

GLI INQUINANTI CHIMICI EMERGENTI NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO

C. Lasagna

Abstract: Con il termine di “inquinanti chimici emergenti” nelle acque si intendono quelle sostanze nei confronti delle quali è sorto in questi ultimi anni un forte interesse, causato talora dalla loro scoperta nelle acque appunto, ma anche dalla loro crescente diffusione dovuta a cambiamenti tecnologici non necessariamente correlati alla potabilizzazione. Nel corso del presente lavoro vengono prese in esame e descritte le principali classi di tali composti.

Abstract: The term “Emerging chemical pollutants” is commonly used to indicate many different substances, recently looked at with major attention because their presence has either just been discovered in water or been caused by technological modifications in the water treatment train. The main classes of compounds are taken into consideration and described in the following.

1 Introduzione

Nell’ambito della microbiologia delle acque il termine “patogeni emergenti” viene comunemente utilizzato per indicare alcune specie verso le quali in anni recenti è stata rivolta particolare attenzione in seguito al diffondersi di epidemie idrodifuse: i protozoi *Giardia lamblia* e *Cryptosporidium* ed il batterio *Legionella* sono tra gli esempi più noti, anche perché hanno causato la perdita di molte vite umane in alcuni tra i paesi più sviluppati e nei quali le tecnologie per il trattamento di idropotabilizzazione hanno raggiunto un livello davvero alto. In campo chimico il termine “emergente” acquista invece una sfumatura diversa: sebbene per tutte le sostanze chimiche “emergenti” sia sorto proprio negli ultimi anni un forte interesse, così come per i sopraccitati patogeni, il motivo per cui ciò è avvenuto è estremamente variabile. L’elenco comprende infatti inquinanti:

- ❖ di recente scoperta (ad. es.: gli interferenti endocrini);
- ❖ di recente diffusione in seguito a cambiamenti tecnologici non direttamente correlati alle acque (ad esempio il cambiamento della composizione della benzina per aumentarne il potere antidetonante ha spostato l’attenzione dal piombo al benzene e, in tempi più recenti, al metil *ter*-butil etere o MTBE);
- ❖ di crescente interesse in quanto specificamente correlati ai materiali in contatto con le acque destinate al consumo umano o durante il trattamento (ad esempio impurezze metalliche presenti in disinfettanti, coagulanti, etc.) o durante la distribuzione (ad esempio monomeri residui presenti nei polimeri utilizzati per fabbricare tubazioni);
- ❖ divenuti critici in seguito al cambiamento della normativa sulle acque (ad esempio arsenico, per il quale il valore limite è stato ridotto, con le leggi più recenti, ad 1/5 di quello imposto fino al 2003).

Di seguito si prendono in esame i diversi tipi di inquinanti.

2 Sottoprodotti della disinfezione (DBP)

2.1 Sottoprodotti di natura organica

Sembra difficile pensare ai sottoprodotti di disinfezione come ad inquinanti emergenti, se si pensa che la scoperta dei trialometani (THM) ad opera di Rook risale al 1974. Del resto anche la situazione

normativa dei THM appare ben definita in Europa e nei singoli Stati membri, così come negli Stati Uniti ed in molti altri Paesi del mondo. Diversa è invece la situazione per quanto riguarda altri DBP: gli acidi aloacetici, che negli Usa costituiscono da anni oggetto di attento monitoraggio e per i quali esiste una ben precisa normativa che ne fissa il valore di MCL a 60 µg/L, solo di recente hanno cominciato ad essere analizzati routinariamente in Europa, seppur in pochi sistemi acquedottistici, mentre ancora nessuno Stato membro ha emanato una specifica regolamentazione. Va ricordato che l'apporto dovuto agli acidi aloacetici è tutt'altro che trascurabile, contribuendo essi per il 30-50% circa rispetto ai trialometani totali.

La molteplicità di DBP che si formano, in particolar modo in seguito a disinfezione con cloro e derivati (ipocloriti, clorammine, isocianurati, etc.), comprende anche altre classi di composti, l'attenzione verso i quali sta notevolmente crescendo: aloaldeidi, alochetoni, alonitrili, ma soprattutto clorofenoli, che già sono stati normati in Finlandia e nei Paesi Bassi. Stentano invece ad essere quanto meno inseriti nelle normative nazionali quei parametri aspecifici quali AOX (Adsorbable Organic Halides), EOX (Extractable Organic Halides) etc. i quali, pur non essendo per definizione in grado di distinguere i singoli composti e di fornire quindi informazioni dettagliate dal punto di vista tossicologico, costituiscono comunque una prima fonte d'informazione sull'entità del fenomeno di neoformazione in una specifica acqua. Gli AOX risultano essere normati nei soli Paesi Bassi, dove del resto si è sviluppata ed ha maggiormente preso campo la tecnologia analitica per la loro determinazione.

