

# Ambiente e salute a Gela: stato delle conoscenze e prospettive di studio

**Environment and health in Gela (Sicily): present knowledge and prospects for future studies** 





a cura di: Loredana Musmeci Fabrizio Bianchi Mario Carere Liliana Cori

Questo volume è stato realizzato con il finanziamento dell'Istituto superiore di sanità e dell'Istituto di fisiologia clinica del Consiglio nazionale delle ricerche, nell'ambito di due progetti: «Valutazioni di impatto su ambiente e salute e stima dei costi economici dell'inquinamento in siti di bonifica di interesse nazionale», coordinato dall'ISS su incarico del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare; «Assistenza tecnica alla Regione Siciliana, Ufficio speciale aree a rischio, per l'avvio dei piani di risanamento ambientale», coordinato dall'OMS-Centro ambiente e salute di Roma.

This report was funded by the Italian Institute of Health and by the Institute of Clinical Physiology of the National Research Council, in the framework of two projects: «Environment and health impact assessment and estimation of economic cost of pollution in Reclamation Sites of National Interest», coordinated by the Italian Institute of Health on behalf of the Italian Ministry for the Environment; «Technical Assistance to the Sicilian Region, Special office for risk areas, to develop plans for environmental remediation», coordinated by WHO Environment and Health Centre based in Rome.

Ringraziamenti. Si ringrazia Alessandro di Domenico, direttore del Dipartimento ambiente e connessa prevenzione primaria dell'Istituto superiore di sanità, per il contributo scientifico e culturale apportato alla trattazione dei temi del presente rapporto e per il sostegno fornito alla realizzazione delle attività di ricerca qui presentate.

Si ringraziano inoltre Tiziana Siciliano, Sonia Marrucci, Rosanna Panini (IFC-CNR) e Fabrizio Falleni (ISS) per la collaborazione organizzativa ed editoriale.

Acknowledgements. The scientific and cultural contribution of Dr. Alessandro di Domenico, Chief of the Dipartment of Environmental and related Primary Prevention, National Institute of Health is acknowledged as well as his support to the present investigations. We are also grateful to Tiziana Siciliano, Sonia Marrucci, Rosanna Panini (IFC-CNR) and Fabrizio Falleni (ISS) for their support in work organization and editorial activities

Immagini di copertina: Gela 2008, fotografie di F. Bianchi e F. Minichilli



#### INDICE

Introduzione Introduction Loredana Musmeci, Fabrizio Bianchi, Mario Carere, Liliana Cori	7	<ul> <li>Valutazione delle emissioni diffuse</li> <li>Valutazione delle emissioni delle torce</li> <li>Conclusioni</li> <li>Bibliografia</li> </ul>	27 28 <b>29</b> 30
Riassunto	10	Capitolo 4	31
Summary		La ricerca di alcuni inquinanti nell'area intorno allo stabilimento petrolchimico di Gela	
Sezione 1	13	Investigation on pollutants in the area around the Gela petrochemical plant	•
Dati ambientali rilevanti per la valutazio	ne	Giulia Cortina, Francesco Toscano	
dell'esposizione umana nell'area di Gela	а	Introduzione	31
Environmental data relevant to assess human exposure in the Gela area		Indagine a Gela     Sostanze oggetto della ricerca     Risultati	31 31 32
Capitala 1	15	Conclusioni	35
Capitolo 1		Bibliografia	36
Il sito di interesse nazionale per la bonifica di Ge The Gela reclamation site of national interest	еіа	Capitolo 5	37
Irma Paris		L'inquinamento atmosferico:	
Introduzione	15	problematiche generali nell'area di Gela	
Le attività in corso nel sito di bonifica	15	Air pollution: general problems in the area of Gela	
<ul> <li>Le aree private comprese nel perimetro del SIN di Gela</li> <li>Le aree pubbliche comprese nel perimetro del SIN di Gela</li> </ul>	15 16	Gaetano Settimo, Pierpaolo Mudu, Giuseppe Viviano	
Stato di contaminazione del SIN	16	Introduzione     1995: si vara il Piano di risanamento ambientale	<b>37</b> 37
Bibliografia	17	Normativa di riferimento	38
Capitolo 2	18	Attuali orientamenti igienico-sanitari	
La contaminazione ambientale nell'area di Gel		nella gestione della qualità dell'aria	39
Environmental pollution in the area of Gela	а	<ul> <li>I dati disponibili per SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> e O<sub>3</sub></li> <li>Scelta degli indicatori</li> </ul>	39 40
Loredana Musmeci, Mario Carere, Fabrizio Fallenti		Conclusioni	41
• Introduzione	18	Bibliografia	42
Stato di contaminazione dell'area di interesse	18		
Acque sotterranee	18	Sezione 2	43
Suolo     Acque marino-costiere	19 19	Vie di contaminazione e meccanismi	
Acque mamo-costiere     Acque superficiali (interne)	20	di azione dei principali inquinanti	
Qualità dell'aria	20	selezionati nell'area di Gela	
La scelta degli inquinanti indice	21	Pathways of contamination and	
Preliminare valutazione di rischio     L'esempio dell'1,2 dicloroetano	<b>21</b> 22	mechanisms of action of selected pollutants	
Conclusioni	22	in the Gela area	
Bibliografia	23		
Capitolo 3	24	Capitolo 6	45
L'esercizio della raffineria di Gela	24	L'influenza delle caratteristiche dei suoli	
e il suo impatto sull'ambiente		sulla mobilità dei contaminanti e il passaggio nella catena alimentare	
Operation of Gela refinery and its impact on the environment		The influence of soil characteristics on contaminant mobility and the transfer into the food chain	
Giuseppe Mininni		Francesca Pedron, Gianniantonio Petruzzelli	
Descrizione generale del complesso petrolchimico di Gela	24	Introduzione     Natura e comportamento degli inquinanti inorganici	45
Materie prime e prodotti	24	Il mercurio	45 45
Fuel gas di raffineria	24	Natura e comportamento degli inquinanti organici	46
<ul> <li>Emissioni della raffineria di Gela</li> <li>Valutazione delle emissioni convogliate</li> </ul>	<b>27</b> 27	<ul><li>Adsorbimento e desorbimento</li><li>Biodegradazione</li></ul>	46 47

