



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

**ANALISI DELLE FONTI DI INQUINAMENTO: SOTTOPRODOTTI DELLA
DISINFEZIONE CON CLORO PRESSO LA SORGENTE LINA**

SOVRAMONTE - BL

Relatore: Prof. Valerio Di Marco

Laureanda: Maria Giovanna Gavin
1228765

Anno Accademico 2021/2022

INDICE	PAG.
1. INTRODUZIONE	4
2. NORMATIVA	5
3. COMPOSTI ORGANOALOGENATI	6
4. DATI DI MONITORAGGIO	7
5. GEOMORFOLOGIA	9
6. IPOTESI DELL'ORIGINE NATURALE DEL CLOROFORMIO	11
7. IPOTESI DELLA PRESENZA DI UNA FONTE DI INQUINAMENTO	11
8. IPOTESI DELL'INQUINAMENTO DA CLORAZIONE	12
8.1 Potabilizzazione delle acque	12
8.2 Verifica dell'ipotesi	13
9. APPROFONDIMENTI: TOSSICITA' DEI SOTTOPRODOTTI ALOGENATI OTTENUTI DALLA POTABILIZZAZIONE DELLE ACQUE	15
10. BIBLIOGRAFIA	17

1. INTRODUZIONE

In questo lavoro di tesi si è trattato il caso di un inquinamento da solventi organo alogenati a carico di una sorgente, denominata Lina, localizzata a valle dell'abitato di Sorriva del comune di Sovramonte (Belluno) e fino al 2008 utilizzata per alimentare la rete idrica della frazione Sassi situata più a valle nello stesso comune.

La sorgente è stata dismessa nel 2008 a causa del rinvenimento di concentrazioni di nitrati nell'acqua a valori superiori rispetto a quanto previsto dal DL 31/2001.

La sorgente è rimasta però all'interno della rete di monitoraggio per la definizione della qualità dei corpi idrici sotterranei come previsto dal D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Parte IV Titolo V, con due controlli annui.

In uno di questi controlli, in particolare a maggio 2019, si è riscontrata la presenza di cloroformio oltre il limite di quantificazione, e a maggio 2020 tale limite ha superato la concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per le acque sotterranee. Insieme al cloroformio sono stati rinvenuti anche bromodichlorometano e dibromoclorometano, appartenenti alla famiglia dei solventi organo alogenati.

In questo lavoro di tesi si riassumono i dati di monitoraggio e la strada che ha portato a identificare e risolvere le cause di tale inquinamento.

2. NORMATIVA

Vi sono delle normative europee e nazionali riguardanti le acque superficiali, sotterranee e suolo che considerano i composti organici volatili in generale e i solventi clorurati.

In particolare, queste sono la 2000/60/CE, la Direttiva Quadro europea in materia di Acque (DQA o WFD – *Water Framework Directive*) che in Italia è stata recepita con il D.Lgs. n. 152/2006 (testo unico ambientale) con successive modifiche ed integrazioni.

Per le acque sotterranee, è stata poi emanata la Direttiva 2006/118/CE, recepita con il D.Lgs. 30/2009 che fissa i Valori Soglia (VS) nazionali ai fini del buono stato chimico per gli inquinanti di interesse, fra cui anche i solventi clorurati. La tabella 1 riporta questi valori.

La sorgente Lina è considerata un'acqua sotterranea, e di conseguenza la contaminazione osservata è normata dalla parte quarta (suolo, bonifiche, rifiuti) del decreto legislativo 152/2006, testo unico ambientale. Le tabelle di interesse nella norma sono la 1 riferita al suolo, e la 4 riferita alle acque sotterranee (allegato quinto tabella 2).

L'articolo 244 fa riferimento alle pubbliche amministrazioni (ARPAV) per il campionamento e per il monitoraggio delle acque sotterranee, e individua dei siti dove si accerta che i livelli di contaminazione sono superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC).

Per quanto riguarda le acque potabili, Il D. Lgs 31/2001 (Allegato 1 parte B) prevede per alcuni solventi clorurati nelle acque destinate al consumo umano i valori limite (VL) presentati in tabella 2.

Tabella 1. VS per i solventi clorurati (D.L.vo 30/2009).

Alifatici Clorurati	VS ($\mu\text{g/L}$)
Triclorometano (Cloroformio)	0.15
Cloruro di Vinile	0.5
1,2 Dicloroetano	3
Tricloroetilene (Trielina)	1.5
Tetracloroetilene (Percloroetilene)	1.1
Esaclorobutadiene	0.15
Sommatoria organoalogenati	10
Alifatici Clorurati Non Cancerogeni	
1,2 Dicloroetilene	60
Alifatici Alogenati Cancerogeni	
Dibromoclorometano	0.13
Bromodiclorometano	0.17

Tabella 2. VL per i solventi clorurati (D. Lgs 31/2001).

