebbene i livelli ambientali più elevati di POPs siano generalmente riscontrati in prossimità dei punti di rilascio, queste sostanze sono ormai ubiquitarie. I POPs sono trasportati nell'ambiente a seguito di diversi processi:

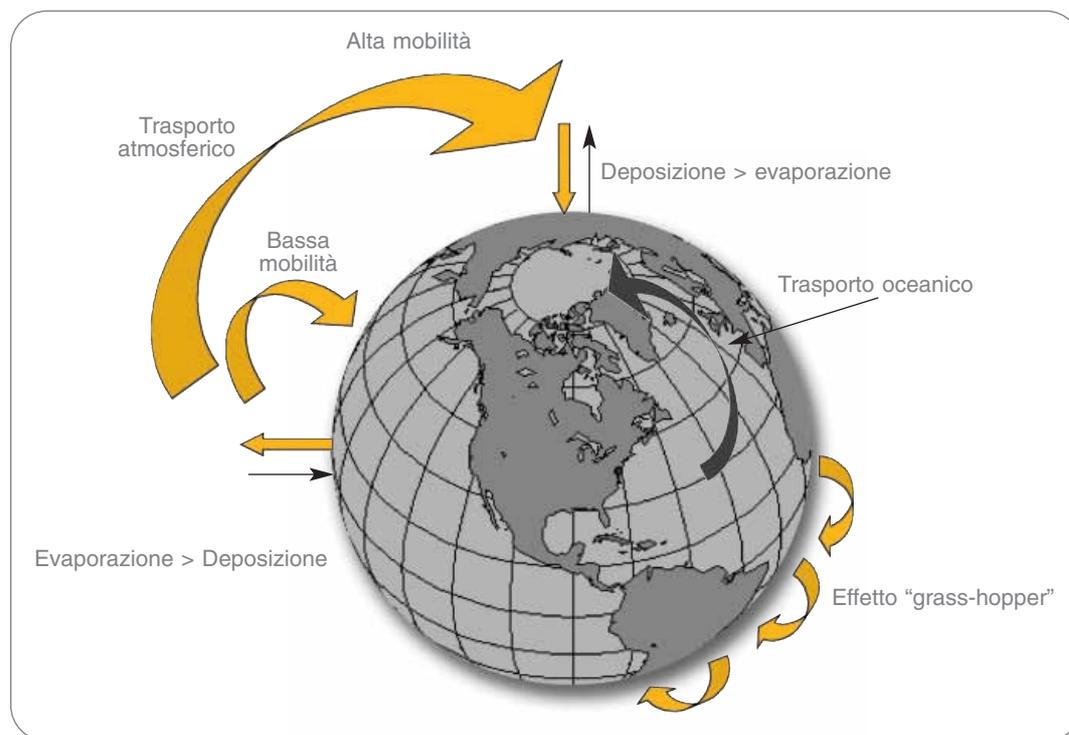
- trasporto atmosferico in fase vapore od in associazione al particolato;

- trasporto nei sistemi acquatici;
- trasporto nei lipidi di specie animali migratorie.

Il trasporto atmosferico rappresenta il principale meccanismo di trasporto dei POPs su scala globale. Questo processo comprende l'evaporazione dei POPs dalle superfici terrestri e acquatiche, l'adsorbimento sul particolato atmosferico, il trasporto in atmosfera, la deposizione sulle superfici terrestri e acquatiche. Le proprietà di una sostanza che determinano questo meccanismo di trasporto sono la tensione di vapore, la costante della legge di Henry e il coefficiente di partizione ottanolo-aria. La tensione di vapore è una misura della tendenza di una sostanza a passare dallo stato puro, liquido o solido, alla fase vapore. La costante della legge di Henry (H) esprime la tendenza di una sostanza a passare da una sua soluzione acquosa all'atmosfera. Il coefficiente di partizione ottanolo-aria ( $K_{OA}$ ) esprime la tendenza di una sostanza a migrare da una matrice organica (ad esempio la matrice lipidica del suolo o della vegetazione) all'atmosfera.

I POPs presentano valori di queste proprietà chimico-fisiche che possono spiegare il loro trasporto su scala globale e la loro distribuzione spaziale a lungo termine, secondo il meccanismo denominato "distillazione globale". I POPs, essendo composti semi-volatili, si ripartiscono tra una fase vapore in atmosfera e le superfici ambientali (particolato atmosferico, suolo, vegetazione, acqua). L'entità della ripartizione è regolata dalla temperatura: ad alte temperature i POPs tendono a volatilizzare verso l'atmosfera mentre a basse temperature i POPs tendono ad accumulare sulle superfici ambientali. Di conseguenza, i POPs tendono a volatilizzare dalle regioni temperate e tropicali e a condensare nelle regioni più fredde, come i poli o le grandi catene montuose, attraverso una serie di cicli di evaporazione e deposizione<sup>11</sup>. La distribuzione spaziale dei POPs a lungo termine riflette quindi le differenze di temperatura presenti nelle diverse regioni del globo: le condizioni ambientali presenti nelle regioni più fredde favoriscono l'assorbimento dei POPs sul particolato atmosferico, la loro condensa-

**Figura 1**  
Trasporto transfrontaliero dei POPs



zione sul suolo, sull'acqua, sul ghiaccio e il loro assorbimento da parte della vegetazione. Inoltre, a basse temperature i fattori ambientali che potrebbero avere qualche effetto sulla degradazione dei POPs sono meno efficaci, favorendo quindi il loro accumulo. Ogni POP ha proprietà chimico-fisiche differenti: i valori di tensione di vapore, della costante della legge di Henry e del log  $K_{OA}$  dei singoli POP variano di più di cinque ordini di grandezza. Il comportamento nei confronti del trasporto atmosferico sarà quindi differente per ogni POP dando luogo a quel processo definito "frazionamento globale": i POPs più volatili (ad es: l'esaclorobenzene) subiranno un processo di trasporto verso le regioni fredde molto veloce mentre i POPs meno volatili come il DDT subiranno un processo di trasporto più lento (figura 1).

Oltre al trasporto per via atmosferica, dagli ecosistemi terrestri i POPs possono essere trasportati verso i sistemi fluviali per erosione o dilavamento e quindi raggiungere il mare e i sistemi oceanici. Nei sistemi acquatici i POPs sono sottoposti a processi di scambio con i sedimenti oppure possono essere rilasciati verso l'atmosfera. La direzione del flusso tra acqua e atmosfera dipende dalla temperatura: nelle zone temperate il flusso netto è verso l'atmosfera, mentre nelle regioni polari è dall'atmosfera all'acqua.