2.2 Composti di natura inorganica

Tanto il biossido di cloro quanto cloro e suoi derivati sono in grado di dare origine a DBP di natura inorganica.

Lo ione clorito si può considerare un inquinante emergente, in quanto in alcuni Stati europei si applica da pochi anni una normativa specifica: questo parametro, per il quale l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha individuato nelle sue Linee Guida un valore di riferimento di 0,7 mg/L, mentre US EPA riporta un limite di 1,0 mg/L, non è contemplato dalla Direttiva Europea 98/83/CE, mentre lo è da alcune normative nazionali nel nostro continente. Particolarmente significativo è il caso dell'Italia: il D. Lgs. 31/01, recepimento di tale Direttiva, aveva fissato un Valore di Parametro di 800 µg/L fino al 25/12/2006, che sarebbe dovuto scendere a 200 µg/L dopo tale data. Le difficoltà di realizzazione di impianti adeguati per l'abbattimento del clorito o per il contenimento preventivo della sua formazione hanno di fatto portato ad alzare il limite definitivo a 700 µg/L poco prima che entrasse in vigore quello di 200 µg/L originariamente previsto.

Lo ione clorato si forma dall'ossidazione del clorito ad opera dell'ipoclorito residuo in reti in cui avviene la miscelazione dei due disinfettanti. Inoltre lo ione clorato può derivare dalla decomposizione dell'ipoclorito nei serbatoi di stoccaggio con un processo catalizzato sia dalla luce, sia dalla temperatura. A differenza del clorito, il clorato non è normato non solo dalla Direttiva Europea 98/83/CE, ma neppure da alcuno dei recepimenti nazionali. Al momento l'unico riferimento, pur non con valore di legge, è rappresentato dalle Linee Guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, che riportano un valore di 0,7 mg/L.

Lo ione bromato si forma in seguito ad ozonizzazione di acque contenenti bromuro. Se ne può limitare la formazione preossidando con biossido di cloro, introducendo però in questo modo il problema della formazione di clorito. Per lo ione bromato la Direttiva Europea 98/83/CE ha fissato un valore di parametro di 25 µg/L fino al 31/12/2008, che verrà poi abbassato a 10 µg/L dopo tale data.

Lo ione nitrito è praticamente l'unico sottoprodotto noto dovuto ai raggi UV. Il valore di parametro fissato per esso dalla Direttiva Europea 98/83/CE è di 0,1 mg/L, in uscita dagli impianti di trattamento e nei serbatoi, e di 0,5 mg/L in rete.

3 N-nitrosammine

Tra i composti appartenenti a questa classe quello di gran lunga più noto e più diffuso è la N-nitroso dimetilammina (NDMA), la cui presenza può avere molteplici cause: di origine industriale (industria aerospaziale; sintesi di pesticidi in cui interviene la dimetilammina - DMA) oppure naturale (formaggi, derivati della frutta, carni conservate, distillati di mele) o ancora legata a processi di combustione lenta (fumo di sigarette). NDMA è inoltre presente come sottoprodotto di disinfezione in acque trattate con clorammine e, seppur in misura minore, con cloro; la si ritrova anche in seguito a contatto con materiali usati in acquedottistica, nella sintesi dei quali interviene DMA (polimeri cationici, resine scambioioniche). Nonostante il crescente interesse per questo composto, non sono al momento state emanate legislazioni unitarie nazionali che lo regolamentino: va però ricordato che il solo Ontario (Canada) ha fissato una MAC di 9 ng/L, mentre la California ha stabilito non un limite di legge, bensì un *Notification Level* di 10 ng/L.

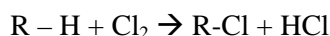
3 Sostanze derivanti da materiali da contatto

3.1 Residui di monomeri derivanti da cessione

Fenomeni di cessione dovuti al contatto dell'acqua coi materiali usati in acquedottistica comportano la presenza nell'acqua stessa di molecole semplici, solitamente monomeri utilizzati nella preparazione dei polimeri che costituiscono i suddetti materiali. Tipici esempi sono il cloruro di vinile, componente base del PVC, e l'epicloridrina, utilizzata per la sintesi di resine epossidiche. La Direttiva Europea 98/83/CE prende in considerazione i due monomeri, fissando per entrambi un valore di parametro (rispettivamente 0,50 e 0,10 µg/L). La determinazione quantitativa del monomero residuo in acqua può essere effettuata o mediante calcolo (All. I, parte B, nota I del D. Lgs. 31/2001: "*Il valore di parametro si riferisce alla concentrazione monomerica residua nell'acqua, calcolata secondo le specifiche di rilascio massimo del polimero corrispondente a contatto con l'acqua*"), oppure mediante test di cessione in condizioni statiche, secondo quanto previsto dalle metodiche ISS, e successiva determinazione gascromatografica.