Alifatici clorurati	VL ($\mu\text{g/L}$)
1,2 Dicloroetano	3.0
Somma di Tricloroetilene e	
Tetracloroetilene	10
Triometani – Totale	30
Cloruro di vinile	0.5

Nelle acque potabili la potabilizzazione è necessaria e previene una serie di rischi associati alla contaminazione batterica. Per questo motivo, sono ammessi i sottoprodotti dovuti all'ossidazione dell'ipoclorito di sodio, di cui al D. Lgs 31/ 2001.

Al contrario, per le acque sotterranee non è prevista la clorazione, e infatti i VS di tabella 1 sono inferiori ai VL di tabella 2. Se nelle acque sotterranee si superano i valori di VS, allora ne consegue che deve essere avvenuta una contaminazione.

3. COMPOSTI ORGANOALOGENATI

I composti organoalogenati sono molecole nelle quali è presente un legame covalente tra un atomo (o più) di carbonio e uno o più atomi di alogeno. I solventi clorurati rappresentano un sottogruppo dei composti organoalogenati, nei quali un atomo o più atomi degli alogeni sono costituiti da cloro.

I composti organoalogenati sono suddivisi in due categorie di sostanze: gli alometani e gli idrocarburi alogenati di sintesi volatili.

La presenza nelle matrici ambientali di idrocarburi alogenati di sintesi (principalmente diclorometano, tetracloruro di carbonio, tricloroetilene (TCE), tetracloroetilene (PCE), 1,2-dicloropropano, 1,1,1-tricloroetano) è di solito strettamente correlata ad inquinamento da attività antropiche (industriali/commerciali o artigianali).

Per quanto riguarda altri alometani, come cloroformio, bromoformio, ecc., la contaminazione è dovuta ai processi di clorazione delle acque, anche se essi (e soprattutto il cloroformio) sono anche prodotti da attività di raffinerie di petrolio e gas, fonderie di metalli ferrosi, produzione di metalli grezzi non ferrosi, fusione e lega di metalli non ferrosi, produzione di *clinker* e calce viva, fabbricazione del vetro, fusione di sostanze minerali, produzione di base di prodotti fitosanitari e biocidi, produzioni farmaceutiche di base, produzione di esplosivi, incenerimento di rifiuti urbani, eliminazione di rifiuti pericolosi, discariche, produzione di pasta per carta e cartoni, pretrattamento/tintura di fibre tessili, e fabbricazione del carbonio.

In generale si tratta di sostanze persistenti, tossiche, ed in alcuni casi cancerogene e mutagene. Sono inoltre sostanze aventi scarsa solubilità in acqua. La loro viscosità cinematica e densità sono rispettivamente più bassa e più alta di quella dell'acqua. Pertanto, se presenti nel sottosuolo, esse migrano con un meccanismo molto particolare che prevede un rapido movimento di discesa nel mezzo insaturo e saturo, e tendono poi ad accumularsi. Per le sostanze aventi una densità leggermente superiore rispetto a quella dell'acqua, quindi più solubili, tale fenomeno è molto lento, e per questo motivo possono migrare secondo la direzione di deflusso della falda raggiungendo superfici molto ampie. Al contrario, nelle acque superficiali la presenza dei solventi alogenati tende ad essere più ridotta per l'elevata volatilità di alcuni di questi composti.

Nell'ambiente i solventi clorurati subiscono dei processi di trasformazione e degradazione, soprattutto ad opera di agenti biologici, che possono ridurre la persistenza ma anche originare sottoprodotti ancora più pericolosi di quelli di partenza. (*Arpav-Studio sulla contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotterranee*).

4. DATI DI MONITORAGGIO

Il monitoraggio dell'Arpav prevede due campioni all'anno, in inverno e all'inizio dell'estate (solitamente gennaio e maggio), cioè in condizioni idrologiche diverse. Il campionamento viene effettuato nella fontana alimentata dalla sorgente. Nel 2021 sulla sorgente Lina è stato condotto anche un campionamento a novembre, mentre nel 2022 il campionamento di gennaio è stato rimandato a marzo.

Il valore limite di quantificazione (LOQ) della strumentazione e metodica usata dai laboratori ARPAV per il cloroformio è di 0.05 µg/L. Tale valore tende comunque a diminuire nel tempo grazie agli avanzamenti tecnologici che rendono disponibili metodi analitici sempre migliori.

Come si è detto, per quanto riguarda il cloroformio il primo dato anomalo (cioè maggiore del LOQ) relativo alla sorgente Lina è quello di maggio 2019, in cui si registra una concentrazione di 0.07 µg/L (Figura 1 e Tabella 3). Il valore di concentrazione aumenta poi nel tempo. Si registra un primo picco a maggio 2020 (0.27 µg/L), probabilmente causato da un accumulo a sua volta dovuto alla scarsità di pioggia in quel periodo. Successivamente la concentrazione aumenta ulteriormente, arrivando a 0.39 µg/L nel maggio 2021, e raggiungendo la concentrazione massima di 1.00 µg/L nel marzo 2022.