Nell'oceano aperto i POPs possono essere trasportati verso zone remote, in particolare le regioni artiche, dalle correnti marine. Nei sistemi acquatici e terrestri, i POPs sono trasportati su lunghe distanze nei lipidi di pesci, mammiferi e uccelli migratori.

## Esposizione ai POPs

L'esposizione ai POPs presenti nell'ambiente come contaminazione di fondo avviene principalmente attraverso la dieta. Circa il 95% dell'introduzione giornaliera di diossine risulta da ingestione di cibi, in particolare prodotti alimentari di origine animale. Come per altri contaminanti ambientali, non è tut-

tavia facile dimostrare l'esistenza di un legame tra esposizione cronica ad uno specifico POP o gruppo di POPs a basse concentrazioni (quali, per esempio, quelle risultanti da trasporto transfrontaliero) e impatto sulla salute umana. L'esposizione durante le prime fasi dello sviluppo è però particolarmente critica. Grazie alla loro resistenza al metabolismo, alla capacità di passare attraverso le membrane biologiche e all'alta solubilità nei grassi, i POPs aggirano le difese biologiche costituite dalla placenta e dall'alimentazione con il latte materno e vengono trasferiti alla generazione successiva durante i periodi più critici dello sviluppo.

Sono stati sviluppati diversi approcci per la valutazione del rischio associato all'esposizione a PCDD, PCDF e PCB diossini-simili. Basandosi sull'esistenza di una dose soglia per gli effetti cancerogeni, la World Health Organization<sup>12</sup> ha fissato l'*intake* giornaliero tollerabile (TDI, Tolerable Daily Intake) a valori compresi tra 1-4 pg WHO-TEQ/kg peso corporeo, con l'obiettivo di ridurre l'*intake* giornaliero a livelli intorno a 1 pg WHO-TEQ/kg peso corporeo/giorno. Inoltre si è ritenuto opportuno esprimere l'*intake* tollerabile anche su base settimanale (TWI, Tolerable Weekly Intake), posto uguale a 7 pg WHO-TEQ/kg peso corporeo/settimana. Per una parte della popolazione europea, l'esposizione a PCDD/PCDF e PCB diossino-simili supera le dosi tollerabili giornaliere e settimanali. È stato pertanto raccomandato che "tutti gli sforzi dovrebbero essere fatti per ridurre l'esposizione al livello più basso possibile"<sup>13</sup>.

L'EPA ha utilizzato invece un differente approccio per l'analisi di rischio per l'esposizione alle diossine, basato su stime probabilistiche non legate ad un effetto soglia per l'insorgenza di effetti cancerogeni. Su queste basi il valore giornaliero accettabile (ADI, Acceptable Daily Intake) risulta essere di 0,006 pg I-TEQ/kg peso corporeo/giorno<sup>14</sup>.

Oltre all'esposizione attraverso l'alimenta-

zione, di rilievo per la popolazione in generale, un certo interesse riveste il rischio di esposizione accidentale e occupazionale, ad esempio durante la gestione e lo smaltimento di rifiuti contenenti POPs e durante l'applicazione di alcuni POPs, ancora utilizzati come pesticidi in alcuni paesi in via di sviluppo.

## Profilo dei POPs

Le sostanze attualmente riconosciute come POPs<sup>15</sup> possono essere suddivise in tre categorie: *pesticidi* (aldrin, clordano, clordecone, DDT, dieldrin, endrin, eptacloro, esclorobenzene, esaclorocicloesano, mirex e toxafene), *prodotti industriali* (PCB ed esabromobifenile) e *sottoprodotti non desiderati* (diossine, furani e alcuni IPA). Alcuni di essi possono rientrare in più di una categoria. Ad esempio l'esclorobenzene, utilizzato come pesticida e come materia prima industriale, è anche presente in alcuni prodotti come impurezza e si forma come sottoprodotto non intenzionale durante alcuni processi termici. I PCB sono classificati sia come prodotto industriale sia come sottoprodotto non intenzionale.

### Aldrin

L'aldrin, estesamente impiegato dal 1948 a causa del suo basso costo di produzione, è un insetticida a larghissimo spettro di azione ma è stato utilizzato prevalentemente contro insetti come le termiti e per proteggere coltivazioni come il grano e il cotone. Viene facilmente metabolizzato dalle piante e dagli animali dando l'eossido dieldrin che a sua volta si trasforma in altri derivati altrettanto tossici. Nei terreni biologicamente attivi, il 50-75 % del residuo a fine stagione è costituito da dieldrin. L'aldrin è poco fitotossico ma molto tossico verso i pesci, i crostacei, gli uccelli e altre specie animali. È anche molto tossico per l'uomo.

### Clordano

Il clordano è stato introdotto nel 1944. Il pro-

dotto tecnico è una miscela di isomeri (60-75% di trans-clordano e cis-clordano) e altri composti strettamente correlati. È un insetticida ad ampio spettro, utilizzato su una ampia varietà di coltivazioni agricole e nella lotta contro le termiti. L'utilizzo più massiccio di clordano è stato registrato negli Stati Uniti, nel sud-est asiatico e in Australia. Il Clordano è molto persistente nell'ambiente ed è stato riscontrato nel terreno anche a distanza di venticinque anni dalla sua ultima applicazione. La tossicità acuta per i mammiferi è modesta ma è molto tossico verso i pesci di acqua dolce, gli invertebrati acquatici e gli uccelli.

### Clordecone

Il clordecone, introdotto nel 1958, è strutturalmente molto simile al mirex. È stato prodotto in piccole quantità e ha avuto interesse applicativo limitato, su formiche, vespe e scarafaggi. È meno tossico rispetto ad altre sostanze simili.

### DDT

Il DDT (diclorodifeniltricloroetano) è stato sintetizzato nel 1874 ma il suo uso si è sviluppato a partire dal 1939, quando furono scoperte le sue proprietà insetticide. Si stima che siano state prodotte a livello mondiale circa 2,6 milioni di tonnellate di DDT. Il prodotto tecnico è una miscela di composizione variabile, contenente il 65-80% di p,p'-DDT, il 15-21 % di o,p'-DDT, fino al 4% di p,p'-DDD e tracce di o,o'-DDT, m,p'-DDT, p,p'-DDE e altri composti correlati. È stato utilizzato per combattere malattie veicolate dagli insetti come la malaria e il tifo e in campo agricolo, in particolare sul cotone. L'azione tossica si manifesta a livello del sistema nervoso sensoriale: si ritiene che le molecole del DDT formino dei complessi con le macromolecole lipoproteiche delle membrane dei neuroni, inibendo la trasmissione degli impulsi nervosi.