3.2 Sostanze presenti come impurezze nei prodotti chimici utilizzati per la potabilizzazione

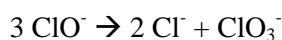
I prodotti chimici utilizzati per la potabilizzazione delle acque sono pur sempre reagenti e come tali possono contenere impurezze di varia natura ed origine. Ad esempio il cloro preparato col processo delle celle al mercurio può portare con sé impurezze di questo metallo; l'acido cloridrico ottenuto non per sintesi diretta, ma come sottoprodotto di sintesi organiche secondo la reazione:



può portare con sé impurezze dovute ad organoclorurati.

Ancora l'acido cloridrico può essere impuro per la presenza di fluoruri: in questo caso la conseguente presenza di acido fluoridrico comporta la possibilità di attacco nei confronti di eventuali parti in vetro, con danni in tal caso di tipo impiantistico.

Alcuni prodotti chimici possono invece presentare impurezze dovute alla loro decomposizione: l'esempio più tipico è rappresentato dall'ipoclorito, che dismuta per dare clorato e cloruro secondo la reazione:



Tale reazione è fortemente catalizzata dalla temperatura, come mostrano le figure 1 e 2:

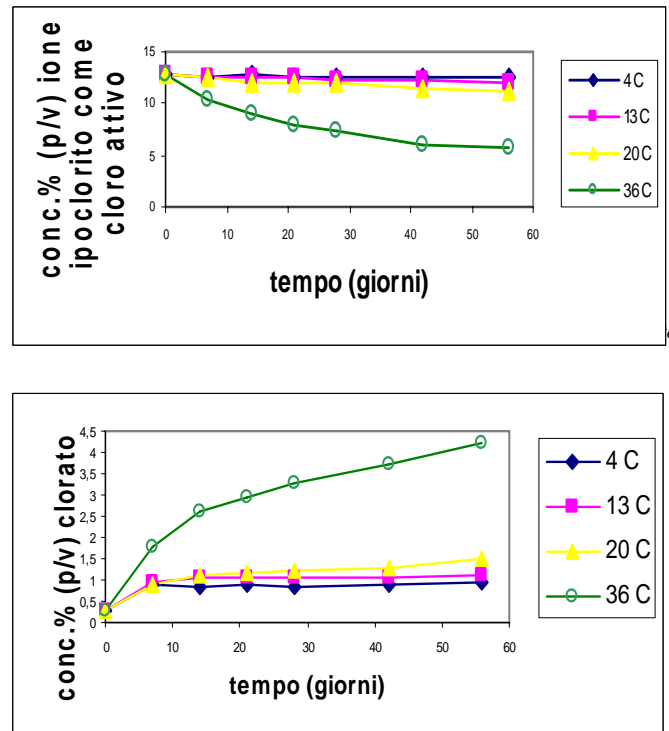


Fig. 2: Effetto della temperatura sulla formazione dello ione clorato

4 Inquinamento dovuto all'uso di antidetonanti nelle benzine

Storicamente questo tipo di inquinamento era legato al piombo, derivante da un suo composto organometallico, precisamente il piombo tetraetile, utilizzato a tale scopo fino agli anni '90. Abbandonato l'uso di tale sostanza in seguito all'apparizione sul mercato delle cosiddette benzine verdi, si è in realtà semplicemente cambiato l'agente inquinante, al punto che la normativa europea ne ha tenuto conto eleggendo proprio il benzene ad unico rappresentante della classe degli idrocarburi e stabilendo per esso un valore di parametro di $1,0 \mu\text{g/L}$. In tempi recenti anche il benzene è stato sostituito con altri composti, in genere ossigenati, dei quali il più utilizzato risulta essere il metil *ter*-butil etere (MTBE), soprattutto negli Stati Uniti. Anche se al momento esso non è normato da alcuna legislazione nazionale, lo è invece a livello di alcuni singoli stati federali Usa (es.: California, MCL = $13 \mu\text{g/L}$). Si tratta peraltro di un inquinante molto pericoloso, in quanto poco degradabile e scarsamente assorbito dal terreno, quindi in grado di incidere in modo molto negativo sulle falde acquifere.