Altri composti del cloro e del bromo sono a loro volta indagati a partire dal 2019, cioè il dibromoclorometano e il diclorobromometano. Le loro concentrazioni sono sempre state nettamente inferiori a quelle del cloroformio, ma mostrano lo stesso andamento di

concentrazione nel tempo (Figura 1). Il diclorobrometano ha comunque sempre concentrazioni maggiori del dibromoclorometano.

Il superamento del CSC del cloroformio (0.15 µg/L) costringe ARPAV a segnalare l'evento alla Provincia di Belluno (ente che ha la competenza sui casi di inquinamento), seguendo il Dgl. 244 del 152/2006. La provincia ha attivato il procedimento previsto in questi casi, convocando un tavolo tecnico con il Comune di Sovramonte, ARPAV, AULSS, il Consiglio di Bacino delle Dolomiti Bellunesi, la Regione Veneto, e l'ente del servizio idrico integrato che gestisce la rete acquedottistica. Con la prima riunione e sopralluogo si è illustrata la situazione e si sono formulate varie ipotesi.

Un primo provvedimento a novembre 2021 è stato quello di tenere chiusi i rubinetti della captazione dalla sorgente in modo che non arrivasse acqua alla fontana della sorgente Lina. Questa chiusura e la scarsità di precipitazioni hanno probabilmente originato il rallentamento del deflusso e il ristagno di alcune componenti acquose nell'acquifero, con conseguente aumento delle concentrazioni rivelate. Consapevoli di questo, per il campionamento di marzo 2022 si è provveduto a far riaprire i rubinetti quattro giorni prima del campionamento, ma questo "spurgo" non ha prodotto alcuna diminuzione di concentrazione degli inquinanti.

Tabella 3. Dati di monitoraggio della sorgente Lina a partire da maggio 2019.

data	organoal. totali (µg/L)	cloroformio (µg/L)	dibromoclorometano (µg/L)	diclorobromometano (µg/L)
15/05/2019	0.07	0.07	0.025	0.025
28/01/2020	0.12	0.12	0.025	0.025
05/05/2020	0.33	0.27	0.025	0.06
19/01/2021	0.16	0.16	0.025	0.025
10/05/2021	0.47	0.39	0.025	0.08
16/11/2021	0.6	0.5	0.025	0.1
15/03/2022	1.2	1	0.05	0.17
11/05/2022	0.13	0.13	0.025	0.025
08/09/2022		0.07		