Il DDT è molto stabile nelle normali condizioni ambientali e i suoi prodotti di degradazione (DDD e DDE) sono ancora più per-

sistenti. Più del 50% del DDT può restare nel terreno a distanza di 10-15 anni dall'applicazione. Residui di DDT e suoi derivati possono essere presenti nei prodotti alimentari (carne, latte, pesce, uova) e nel latte materno. In genere, i livelli più alti di DDT si ritrovano nel grasso umano. I livelli di DDE, principale metabolita e prodotto di degradazione del DDT, sono attualmente più elevati del DDT stesso.

Il DDT è poco tossico verso i mammiferi ma è altamente tossico verso i pesci, gli invertebrati acquatici e gli uccelli. Gli effetti più significativi per gli uccelli si hanno sulla riproduzione in quanto il DDT, e in misura maggiore il DDE, riduce lo spessore delle pareti delle uova riducendo le possibilità del successo riproduttivo.

La scarsa selettività e lo sviluppo di specie resistenti al DDT hanno portato inizialmente ad una riduzione del suo uso a livello mondiale. Successivamente, le preoccupazioni sui suoi effetti ambientali e sulla salute dell'uomo ne hanno provocato la messa al bando o la restrizione dell'utilizzo. Attualmente è ancora prodotto (circa 50.000 tonnellate anno) e utilizzato, in accordo con le linee guida e le raccomandazioni dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, come insetticida economico ed efficiente per il controllo della malaria nei Paesi in via di sviluppo (Africa, Asia e America del Sud) a causa del suo basso costo di produzione, della sua efficacia e della facilità di applicazione.

### Dieldrin

Il dieldrin, introdotto nel 1948, ha avuto vastissimo impiego in campo agricolo e contro insetti di interesse medico e veterinario. Il dieldrin è più persistente dell'aldrin e presenta un tempo di semivita nei suoli temperati di circa 5 anni. Residui di dieldrin sono stati rilevati in tutti i comparti ambientali (aria, acqua, terreno, pesci, uccelli e mammiferi), nell'uomo e nel latte materno. Poiché l'aldrin viene rapidamente convertito in dieldrin, i livelli ambientali di dieldrin riflettono le concentrazioni di entrambi. Il

dieldrin ha una bassa fitotossicità. È altamente tossico per pesci e crostacei, per gli insetti acquatici e per i mammiferi mentre la tossicità per le specie avicole varia in funzione della specie.

### Diossine e furani

Le policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) sono due gruppi di composti con struttura e proprietà chimiche molto simili e che possono contenere da 1 ad 8 atomi di cloro. Solo 7 dei 75 possibili congeneri delle PCDD e 10 dei 135 possibili congeneri dei PCDF, quelli aventi atomi di cloro in almeno le posizioni 2,3,7 ed 8, hanno tossicità simile e paragonabile alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina, la diossina più tossica. PCDD e PCDF non sono prodotti commerciali e non sono mai state prodotte intenzionalmente, non presentando nessuna proprietà utile. PCDD e PCDF si formano come sottoprodotti non desiderati durante tutti i processi di combustione, in numerose operazioni industriali ad alta temperatura e durante la produzione di altre sostanze organoclorurate.

I fattori che favoriscono la formazione di PCDD/PCDF sono le alte temperature, l'ambiente alcalino, la radiazione UV e la presenza di radicali<sup>16</sup>. Anche l'industria della carta è stata responsabile in passato di produzione e rilascio di PCDD/PCDF, che si ritrovavano nei residui di processo e nel prodotto. La riduzione o l'eliminazione di PCDD/PCDF è stata ottenuta apportando modifiche ai processi produttivi. Ad esempio, il problema nell'industria cartaria è stato risolto passando a tecnologie che non utilizzano cloro elementare nella fase di sbianca. Attualmente, l'emissione di PCDD/PCDF nell'ambiente è legata ad operazioni ad alta temperatura, come le combustioni e alcuni processi dell'industria metallurgica primaria e secondaria<sup>17</sup>. La formazione di PCDD e PCDF parte da precursori come PCB, clorofenoli e clorobenzeni oppure mediante sintesi "de novo" in cui PCDD e PCDF possono formarsi a partire da semplici blocchi

di partenza contenenti carbonio e cloro. A causa della loro elevata persistenza nell'ambiente, PCDD e PCDF sono ormai diventati ubiquitari e la loro presenza è riscontrabile a livello di tracce in tutti i compartimenti ambientali e lungo le catene alimentari. La loro persistenza rende significative le fonti secondarie, ossia quei materiali e quei compartimenti ambientali che contengono diossine prodotte nel passato e che possono rimetterle in circolo a seguito di processi di volatilizzazione e risospensione. I maggiori serbatoi sono il suolo e i sedimenti, dove è accumulata la quasi totalità delle diossine emesse in atmosfera in passato, il legno trattato con pentaclorofenolo, il PCB, il compost, i fanghi di depurazione e le discariche di rifiuti.

La tossicità acuta di diossine e furani negli animali da laboratorio è molto variabile.

Gli effetti dell'esposizione cronica a PCDD/PCDF sono comuni nella maggior parte delle specie e includono effetti sul sistema riproduttivo e sul sistema immunitario, epatotossicità, neuropatie, affaticamento e depressione.

I pesci sono molto sensibili a PCDD/PCDF, soprattutto nei primi stadi di vita.

### Endrin

L'endrin, commercializzato nel 1951, ha caratteristiche simili al dieldrin ma è molto più tossico. Ha avuto impieghi limitati, essenzialmente su coltivazioni quali grano, cotone e tabacco. È stato anche utilizzato contro uccelli e roditori sfruttando la sua alta tossicità. Il tempo di semivita dell'endrin nel suolo varia in funzione delle condizioni climatiche e può raggiungere i 12 anni. L'endrin è metabolizzato rapidamente dagli animali e non tende al bioaccumulo come altri composti di struttura simile, incluso lo stereoisomero dieldrin. L'endrin è molto tossico per i pesci ed è molto tossico verso i mammiferi.

### Eptacloro

L'eptacloro, introdotto come insetticida nel

1948, ha caratteristiche simili al clordano ma è molto più attivo e tossico. Il prodotto tecnico contiene circa il 72% di eptacloro e il 28% di composti correlati. L'eptacloro è stato usato principalmente contro gli insetti del suolo e le termiti e contro i parassiti di coltivazioni come il cotone. È meno persistente nel terreno rispetto al clordano, anche se può essere ancora rilevato nel suolo 10 anni dopo l'applicazione. L'eptacloro è molto tossico per i pesci, per gli invertebrati acquatici, per gli uccelli e per gli animali da laboratorio. L'eptacloro viene metabolizzato nel corrispondente epossido, un sostanza più persistente e tossica dell'eptacloro stesso.