5 Parametri critici in seguito a cambiamenti normativi

Come è noto la normativa di riferimento italiana è attualmente rappresentata dal D. Lgs. 31/01, recepimento della Direttiva Europea 98/83. Il suddetto decreto ha apportato alcuni cambiamenti fondamentali, introducendo nuovi parametri e/o variando per altri il valore limite. In particolare in tabella 1 vengono riassunti i principali casi in cui sono stati introdotti valori limite più restrittivi.

Tab. 1: Introduzione di valori limite più restrittivi (D. Lgs. 31/01)

Parametro	DPR 236/88 (CMA)	D. Lgs. 31/01 (VP)
Boro	1000 µg/L (valore guida)	1,0 mg/L
Arsenico	50 µg/L	10 µg/L
Nichel	50 µg/L	20 µg/L
Antimonio	10 µg/L	5,0 µg/L
Piombo	50 µg/L	25 → 10 µg/L
Tricloroetilene+tetracloroetilene	30 (?) µg/L	10 µg/L

L'abbassamento del limite di legge ha creato non pochi problemi ai gestori di molti acquedotti, costringendo di fatto le Regioni a chiedere deroghe per alcuni dei suddetti parametri, per poi addirittura domandare proroga delle suddette deroghe, non essendo state realizzate nei tempi previsti le modifiche o le integrazioni impiantistiche che avrebbero potuto consentire il rispetto dei valori di parametro fissati dal D. Lgs. 31/01. Particolarmente critiche si sono rivelate le situazioni di superamento legate alla presenza di nichel e di arsenico.

6 Interferenti endocrini

Solitamente indicati con l'acronimo inglese ED (Endocrine Disruptors), gli interferenti endocrini sono quelle sostanze (o miscele di sostanze) di origine esogena che si dimostrano in grado di alterare la funzionalità del sistema endocrino, con conseguenti possibili effetti negativi sulla salute di un organismo o anche sui suoi discendenti. Storicamente l'esempio più antico è quello del DES (diethylstilbestrol), che negli anni '50-'60 veniva prescritto alle donne gravide per prevenire l'aborto spontaneo. Gli effetti più gravi furono riscontrati sulla progenie, sotto forma di deformità di vario tipo e, nelle femmine, addirittura con l'insorgere di cancro vaginale al momento della pubertà.

Per riassumere, gli ED possono essere suddivisi nelle seguenti classi:

- ormoni naturali prodotti da una specie, ma in grado di avere macroeffetti su altre specie. Ad esempio, ormoni umani presenti nelle acque reflue possono avere effetti negativi sui pesci;
- sostanze chimiche di origine naturale, quali tossine algali, funghi, fitoestrogeni;
- farmaci sintetici ad elevata attività ormonale, quali contraccettivi e farmaci per la cura dei tumori;
- prodotti finiti e/o intermedi di origine sintetica, quali DDT, composti clorurati, additivi per materie plastiche, PCB, nonilfenolo.

Bibliografia

- Conio C., Lasagna C. (2000): "Le verifiche sulla qualità dei prodotti chimici per la potabilizzazione, in *"Il collaudo delle opere di ingegneria sanitaria ambientale - parte prima"*, Hyper Editore (Venezia)
- Koch B. et al (2003): "Occurrence of MTBE and VOCs in Drinking Water Sources in the United States", American Water Works Association Research Foundation
- Lasagna C. (2007): "Gli inquinanti chimici emergenti nelle acque destinate al consumo umano", Convegno AICA *"Ciclo integrale dell'acqua"*, Genova
- Mantovani A. (2006): "Gli interferenti endocrini e i loro meccanismi d'azione", Convegno *"Interferenti endocrini, farmaci e prodotti ad uso personale nelle acque destinate al consumo umano"*, Genova
- Mitch W.A., Sedlak D.L. (2001): "Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination", *Environ. Sci. Technol.*, 36: 588-595
- Ottaviani M. (2006): "Interferenti endocrini ed acque destinate al consumo umano", Convegno *"Interferenti endocrini, farmaci e prodotti ad uso personale nelle acque destinate al consumo umano"*, Genova
- Valentine R.L. et al. (2005): "Factors Affecting the Formation of NDMA in Water and Occurrence", American Water Works Association Research Foundation

Curriculum vitae dell'autrice

Claudia Lasagna: laureata in Chimica, è stata per oltre un decennio responsabile del Laboratorio Reflui dell'Azienda Mediterranea Gas e Acqua S.p.A. di Genova. Attualmente lavora per la Fondazione AMGA, occupandosi, tra l'altro, della redazione di testi a carattere scientifico. Collabora con UNICHIM all'interno della commissione "Acque destinate al consumo umano" e nella gestione dei circuiti interlaboratorio "Acque destinate al consumo umano" e "Acque di scarico".