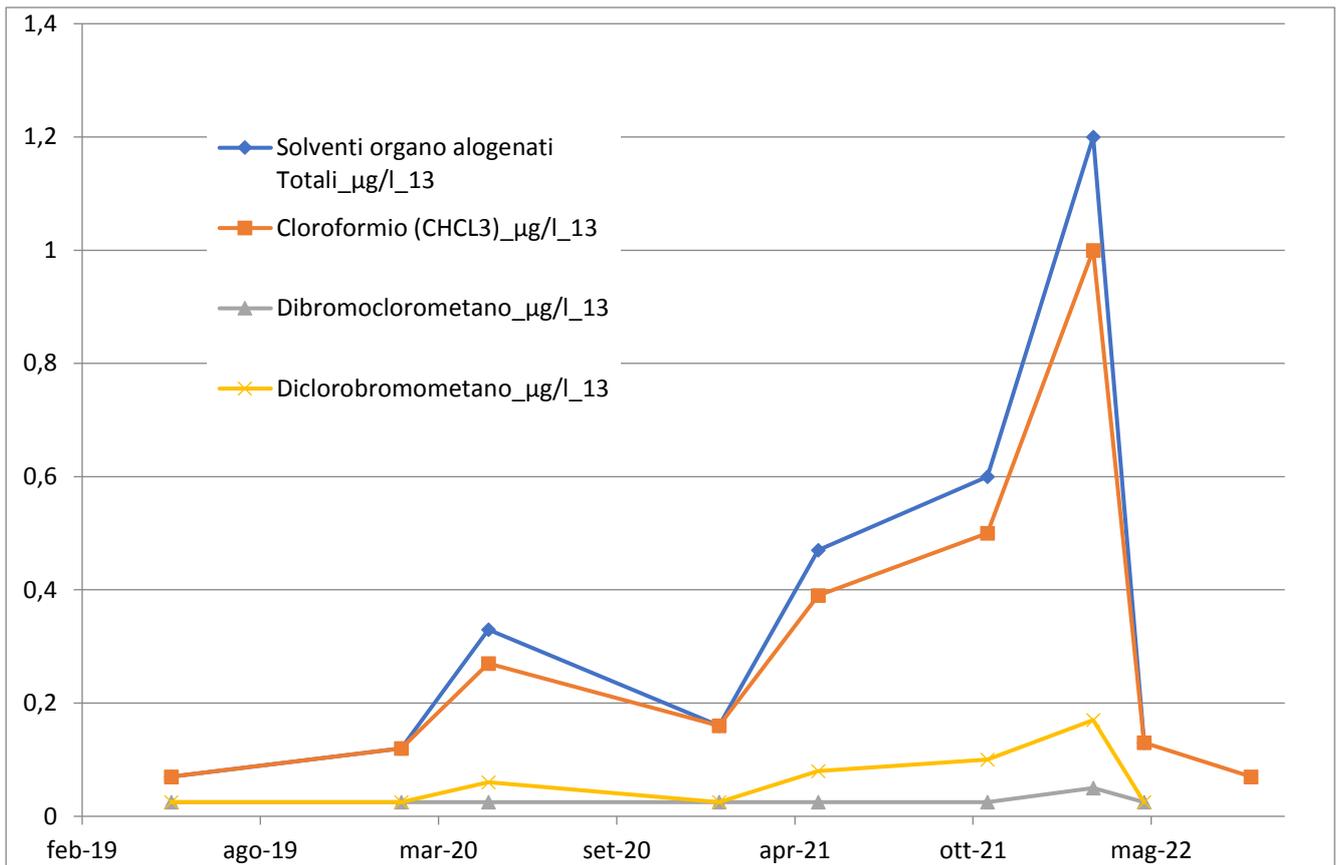


Figura 1. dati di monitoraggio della sorgente Lina a partire da maggio 2019

5. GEOMORFOLOGIA

Il comune di Sovramonte si trova in un territorio originatosi dall'azione del torrente Cismon, questo torrente durante lo scioglimento dei ghiacciai ha creato un deposito fluvio-glaciale (figura 2) formando un cono di deiezione (il fiume si apre a ventaglio depositando il materiale). Successivamente ha eroso il materiale precedentemente depositato e ha inciso la valle dove scorre attualmente. Questa incisione ha suddiviso il conoide in due blocchi ora denominati altipiano di Lamon ad ovest e altipiano di Sorriba ad est.

La sorgente Lina si trova ad alcune decine di metri sotto il lato occidentale dell'altipiano (Figura 3).

La sorgente, localizzata nell'abitato di Sorriba, è formata da una fontana con lavatoio (Figura 4); accanto vi è una piccola infrastruttura contenente i vari tubi della sorgente e il bypass dell'acquedotto. Il tubo che porta l'acqua della sorgente esce dal muro e non vi è la possibilità di investigare il percorso dell'acqua nel terreno retrostante.



Figura 2. Sedimentazione fluvio glaciale del torrente Cison

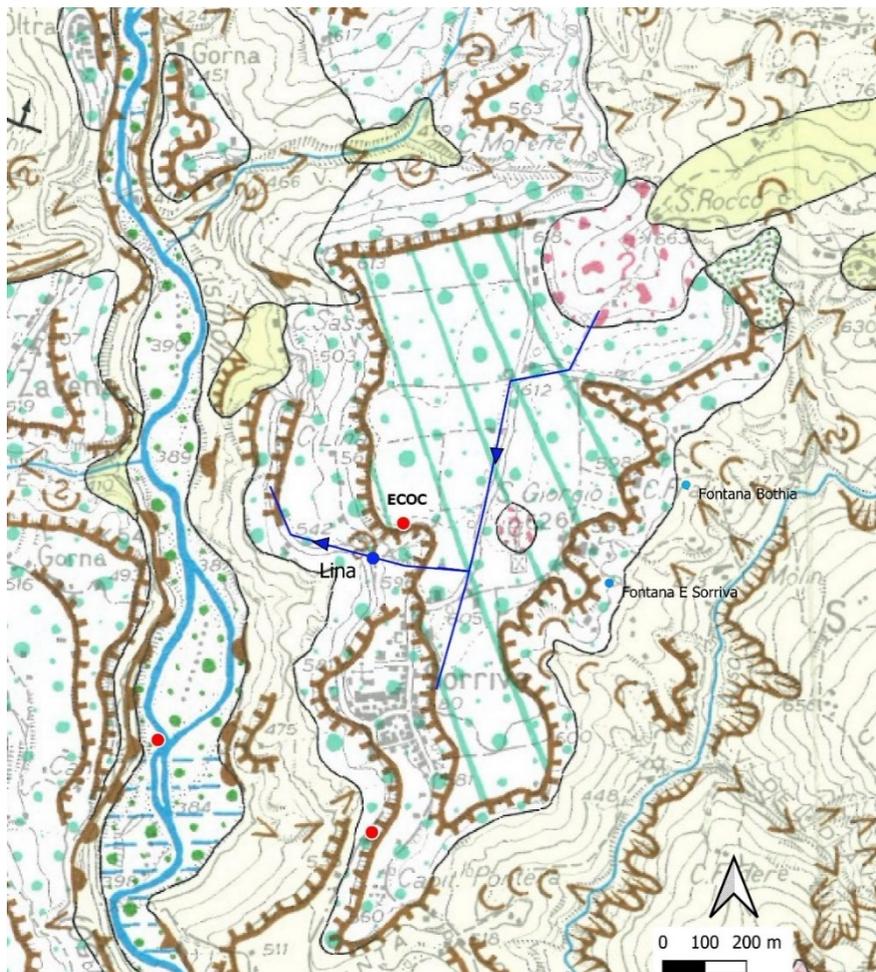


Figura 3. Posizione sorgente Lina, rete acquedottistica principale (linea blu), ecocentro (ECOC) su carta geomorfologica da Tessari 1973