### Esabromobifenile

I polibromobifenili (PBB) sono composti relativamente stabili e poco reattivi, impiegati come ritardanti di fiamma nelle fibre sintetiche e nelle plastiche (policarbonati, poliesteri, poliolefine e polistirene). Le miscele commerciali sono costituite da differenti congeneri. Le più utilizzate contenevano principalmente esabromobifenile (60-70%) ed eptabromobifenile (7-27%). Sono state anche prodotte e commercializzate miscele a base di ottabromobifenile e decabromobifenile. Attualmente non sono più utilizzati. L'episodio più importante di contaminazione ambientale da PBB si è verificato nel 1973 nel Michigan, dove furono inavvertitamente mescolati al cibo destinato all'alimentazione del bestiame. Tra 8000 e 12500 persone furono esposte a PBB attraverso l'alimentazione (carne, uova, latte, burro, formaggi). Il 90% delle persone esposte, in particolare gli allevatori, presentavano livelli significativi di PBB nel sangue, che persistettero almeno fino al 1977.

### Esaclorobenzene

L'esaclorobenzene (HCB) è stato introdotto come fungicida nel 1945. Il prodotto tecnico contiene come impurezze tracce di diossine, furani e PCB. Oltre come fungicida, impiego messo al bando in diversi paesi, l'esaclorobenzene è stato utilizzato in passa-

to anche nell'industria della chimica organica e nel trattamento del legno.

L'esaclorobenzene si forma come sottoprodotto nella sintesi di prodotti chimici industriali e di pesticidi clorurati, nei processi di clorazione delle acque reflue e negli impianti cloro-soda che utilizzano anodi di grafite. È inoltre un sottoprodotto negli impianti di produzione di alluminio secondario che utilizzano esacloroetano per la rimozione dell'idrogeno dal metallo fuso. Infine, l'HCb si forma come sottoprodotto non desiderato durante alcuni processi ad alta temperatura, analogamente a PCDD e PCDF.

L'esaclorobenzene è tra i contaminanti ambientali più persistenti. È un composto ormai ubiquitario e viene rilevato in tutti i compartimenti ambientali e lungo le catene alimentari. Negli anni successivi al suo maggiore utilizzo, il 76% della popolazione degli USA presentava residui di HCB nel tessuto adiposo. La tossicità acuta dell'HCb negli animali da laboratorio è abbastanza modesta. È tossico per i pesci e per alcune specie sensibili di uccelli. Non è tossico verso le api.

Il più importante episodio di contaminazione da HCB è accaduto in Turchia tra il 1954 e il 1959, quando circa 3000 persone consumarono del grano destinato alla semina e trattato con HCB. Il tasso di mortalità fu del 14%. I bambini che avevano assorbito l'HCb attraverso la placenta od il latte materno riportarono una mortalità di circa il 95%, mentre i bambini esposti ad HCB furono colpiti da alterazioni del metabolismo che persistettero per almeno 20 anni dopo la contaminazione.

### Esaclorocicloesano - Lindano

L'esaclorocicloesano (HCH) è una miscela di isomeri costituita dal 53-70% di  $\alpha$ -HCH, 3-14% di  $\beta$ -HCH, 11-18% di  $\gamma$ -HCH, 6-10% di  $\delta$ -HCH e il restante 3-10% da altri isomeri. L'isomero  $\beta$  è il più stabile e anche il più persistente e tossico. Negli anni in cui era permesso l'uso di esaclorocicloesano come insetticida, i residui di  $\beta$ -HCH erano presenti

in quasi il 100% della popolazione degli USA. L'uso globale di HCH tecnico è stato stimato in circa 550.000 t. L'HCH è tossico per i pesci, per gli uccelli e per i mammiferi.

Il  $\gamma$ -HCH presenta il maggiore potere insetticida e, separato dagli altri isomeri per cristallizzazione frazionata, è stato commercializzato con il nome di lindano a partire dai primi anni 50. Il lindano è meno persistente del DDT ma ha una azione più rapida e uno spettro di azione ancora più ampio. Il lindano agisce sul sistema nervoso centrale ed è molto tossico per i pesci, per i crostacei e per le api mentre per uccelli e mammiferi la tossicità varia in funzione della specie<sup>18</sup>. È stato utilizzato su diverse colture contro insetti del terreno, nel trattamento di legno, pelli, cotone e lana, come antiparassitario per gli animali e per il trattamento farmaceutico di malattie, quali la pediculosi e la scabbia. L'uso globale di lindano è stato stimato in circa 720.000 t. Negli anni 70 e 80 il lindano era diventato ubiquitario ed era stato riscontrato nei cibi, nel tessuto adiposo umano e nel latte materno.

### Idrocarburi policiclici aromatici

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono composti organici contenenti solo carbonio e idrogeno. Gli IPA sono naturalmente presenti nei combustibili fossili e costituiscono una frazione importante di alcuni prodotti, quali il creosoto, il catrame e l'asfalto. La principale fonte di emissione di IPA in atmosfera è rappresentata dai processi di combustione e da alcune attività industriali. Gli IPA sono relativamente reattivi in atmosfera, degradandosi a seguito di trasformazioni chimiche e fotochimiche. Tuttavia, il tempo di persistenza in atmosfera di alcuni IPA è sufficientemente elevato da permettere il trasporto su lunghe distanze. Gli IPA sono altamente liposolubili, tuttavia non subiscono un processo di bioaccumulo nel tessuto adiposo dei vertebrati in quanto sono metabolizzati in composti più idrosolubili ed escreti con le feci e le urine.

Alcuni IPA sono considerati POPs non intenzionali: il benzo(a)pirene, il benzo(b)fluorantene, il benzo(k)fluorantene e l'indeno[1,2,3-cd]pirene.

### Mirex

Il Mirex, introdotto nel 1954, ha avuto un interesse applicativo limitato su formiche, termiti, vespe e scarafaggi. È stato anche utilizzato come ritardante di fiamma (con il nome commerciale Dechlorane) nelle plastiche, nelle gomme, nella carta e nelle apparecchiature elettriche. Il mirex è uno dei pesticidi più stabili e persistenti, con tempi di semivita nel terreno superiori a 10 anni. Si degrada in clordecone e in altri derivati. È meno tossico di altri POPs: gli organismi più sensibili sono i crostacei e i pesci mentre è poco tossico verso gli uccelli e i mammiferi. È abbastanza fitotossico, provocando una riduzione nella germinazione e nella velocità di crescita di diverse piante.