Figura 4. Sorgente Lina: fontana con lavatoio

6. IPOTESI DELL'ORIGINE NATURALE DEL CLOROFORMIO

Come anticipato in precedenza, il cloroformio è considerato come un contaminante antropogenico, ma si deve notare che la sua presenza è stata riscontrata durante numerosi monitoraggi ambientali e in molte matrici, comprese le acque marine, i suoli e i laghi anche in zone non interessate ad attività di tipo antropogenico. Pertanto, la letteratura riporta numerosi studi approfonditi per valutare una possibile origine naturale di questo composto clorurato, potenzialmente legata a processi biogeochimici. Mediante la spettrometria di massa accoppiata alla gas-cromatografia, e con la misura del rapporto isotopico, si è potuto confermare l'origine naturale del cloroformio (Goldstein and Shaw, 2003).

Si è evidenziato che enzimi come aloperossidasi e alogenasi prodotti da funghi, piante e batteri potrebbero giocare un importante ruolo nella biosintesi di composti organoalogenati nel suolo (Hoekstra et al., 1998a). In effetti, la formazione di cloroformio mediante meccanismi naturali è stata confermata in suoli forestali e torbiere (*Demonstrating a natural origin of chloroform in groundwater using stable carbon isotopes*. Environmental Science and Technology, 2012, 46, 6096–6101).

Si è quindi pensato che anche il cloroformio rinvenuto nella sorgente Lina potesse essere di origine naturale. Tuttavia, sulla base della letteratura, è più probabile che tale composto, se presente nelle acque sotterranee, possa essere di origine antropogenica. Infatti, le caratteristiche chemio-dinamiche di tale molecola e degli altri alogeno-derivati favoriscono una penetrazione in profondità negli acquiferi. Il dato sperimentale più evidente a sfavore dell'ipotesi dell'origine naturale è rappresentato dal fatto che la concentrazione di cloroformio prima di maggio 2019 era inferiore al LOQ e successivamente è cambiata

rapidamente nel tempo (Figura 1). Se il cloroformio fosse di origine naturale, la sua concentrazione dovrebbe invece essere pressappoco costante nel tempo. Si è dunque ritenuto di dover scartare questa ipotesi.

7. IPOTESI DELLA PRESENZA DI UNA FONTE DI INQUINAMENTO

Avendo ragionevolmente escluso l'ipotesi dell'origine naturale del cloroformio, si è analizzato il territorio a quote superiori alla sorgente Lina per evidenziare se vi fossero possibili fonti di pressioni che potessero inquinare la sorgente. Come unica possibile fonte, si è riscontrata la presenza di un ecocentro (ECOCEC in figura 3). Sono quindi state condotte ulteriori analisi chimiche per ricercare la presenza di possibili prodotti di lisciviazione derivanti dall'ecocentro. In particolare, si sono ricercati idrocarburi, solfati, nitriti, nitrati, pesticidi e metalli pesanti.

I risultati dell'analisi hanno tuttavia mostrato che questi parametri si trovavano tutti al di sotto dei loro LOQ o comunque delle loro CSC. È quindi altamente probabile che non vi sia alcuna correlazione tra l'inquinamento della sorgente e l'attività dell'ecocentro.

8. IPOTESI DELL'INQUINAMENTO DA CLORAZIONE

Un'altra possibile ipotesi che può spiegare la presenza di alocomposti nella sorgente Lina è che essi derivino da processi chimici innescati dalla clorazione delle acque allo scopo di renderle potabili.

8.1 Potabilizzazione delle acque

La potabilizzazione delle acque si realizza con dei prodotti che hanno l'obiettivo di eliminare le sostanze organiche naturalmente presenti nelle acque e a loro volta derivanti dalla decomposizione di organismi vegetali o animali. La reazione con tali sostanze genera dei sottoprodotti che sono influenzati dal tipo di disinfettante usato, dalla sua dose, e anche dal residuo della disinfezione.

La prima evidenza sperimentale che la potabilizzazione delle acque genera dei sottoprodotti è probabilmente quella ottenuta da Bellar (1971), il quale verificò la presenza di cloroformio nell'acqua potabile proveniente dagli impianti di depurazione dell'acqua del fiume Ohio; tale sostanza non era presente nell'acqua del fiume prima della sua potabilizzazione. In seguito al suo studio sono stati svolti numerosissimi altri studi con lo scopo di determinare quali sottoprodotti possono generarsi in seguito alle procedure di potabilizzazione. La tabella 4 riporta i disinfettanti normalmente usati (sia a base di cloro che non) e i loro possibili sottoprodotti. Questi includono le seguenti classi principali di composti.