### PCB

I PCB (policlorobifenili) sono idrocarburi clorurati costituiti da un bifenile sostituito con un numero di atomi di cloro variabile da uno a dieci. Esistono 209 possibili composti individuali (congeneri). Le miscele di PCB, commercializzate con diversi marchi di fabbrica (es. Aroclor negli USA, Apirolio in Italia, Clophen in Germania), contengono, oltre a differenti congeneri di PCB, quantità variabili di clorobenzeni. Furani e policloronaftaleni sono invece presenti come impurezze. Sono stati utilizzati fin dal 1930 in sistemi chiusi (dielettrici in trasformatori e condensatori, circuiti idraulici, oli isolanti e da riscaldamento ecc.) e in sistemi aperti (additivi di plastiche e vernici, carte copiatrici, lubrificanti, colle, ritardanti di fiamma ecc.). Il grande valore dei PCB derivava dalle loro proprietà chimico-fisiche: inerzia chimica, resistenza al calore, bassa infiammabilità, bassa tensione di vapore, alta costante dielettrica, idrofobicità. La produzione di PCB in molti paesi è stata proibita tra il 1970 e il 1980. L'utilizzo delle apparecchiature

elettriche contenenti PCB è ancora consentita fino al termine della loro vita e comunque non oltre il 2010.

La produzione mondiale di PCB è stata stimata in circa 1,7 milioni di tonnellate. Sebbene i PCB non siano mai stati deliberatamente dispersi nell'ambiente, i loro livelli ambientali sono aumentati a causa di incidenti, perdite, volatilizzazione, incenerimento incompleto di rifiuti ed emissioni da discariche. Si stima che circa un terzo dei PCB prodotti siano dispersi nell'ambiente. A causa della capillare diffusione di prodotti contenenti PCB, attualmente le singole città possono essere considerate le principali sorgenti di emissione di PCB in atmosfera<sup>19</sup>. L'alta persistenza e la mobilità ambientale li rende ormai ubiquitari.

I PCB si formano e sono rilasciati nell'ambiente anche come sottoprodotti non desiderati durante gli stessi processi che portano alla formazione di PCDD e PCDF. Tuttavia, le informazioni relative alle emissioni di PCB da processi industriali e termici risultano più scarse rispetto a quelle relative alle emissioni di PCDD e PCDF.

I PCB sono tossici per gli organismi acquatici ma presentano una bassa tossicità acuta per gli uccelli e i mammiferi. Alcuni congeneri di PCB, detti coplanari, presentano una tossicità simile alle diossine. Un elevato numero di persone è stata esposta a PCB e PCDF in Giappone e Taiwan a seguito di due casi di contaminazione dell'olio di riso. I bambini nati da 7 a 12 anni dopo l'esposizione materna erano ancora affetti da diverse patologie comprendenti ritardo nello sviluppo, problemi comportamentali e bassa resistenza alle infezioni.

### Toxafene

Il toxafene, comparso sul mercato nel 1945, è costituito da una miscela complessa di terpeni biciclici policlorurati. Come insetticida, è stato usato principalmente su cotone, cereali, frutta, noci e vegetali, spesso in combinazione con altri principi attivi, e per la disinfestazione degli animali domestici. Il

suo uso è aumentato in corrispondenza della messa al bando del DDT. Si stima che la produzione mondiale sia stata di 1,3 milioni di tonnellate. Rispetto al DDT, il toxafene è meno stabile nell'ambiente e tende meno ad accumulare negli organismi. Il toxafene può essere molto persistente nel suolo in condizioni anaerobiche: in uno studio, circa il 45% del toxafene è stato ritrovato a distanza di 15 anni dall'applicazione. Il toxafene è essenzialmente non tossico per le piante. È molto tossico per i pesci mentre è relativamente poco tossico per gli uccelli, le api e i mammiferi.

### Iniziative regionali e globali

La riduzione delle emissioni di POPs ha assunto un ruolo prioritario nelle strategie internazionali per la protezione dell'ambiente e della salute. Nell'ambito della regione UN-ECE (Nazioni Unite-Commissione Economica per l'Europa), che comprende Europa, Canada e Stati Uniti, il Protocollo di Aarhus sui POPs<sup>20</sup> della Convenzione di Ginevra sull'Inquinamento Transfrontaliero a

Lunga Distanza, si pone l'obiettivo di controllare, ridurre ed eliminare le emissioni di POPs in atmosfera. Il Protocollo identifica 16 sostanze come POPs, comprendenti 11 pesticidi, 2 prodotti industriali e 3 sottoprodotti indesiderati (tabella 4). L'approccio seguito consiste nella messa al bando della produzione e dell'utilizzo oppure nella restrizione all'uso di pesticidi clorurati e prodotti industriali e nella riduzione delle emissioni in atmosfera dei sottoprodotti non intenzionali, policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF), idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed esaclorobenzene (HCB), applicando le migliori tecniche disponibili (BAT, Best Available Techniques) alle sorgenti di emissione. Il Protocollo prevede inoltre i riferimenti per le procedure di inclusione di altre sostanze nell'elenco dei POPs, attività svolta da un "Expert Group on POPs". Altri punti di rilievo riguardano lo stimolo allo scambio di informazioni e tecnologie, l'informazione del pubblico, la ricerca, il monitoraggio, lo sviluppo delle conoscenze sul rischio presentato dai POPs e lo sviluppo di prodotti

	Anno inizio utilizzo commerciale	Stima delle quantità prodotte (tonnellate)
<b>Aldrin<sup>1</sup></b>	1948	240.000
<b>Clordano<sup>1</sup></b>	1944	70.000
Clordecone <sup>1</sup>	1958	1.600.000 <sup>a</sup>
<b>DDT<sup>1</sup></b>	1939	2.600.000
<b>Dieldrin<sup>1</sup></b>	1948	240.000
<b>Endrin<sup>1</sup></b>	1951	3.000
<b>Eptacloro<sup>1</sup></b>	1948	900
Esabromobifenile <sup>2</sup>	1970	6.000 <sup>a</sup>
<b>HCB (Esaclorobenzene)<sup>1,2,3</sup></b>	1945	-
HCH <sup>1</sup> (Esaclorocicloesano)	1942	1.270.000 <sup>b</sup>
<b>Mirex<sup>1</sup></b>	1954	-
<b>PCB<sup>2,3</sup> (Policlorobifenili)</b>	1929	1.700.000
<b>Toxafene<sup>1</sup></b>	1945	1.330.000
IPA <sup>3,4</sup> (Idrocarburi policiclici aromatici)	-	-
<b>PCDD<sup>3</sup> (Policlorodibenzo-p-diossine)</b>	-	-
<b>PCDF<sup>3</sup> (Policlorodibenzofurani)</b>	-	-

1. Pesticidi - 2. Prodotti industriali - 3. Sottoprodotti indesiderati  
 4. Benzo(a)pirene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene ed indeno(1,2,3-c,d)pirene  
 a. Dati relativi agli USA - b. Compresa 720.000 t di lindano ( $\gamma$ -HCH)

**Tabella 4**

Sostanze prioritarie indicate nel Protocollo UNECE e nella Convenzione UNEP sui POPs (in grassetto i 12 POPs della Convenzione UNEP)

sostitutivi. Il Protocollo, firmato da 35 Nazioni e dalla Comunità Europea, è entrato in vigore ad ottobre 2003, dopo il deposito del sedicesimo strumento di ratifica.

A livello mondiale, la Convenzione sui POPs<sup>21</sup> del Programma Ambientale delle Nazioni Unite (UNEP), sottoscritta a Stoccolma nel maggio 2001, mira a fornire uno strumento internazionale legalmente vincolante per la riduzione e l'eliminazione dei rilasci in tutti i comparti ambientali (atmosfera, acqua, suolo, residui e prodotti) di 12 POPs noti come "la sporca dozzina" e indicati in grassetto in tabella 4. Nei suoi 30 Articoli e 6 Allegati la Convenzione definisce misure di controllo sulla produzione, l'importazione, l'esportazione, lo smaltimento e l'utilizzo dei POPs. Individua alcuni settori prioritari e richiede la promozione e l'applicazione delle BAT e delle BEP (Best Environmental Practices) per prevenire e minimizzare le emissioni di POPs. Istituisce un comitato per la valutazione delle sostanze candidate per essere aggiunte all'elenco dei POPs e stabilisce un meccanismo finanziario e tecnico per l'aiuto ai Paesi in via di sviluppo e con economia in transizione.

Altre misure richieste dalla Convenzione riguardano il *reporting*, la ricerca, il monitoraggio e l'informazione al pubblico. La Convenzione è entrata in vigore il 17 maggio 2004, avendo raggiunto a quella data il numero di 50 ratifiche come previsto dalla Convenzione stessa.

La riduzione e l'eliminazione delle emissioni di diossine, furani e PCB rappresenta un punto prioritario nelle strategie ambientali comunitarie a breve, medio e lungo periodo<sup>22</sup>. Nell'ambito della Strategia Europea Ambiente e Salute<sup>23</sup> (programma "SCALE") è operativo un gruppo di lavoro sul monitoraggio integrato di diossine e PCB.

Altri programmi e iniziative internazionali che rivolgono il loro interesse al problema dei POPs, anche nel contesto più ampio della gestione delle sostanze tossiche, sono rappresentate dalla Convenzione OSPAR (Oslo-Paris Convention for the Protection of the

Marine Environment of the North-East Atlantic), dalla Convenzione BARCOM (Barcelona Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution), dalla Convenzione HELCOM (Helsinki Convention for the Protection of the Baltic) e dal programma AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Le procedure e le responsabilità per l'importazione ed esportazione di sostanze tossiche (tra cui sono incluse sette POPs) sono definite dalla Convenzione di Rotterdam (PIC, Prior Informed Consent), mentre la Convenzione di Basilea per il controllo dei movimenti transfrontalieri dei rifiuti pericolosi include quelli contenenti diossine e PCB. Nell'area NAFTA (North American Free Trade Area), sono stati stabiliti piani regionali per l'eliminazione e la riduzione dell'esposizione dell'uomo e dell'ambiente a DDT, clordano e PCB e sono in sviluppo le estensioni a diossine, furani e HCB.

### Alternative ai POPs

A partire dagli anni 70, tutti i pesticidi clorurati classificati come POPs e i PCB sono stati messi al bando o soggetti a severe restrizioni, in particolare nei paesi industrializzati. Tuttavia, alcune di queste sostanze sono ancora in uso in alcune aree geografiche dove sono considerate essenziali, ad esempio per motivi di salute pubblica, oppure perché più economiche, facili da produrre e facili da applicare rispetto alle moderne alternative.

L'adozione di alternative ai POPs o di tecnologie alternative si scontra spesso con diverse barriere che richiedono risorse umane, tecniche e finanziarie per la loro rimozione. Alcune delle alternative sono semplicemente più costose rispetto ad alcuni pesticidi classificati come POPs. Altre sono più tossiche in senso acuto e pertanto più pericolose per gli applicatori, richiedendo quindi ulteriori risorse per il loro utilizzo, come ad esempio un *training* particolare o l'uso di indumenti protettivi.

A questo si aggiunge l'abitudine, che favorisce l'uso di prodotti già adoperati in passato, e la percezione di un beneficio economico immediato nell'utilizzo di un pesticida con caratteristiche di POP, in quanto una sola applicazione dura molto più a lungo rispetto ad una possibile alternativa.

### I POPs non prodotti intenzionalmente

Un particolare gruppo di POPs (U-POPs, Unintentional POPs) non sono prodotti intenzionalmente, ma si formano come sottoprodotti indesiderati durante numerose attività antropiche. I più importanti U-POPs sono diossine e furani, mai prodotte intenzionalmente. Anche altri POPs (HCB e PCB secondo la Convenzione di Stoccolma e HCB e IPA secondo il Protocollo UNECE) sono considerati POPs non intenzionali in quanto si formano come sottoprodotti non desiderati durante i processi di combustione e alcuni processi produttivi, spesso gli stessi che portano a formazione e rilascio di diossine e furani. In tabella 5 è riportata l'importanza relativa dei diversi settori responsabili delle emissioni in atmosfera di diossine e furani a livello globale. Le stime delle emissioni in atmosfera di PCB, HCB e IPA e le stime delle emissioni di tutti gli U-POPs nelle acque, nel suolo, nei residui e nei prodotti sono più carenti. In assenza di azioni di con-

trollo, è ragionevole prevedere un aumento delle emissioni di U-POPs a livello globale in relazione alla crescita demografica e allo sviluppo economico, molto rapido nei paesi in via di sviluppo. Molti dei settori prioritari indicati nella Convenzione di Stoccolma come l'incenerimento di rifiuti, l'industria della carta, l'industria metallurgica e le combustioni non controllate, possono infatti avere una rapida crescita proprio nei paesi in via di sviluppo.