1. Trialometani come cloroformio, dibromoclorometano, dibromodichlorometano e bromoformio. Si formano durante la disinfezione con disinfettanti clorurati, ma anche per reazione tra il propanone (sottoprodotto dell'ozono) e cloro. Quando è presente il bromo, è più probabile che si formino tribromometani.

2. Acidi aloacetici come gli acidi monocloroacetico, dicloroacetico, tricloroacetico e monobromoacetico.

3. Alogenuri di cianogeno come il cloruro di cianogeno e il bromuro di cianogeno.
4. Aloacetoni-trili come il dicloroacetoni-trile, il tricloroacetoni-trile e il bromocloroacetoni-trile.
5. Alopicrine come le cloropicrine e le bromopicrine.

Tabella 4. Sottoprodotti di disinfezione di vari disinfettanti

Disinfettante	Sottoprodotti di disinfezione Organoalogenici	Sottoprodotti di disinfezione inorganici	Sottoprodotti di disinfezione non-alogenici
<i>cloro (Cl₂)/ acido ipocloroso (HOCl)</i>	trialometani, acidi acetici alogenici, aloacetoni-trili, cloro idrato, cloropicrina, clorofenoli, N-clorammine, alofuranoni, bromoidrine	clorati (soprattutto per applicazione di ipoclorito)	aldeidi, acidi alcanici, benzene, acidi carbossilici
<i>Diossido di cloro (ClO₂)</i>		clorito, clorato	non noto
<i>clorammine (NH₃Cl etc.)</i>	aloacetoni-trili, ciano clorina, cloroammine organiche, clorammino acidi, cloroidrati, alochetoni,	nitrito, nitrato, clorato, idrazina	aldeidi, chetoni
<i>ozono (O₃)</i>	bromofornio, monobromina acido acetico, dibromina acido acetico, dibromina acetone, ciano bromina	clorato, iodato, bromato, perossido di idrogeno, acido ipobromoso, epossidi, ozonati	aldeidi, chetoni, chetoacidi, acidi carbossidilici

Vi sono numerosi fattori che influenzano la formazione dei sottoprodotti della disinfezione. Innanzitutto, è importante il tempo di reazione: tanto più è breve, maggiori sono le concentrazioni di trialometani e di acidi aloacetici (spesso i trialometani risultano avere concentrazioni maggiori nella rete di distribuzione più che presso gli impianti di depurazione). Anche la temperatura ha un effetto rilevante sui sottoprodotti: se è più elevata, le reazioni avvengono più velocemente, il disinfettante utilizzato è maggiore, e si forma una quantità maggiore di sottoprodotti. Il pH dell'acqua a sua volta può facilitare la formazione di certi sottoprodotti a discapito di altri; ad esempio, a pH più basici si formano maggiormente i trialometani, mentre gli acidi aloacetici tendono a formarsi a pH più acidi. Ovviamente, anche i costituenti dell'acqua, nonché la concentrazione e le proprietà della materia organica presente nell'acqua, possono influenzare le varie reazioni di degradazione.

8.2 Verifica dell'ipotesi

Poiché cloroformio, dibromoclorometano e dibromodichlorometano sono possibili prodotti di degradazione dell'ipoclorito, che è il disinfettante usato presso il serbatoio di San Rocco, si è ipotizzato che la loro presenza nella sorgente Lina possa essere dovuta ad una contaminazione derivante da perdite nella rete acquedottistica posta a nord della sorgente.

La tabella 4 riporta i valori trovati nell'acquedotto, il campionamento è stato fatto alla fontana Sassi. Sebbene la frequenza e le date di campionamento siano differenti tra l'acquedotto e la sorgente Lina (Tabella 3), si può osservare un'ottima correlazione temporale tra le concentrazioni trovate nella sorgente Lina e quelle nell'acqua della rete idrica.

Confrontando la figura 5 e figura 1 si nota che l'acquedotto e la sorgente seguono la stessa dinamica con un rapporto delle concentrazioni pressappoco pari a 10:1 nel mese di novembre 2021, e 2:1 nel mese di marzo 2022.

Tabella 5. Dati di monitoraggio condotto presso la fontana Sassi.

data	cloroformio (µg/L)	dibromoclorometano (µg/L)	organoal. totali (µg/L)	bromodichlorometano (µg/L)
16/11/2021	5.1	0.27	6.5	1.1
15/03/2022	1.9	0.66	3.6	1
11/05/2022	1.62	0.54	3	0.75

Il serbatoio San Rocco, posizionato a monte della sorgente Lina, è alimentato da varie sorgenti (Palù e Col Fariet), e prima del 2019 non veniva usato nessun tipo di disinfezione costante o permanente. Venivano fatte delle pulizie alle vasche e agli impianti, principalmente in seguito a eventi temporali che potevano aumentare la torbidità dell'acqua e quindi il trasporto di sostanza organica che quindi poteva contenere batteri patogeni.