La Convenzione UNEP e il Protocollo UNECE si pongono l'obiettivo di ridurre le emissioni di queste sostanze dalle sorgenti antropiche. A causa della peculiarità della loro formazione, la riduzione delle emissioni nell'ambiente degli U-POPs non può essere ottenuta con la proibizione della produzione e uso, come viene fatto per altri POPs, ma può essere ottenuta solo mediante il controllo dei processi produttivi che portano alla loro formazione. Il Protocollo UNECE precisa che "Ciascuna Parte riduce le proprie emissioni annue totali... prendendo provvedimenti efficaci adatti alla sua particolare situazione". La Convenzione di Stoccolma richiede che "Le Parti ... adottano le seguenti misure per ridurre i rilasci totali derivanti dalle sorgenti antropiche ... con l'obiettivo della loro continua minimizzazione e, dove fattibile, la loro eliminazione". In genere non sono specificati limiti massimi per le emissioni poiché i dati dispo-

Attività produttiva	Flusso g I-TEQ/anno	%
Incenerimento dei rifiuti	7241	68,9
Industria del ferro e dell'acciaio	1083	10,3
Metalli non ferrosi	804	7,6
Piccoli impianti di combustione	354	3,4
Produzione da minerali inorganici	234	2,2
Impianti di combustione industriali	204	1,9
Trasporti stradali	67	0,6
Centrali elettriche	57	0,5
Altri processi	470	4,5
<b>Totale</b>	<b>10514</b>	<b>100</b>

**Tabella 5**  
Distribuzione delle sorgenti di emissione in atmosfera di PCDD/PCDF a livello globale

Fonte: Dioxin and furan inventories. National and regional emissions of PCDD/PCDF UNEP, 1999

nibili sono per il momento troppo lacunosi e non ancora definitivi. L'unica eccezione riguarda le emissioni dagli inceneritori di rifiuti, per le quali il Protocollo UNECE fissa valori limite per PCDD/PCDF, in I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Inoltre, le Parti hanno la possibilità di mettere in atto strategie diverse per ridurre le emissioni per ognuna delle sostanze elencate.

Il primo passo per la riduzione delle emissioni di POPs non intenzionali consiste nella individuazione e quantificazione delle fonti e dei processi che portano alla loro formazione. Gli inventari delle emissioni sono strumenti fondamentali per l'acquisizione di queste informazioni. Sebbene restino ancora numerose incertezze, dagli inventari nazionali e sovranazionali che man mano diventano disponibili<sup>24-29</sup>, appare evidente che la maggior parte delle emissioni in atmosfera di PCDD/PCDF sono riconducibili essenzialmente a due settori principali: combustioni (incenerimento di rifiuti, combustione per la produzione di energia termica ed elettrica, impianti operanti ad alte temperature, combustioni domestiche, combustioni non controllate ecc.) e processi di fusione e affinazione di metalli ferrosi e non ferrosi (sinterizzazione, produzione di acciaio con la tecnologia del forno elettrico, produzione di metalli non ferrosi da rottame ecc.). L'intervento prioritario su questi processi e l'applicazione di appropriate tecniche e tecnologie a queste fonti può contribuire sensibilmente alla riduzione delle emissioni di queste sostanze nell'ambiente. Nei termini del Protocollo UNECE e della Convenzione UNEP, viene data priorità allo sviluppo e all'adozione di materiali, prodotti e processi che permettano di prevenire la formazione e il rilascio di U-POPs e viene sottolineata la necessità dello sviluppo e dell'applicazione delle "migliori tecniche disponibili" (BAT, Best Available Techniques) alle sorgenti di emissione. Il concetto di BAT non include solo la tecnologia usata ma anche altri aspetti tecnici, quali la sua installazione, l'operatività, la manu-

tenzione e lo smantellamento finale dell'impianto oltre a fattori, quali la disponibilità e applicabilità pratica della tecnica, i costi e i benefici della misura e le considerazioni di precauzione e prevenzione.

### Attività ENEA per la riduzione delle emissioni di POPs non prodotti intenzionalmente

Nell'ambito dell'Accordo di Programma sottoscritto tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ed ENEA, era stata individuata la necessità di acquisire strumenti conoscitivi al fine di valutare la fattibilità di riduzione delle emissioni in atmosfera di POPs non prodotti intenzionalmente e derivanti da processi industriali, secondo quanto richiesto dal Protocollo UNECE e dalla Convenzione UNEP.

Le informazioni disponibili a livello internazionale individuano nell'industria metallurgica ferrosa e non ferrosa una fonte importante di emissione in atmosfera di PCDD/PCDF. In alcuni casi, l'emissione di PCDD/PCDF da questo settore rappresenta una importante frazione dell'intero inventario di emissione. I punti di maggiore criticità sembrano essere gli impianti di sinterizzazione, le acciaierie con forno ad arco elettrico e gli impianti di produzione di rame secondario.

L'Italia si colloca al secondo posto tra i produttori europei di acciaio e al decimo posto tra i produttori mondiali. In Italia, circa il 60% dell'acciaio viene prodotto con la tecnologia del forno ad arco elettrico. L'Italia è anche un importante paese produttore di metalli non ferrosi da fonti secondarie, ad esempio è il secondo produttore europeo di alluminio secondario e un importante produttore di piombo da materiali di recupero. Per queste attività produttive, le informazioni riportate in letteratura sulle emissioni di PCDD/PCDF sono carenti e talvolta contraddittorie. Inoltre, una delle principali attività sviluppata in Italia è rappresentata dalla produzione di leghe di rame (ottone e

bronzo) da materiali di recupero e per queste produzioni non esistono in letteratura fattori di emissione.

La scarsa conoscenza a livello nazionale aveva richiesto la realizzazione di una attività sperimentale per la quantificazione delle emissioni da impianti rappresentativi della realtà produttiva italiana e assunti come impianti di riferimento, con l'obiettivo di stimare fattori di emissione dall'industria metallurgica secondaria più aderenti alla realtà nazionale. Le attività, condotte in stretta collaborazione con l'Associazione Industriale Bresciana (AIB), hanno portato alla stima di fattori di emissione di PCDD, PCDF, PCB, HCB e IPA in atmosfera e nei residui (polveri di impianti di abbattimento fumi) dai settori delle acciaierie con forno elettrico ad arco, alluminio secondario, leghe di rame secondarie e piombo secondario. Il progetto<sup>30</sup> si poneva inoltre l'obiettivo di formulare ipotesi sui principali parametri responsabili della formazione di U-POPs mediante confronto tra le diverse situazioni operative degli impianti studiati e di valutare le possibili tecniche di riduzione delle emissioni di U-POPs dall'industria metallurgica secondaria.

### Considerazioni conclusive

Le concentrazioni ambientali degli inquinanti organici persistenti, a differenza di molti altri contaminanti, non diminuiscono rapidamente al cessare delle loro emissioni. Queste sostanze persistono nell'ambiente e non rispettano i confini internazionali, potendo migrare su lunghe distanze. Inoltre, una volta dispersi nell'ambiente, non subiscono un processo di diluizione ma nel lungo termine tendono ad accumularsi nei livelli trofici più elevati, e in particolare nell'uomo. Il primo forte impulso ad affrontare il problema dei POPs si ebbe nel 1962 con la pubblicazione del libro "Silent Spring"<sup>31</sup> in cui Rachel Carson, biologa del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti, esprimeva la sua preoccupazione per una primavera silenziosa, senza uccelli a causa dell'uso

indiscriminato dei pesticidi clorurati.

La completa eliminazione dei POPs è un problema complicato e difficile. Coinvolge non solo conoscenze scientifiche e tecnologiche, ma richiede un impegno politico ed economico e può essere affrontato e risolto solo in cooperazione. Gli strumenti per proteggere l'ambiente e la salute dai POPs sono oggi disponibili. La storia dei POPs, iniziata all'inizio del ventesimo secolo, potrebbe vedere la sua fine nel ventunesimo secolo.

### Bibliografia

1. JONES K.C., DE VOOGT P. (1999). *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science*. Environ. Poll. 100: 209 – 221.
2. TANABE S., IWATA H., TATSUKAWA R. (1994). *Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals*. Sci. Total Environ., 154: 163-177.
3. BARRIE L.A., GREGOR D., HARGRAVE B., LAKE R., MUIR D., SHEARER R., TRACEY B., BIDLEMAN T.F. (1992). *Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways*. Sci. Tot. Environ., 122: 1-74.
4. MUIR D.C.G., WAGEMANN R., HARGRAVE B.T., THOMAS D.J., PEAKALL D.B., NORSTROM R.J. (1992). *Arctic Ecosystem contamination*. Sci. Tot. Environ., 122: 75-134.
5. UNEP (1999): *Dioxin and furan inventories*. National and regional emissions of PCDD/PCDF. UNEP, Geneva, Switzerland.
6. ATSDR (2003): *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. ATSDR, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services ([www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)).
7. IARC (1997). *Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans*. Summary of Data Reported and Evaluation. IARC Monographs, Vol. 69. IARC Press, Lyon.
8. SAFE S. (1990). *Polychlorinated-biphenyls (PCBs), dibenzo-para-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related-compounds – Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs)*. Crit. Rev. Toxicol., 21: 51-88.
9. NATO/CCMS (1988): *International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF). Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds*. Report Number 176, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society, Brussels, Belgium.
10. VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L., BOSVELD B.T.C., BRUNSTRÖM B., COOK P., FEELEY M., GIESY J.P., HANBERG A., HASEGAWA R., KENNEDY S. W., KUBIAK T., LARSEN J.C., VAN LEEUWEN F.X.R., LIEM A.K.D., NOLT C., PETERSON R.E., POELLINGER L., SAFE S., SCHRENK D., TILLITT D., TYSKLIIND M., YOUNES M., WAERN F., ZACHAREWSKI T. (1998): *Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs*,

- PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. Environmental Health Perspective, 106: 775-792.
11. WANIA F., MACKAY D. (1993): *Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions*. *Ambio*, 22: 10-18.
  12. WHO (1998). *Executive summary. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI)*. WHO Consultation May 25-29 1998, Geneva, Switzerland. WHO European Centre for Environmental Health and International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
  13. EUROPEAN COMMISSION (2000). *Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food*. Scientific Committee on Food. SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8 Final.
  14. US EPA (1994). *Health Assessment Document for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds*. Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency. Review Draft. Washington, D.C..
  15. RITTER L., SOLOMON, K.R.R., FORGET J. (1995). *Persistent Organic Pollutants – An assessment report on: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans*. IPCS/IOMC.
  16. FIEDLER H., HUTZINGER O. (1992). *Sources and sinks of dioxins: Germany*. *Chemosphere*, 25: 1487-1491.
  17. FIEDLER H. (1998). *Thermal Formation of PCDD/PCDF - A Survey*. *Environ. Eng. Sci.* 15: 49-58.
  18. TRAINA M.E., URBANI E., RESCIA M, MANTOVANI A (2001): *L'insetticida lindano: identificazione dei rischi possibili per la riproduzione umana*. ISS, Rapporti ISTISAN 01/3.
  19. HALLSALL C.J., LEE R. G.M., COLEMAN P.J., BURNETT V., HARDING-JONES P., JONES K.C. (1995): *PCBs in UK urban air*. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2368 – 2376.
  20. UNECE (1998). *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. ECE/EB.AIR/60, United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe.
  21. UNEP (2001). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. United Nations Environment Programme.
  22. EC (2001). *Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale. Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati*. COM (2001) 593, Bruxelles.
  23. STRATEGIA EUROPEA AMBIENTE E SALUTE. Sito web: [www.environmentandhealth.org](http://www.environmentandhealth.org).
  24. LUA (1997). *Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe (The European dioxin inventory) – Final Report*. Materialien N° 43. Essex, Landesumweltamt NRW.
  25. USEPA (1998). *The inventory of sources of dioxin in the United States*. Report EPA/600/P-98/002Aa (External review draft). U.S. Environmental Protection Agency, Exposure Analysis and Risk Characterization Group, Washington, D.C..
  26. UNEP (1999). *Dioxin and furan inventories. National and regional emissions of PCDD/PCDF*. UNEP, Geneva, Switzerland.
  27. De Lauretis R. (1999): *Dioxin and furans Italian national and local emission inventory*. *Organohalogen compounds*, 41: 487 - 489.
  28. CEPA/FPAC (1999): *Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene Inventory of Releases*. Prepared by Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force on Dioxins and Furans for the Federal Provincial Advisory Committee for the Canadian Environmental Protection Act.
  29. EC (2000): *The European Dioxin Emission Inventory. Stage II* (3 volumi). European Commission, Directorate General for Environment (DG ENV).
  30. ENEA/AIB/MATT (2003). *Valutazione delle emissioni di inquinanti organici persistenti da parte dell'industria metallurgica secondaria*. Rapporto finale.
  31. Carson Rachel (1962). *Silent spring*. Boston, Houghton Mifflin.