In seguito ad alcuni casi di intossicazione in varie aree del Veneto, l'AULSS di Belluno ha imposto una disinfezione più costante. A partire da gennaio/febbraio 2019, quindi, i gestori della rete idrica di Belluno hanno deciso di disinfettare il serbatoio di San Rocco con ipoclorito di sodio. È stata scelta la disinfezione con ipoclorito, perché solo questa operazione è praticamente fattibile dato il poco spazio disponibile dentro l'infrastruttura del serbatoio.

Nella seconda metà di febbraio 2022, a seguito della formulazione dell'ipotesi che la sorgente Lina fosse contaminata da percolati provenienti dal serbatoio di San Rocco o dalla rete acquedottistica, sono stati avviati lavori di manutenzione aventi lo scopo di eliminare tutte le possibili perdite di acqua che potessero percolare verso la sorgente stessa. In seguito a tali lavori, si è osservato che il valore di cloroformio ottenuto a maggio 2022 (Figura 1) è risultato inferiore alla CSC, così come sono calati anche i livelli degli altri alometani.

Di conseguenza, la causa dell'inquinamento della sorgente Lina è stata riconosciuta essere la perdita di un tubo vicino all'ecocentro, a monte della sorgente Lina. Si prevede che da gennaio 2023 l'ARPAV riprenderà la normale programmazione dei campionamenti della sorgente Lina come prima del 2022, dunque solo a gennaio e a maggio.

9. APPROFONDIMENTI: TOSSICITÀ DEI SOTTOPRODOTTI ALOGENATI OTTENUTI DALLA POTABILIZZAZIONE DELLE ACQUE

La tossicità di un certo composto chimico è classificabile come tossicità acuta, tossicità subcronica oppure tossicità cronica. La prima è definita come “gli effetti avversi che sopraggiungono poco dopo la somministrazione di una dose unica o di dosi multiple distribuite su 24 ore”. Lo studio della tossicità acuta permette di calcolare una dose o una concentrazione che è letale per il 50% dei soggetti avvelenati (DL 50) che è “l’espressione statistica della dose unica o della concentrazione unica di sostanza supposta provocarne la morte”. Si possono anche definire la natura degli effetti tossici osservati stabilendo una relazione diretta tra la loro intensità e la dose o la concentrazione somministrata, prevedere informazioni sui rischi per l’uomo dopo somministrazione o esposizione ad una dose molto levata, e fornire delle indicazioni sul modo di condurre ulteriori studi tossicologici.

La tossicità subacuta (o subcronica) si verifica con effetti tossici dopo la somministrazione ripetuta, quotidiana o frequente, di una o più dosi della sostanza da esaminare. La durata non eccede i 90 giorni. Gli studi sulla tossicità subacuta forniscono informazioni sugli effetti tossici principali di una sostanza e sugli organi bersaglio interessati, sulla reversibilità o meno degli effetti (precisando se questi sono cumulativi o ritardati), e sulla scelta delle dosi che potrebbero essere utilizzate in studi a più lungo termine.

Infine, vi è la tossicità cronica che rappresenta l’osservazione di effetti tossici dopo somministrazione o applicazione ripetuta quotidiana o frequente di una o più dosi della sostanza da sottoporre a test durante un periodo di tempo lungo, superiore a 90 giorni. Negli studi sugli animali, questa durata può arrivare a 18 mesi per i roditori e a 12 o 24 mesi, e anche di più, per i non roditori. Gli studi devono permettere di rivelare gli effetti tossici che hanno bisogno di un lungo tempo di latenza o che sono cumulativi.

Le metodologie di studio sono quelle riconosciute a livello internazionale ed i riferimenti sono ricavati dagli studi di tossicità subacuta. Questi studi devono permettere di determinare il tipo e la natura degli effetti tossici, quale dose è priva di effetto tossico (designata come dose soglia), il tempo di comparsa degli effetti tossici (in funzione della dose o della concentrazione), e l’eventuale reversibilità degli effetti osservati.

Per quanto riguarda i composti alogenati ottenuti come sottoprodotti della potabilizzazione delle acque, sono stati effettuati numerosi studi epidemiologici nell’intento di evidenziare l’eventuale insorgenza di un eccesso di tumori in popolazioni esposte ad assunzione di acqua potabile disinfettata con cloro.

Questi studi hanno osservato che vi è un rapporto tra la qualità dell’acqua potabile e l’insorgere di cancro alla prostata, all’intestino ed all’ano. I sottoprodotti clorurati dell’acqua potabile causano il 9% di tutti i casi di cancro alla prostata ed il 15% di cancro anale (Morris, 1992). Anche se si considerano i fattori confondenti (quali l’abitudine al fumo, il luogo di residenza e l’attività) tali percentuali restano all’incirca costanti.

In Colorado (USA) negli anni ’90 fu realizzata una ricerca sulla popolazione riguardante il rapporto tra la disinfezione dell’acqua potabile con cloro o clorammine ed i casi di cancro alla prostata. Lo studio analizzava 327 persone con cancro alla prostata e 261 controlli. I risultati dello studio mostrarono l’esistenza di una relazione tra gli anni di esposizione all’acqua potabile clorurata e lo sviluppo di cancro alla prostata (*Disinfectants and Disinfection Byproducts, WHO, 2001*).

Mc Gehinn nel 1993 evidenziò che dopo una esposizione di trent’anni il rischio di cancro alla vescica era 1.8 volte maggiore rispetto a quando non c’era alcuna esposizione.

L'esistenza di un rapporto fra l'esposizione di lunga durata ai sottoprodotti della disinfezione ed il rischio di cancro alla prostata fu confermato da altri studi.

Si è osservato che il rischio aumenta con esposizione di lunga durata a concentrazioni di trihalometani superiori a 50 µg/L. Circa il 15% di tutti i casi di cancro alla prostata sono causati dall'esposizione ai sottoprodotti di disinfezione con cloro. (King, 1996).

Tuttavia, numerosi risultati sul rischio di cancro intestinale si sono rivelati contraddittori, studi ottenuti da differenti ricerche realizzate in Canada e negli Stati Uniti. Nel 1995 Marret e King (1995) con uno studio caso-controllo dimostrarono che le persone esposte a concentrazioni di 50 µg/L di trihalometani hanno un rischio 1.5 volte più elevato di sviluppare cancro intestinale rispetto alle persone non esposte. Tuttavia, vi è stato un altro studio nel 1998 che analizzava 685 pazienti con cancro intestinale e 2400 controlli, non sono emerse correlazioni tra un maggiore rischio di cancro intestinale e la concentrazione di trihalometani nell'acqua potabile. Ma le contraddittorie conclusioni ottenute possono essere state influenzate dalla diversa composizione dell'acqua (Mills, 1998).

I sottoprodotti del diossido di cloro sono clorito e clorato, queste sostanze hanno effetti sulla salute di persone più deboli e vulnerabili come i neonati. Nel 1982 Tuthill dimostrò, grazie ad uno studio, che le madri che utilizzavano acqua disinfettata con diossido di cloro partorivano bambini prematuri e con basso peso alla nascita.

A fine degli anni '90 in Norvegia fu condotto uno studio su 285631 nascite, che evidenziò una correlazione tra esposizione a sottoprodotti della disinfezione durante la gravidanza e disturbi alla nascita particolarmente del cuore, sistema respiratorio e tratto urinario, con un aumento del rischio in seguito a più alte esposizioni.

In Massachusetts (USA) nel 1990 uno studio su 56513 nascite dimostrò che l'esposizione a trihalometani nell'acqua potabile causa un peso ridotto alla nascita ed una lunghezza ridotta del corpo (sviluppo fetale ritardato). (Wright, 2003)

L'Organizzazione Mondiale della Sanità dichiara che, anche se i sottoprodotti della disinfezione hanno effetti negativi a lungo termine sulla salute dei consumatori, la disinfezione non può essere evitata, perché previene rischi molto peggiori dati da agenti patogeni potenzialmente presenti nell'acqua potabile.

Il processo di disinfezione non può essere quindi compromesso da valori parametrici restrittivi sui prodotti di disinfezione (Commissione Europea della U.E.)

L'eliminazione della disinfezione è auspicabile ma solo quando questa non comporta aumentati rischi di esposizione ad agenti patogeni.

(Giorgio Moretti, *Sottoprodotti della disinfezione con cloro: valutazione del rischio*)

11. Bibliografia

Direttiva Quadro europea in materia di Acque (DQA o WFD – *Water Framework Directive*)

Direttiva 2006/118/CE

D.Lgs. 30/2009

D. Lgs 152/2006

D. Lgs 31/2001

Arpa-Studio sulla contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotteranee

Goldstein and Shaw, 2003

Hoekstra et al., 1998a

Demonstrating a natural origin of chloroform in groundwater using stable carbon isotopes. Environmental Science and Technology, 2012, 46, 6096–6101

Bellar, 1971

Giorgio Moretti, *Sottoprodotti della disinfezione con cloro: valutazione del rischio*

Morris, 1992

Disinfectants and Disinfection Byproducts, WHO, 2001.

Mc Gehinn, 1993

King, 1996

Marret e King, 1995

Mills, 1998

Wright, 2003

Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro di tesi non esisterebbe nemmeno.

Ringrazio il mio tutor Lucio D'Alberto che mi ha aiutato a creare l'elaborato presso l'Arpav, e ringrazio il mio tutor universitario Valerio Di Marco, che ha saputo guidarmi alla stesura dell'elaborato.

Ringrazio di cuore i miei genitori, che mi hanno sempre sostenuto e li ringrazio per avermi permesso di portare a termine gli studi universitari.

Un ringraziamento speciale va alla mia collega Letizia Frison che ha saputo incoraggiarmi in questa carriera universitaria.

Infine, vorrei dedicare questo piccolo traguardo a me stessa, che nonostante le mille difficoltà sono riuscita a raggiungere quest'obiettivo.