Percorsi di contaminazione dei composti organici	47	Effetti dell'esposizione sulla popolazione	64
L'assorbimento da parte delle piante	47	Significato e utilità dei valori di riferimento	65
Trasferibilità suolo-animali	48	Sviluppo del metodo	66
Caratteristiche dei terreni nell'area di Gela	48	Studio di validazione del metodo	66
Conclusioni	50	Calcolo dell'incertezza di misura	66
Bibliografia	50	Studio di popolazione	67
Capitolo 7	51	Conclusioni     Bibliografia	68 68
Lo stato dell'ambiente marino nell'area		• bibliografia	00
del Canale di Sicilia,		Capitolo 10	69
in prossimità del SIN di Gela		La valutazione del rischio per esposizioni	
Marine environmental status in the Strait of Sicily close to the Gela reclamation site		multiple e fattori metabolici di suscettibilità Risk assessment for human health associated	
Paolo Censi, Sergio Bonomo, Angela Cuttitta, Salvatore Mazz	ola,	to combined exposures and	
Bernardo Patti, Angelo Bonanno, Gualtiero Basitone, Loredana A. Randazzo, Maria Raso		metabolic factors of individual susceptibility	
	54	Emanuela Testai	
Introduzione     Materiale annihilate	51 51	Introduzione	69
Metodologie analitiche     Risultati	51 52	La valutazione del rischio associata	69
Fase disciolta	52 52	a esposizioni multiple	00
Sedimenti di fondale	52	<ul><li>Approccio «component-based»</li><li>Additività di dose o di risposta</li></ul>	69 70
Discussione e conclusioni	52	Fattore di potenza relativa (RFP)	70
Bibliografia	56	Fattore di tossicità equivalente (TEF)	70
		Indice di pericolo	71
Sezione 3	57	<ul> <li>La banca dati HazDaT</li> <li>Alcuni aspetti critici nella valutazione</li> </ul>	71 <b>72</b>
Marcatori di esposizione e di modificaz	ione	del rischio associata a esposizione a PCB	12
fisiologica per l'area di Gela		Il polimorfismo genetico	73
Markers of exposure and physiological		e la suscettibilità individuale	
changes in the Gela area		Fattori genetici	74
•		Fattori socio-ambientali e stili di vita     Conclusioni	75 <b>75</b>
Capitolo 8	<b>59</b>	Bibliografia	76
Gli interferenti endocrini: dagli studi tossicologici alla caratterizzazione di biomar	ker		
Endocrine disrupters: from toxicological investigation to biomarker characterization		Sezione 4	77
Cinzia La Rocca, Alberto Mantovani		Risultati utili alla definizione dello stat	0
Introduzione	59	di salute nell'area di Gela	
Arsenico, cadmio, PCB: dati tossicologici,		Results relevant to the definition	
meccanismi d'azione e biomarker	59	of health status in the Gela area	
Arsenico     Cadmio	59 60	Capitolo 11	79
• PCB	00	Oupitolo 11	10
Conclusioni	61	La atudia della componente cocupazionale	
Bibliografia	61 <b>62</b>	Lo studio della componente occupazionale	
Capitolo 9		e residenziale del rischio nella coorte	
Oapitolo 9	62	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke	ers
Capitolo 9 L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant	
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi	ba
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi Introduzione	ba <b>79</b>
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale)	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant  Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi  Introduzione  Caratteristiche della coorte	ba <b>79</b> <b>79</b>
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale) Use of reference values to ascertain the exposure	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi Introduzione	ba
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale) Use of reference values to ascertain the exposure status in general population groups possibly expos	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant  Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi  Introduzione  Caratteristiche della coorte  Valutazione del rischio occupazionale tramite confronto esterno  Risultati	ba <b>79</b> <b>79</b>
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale) Use of reference values to ascertain the exposure	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant  Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi  Introduzione  Caratteristiche della coorte  Valutazione del rischio occupazionale tramite confronto esterno  Risultati  Componente occupazionale e residenziale	ba 79 79 79
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotice e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale) Use of reference values to ascertain the exposure status in general population groups possibly exposto high levels of selected environmental toxicants	62 62 64 si	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant  Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi  Introduzione  Caratteristiche della coorte  Valutazione del rischio occupazionale tramite confronto esterno  Risultati  Componente occupazionale e residenziale del rischio cancerogeno: analisi per qualifica	79 79 79 79
L'utilità dei valori di riferimento di xenobiotic e loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale) Use of reference values to ascertain the exposure status in general population groups possibly exposto high levels of selected environmental toxicants	62 62 64	e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela Study of occupational and residential risks in worke of the Gela petrochemical plant  Roberto Pasetto, Roberta Pirastu, Amerigo Zona, Pietro Comi  Introduzione  Caratteristiche della coorte  Valutazione del rischio occupazionale tramite confronto esterno  Risultati  Componente occupazionale e residenziale	79 79 79 79

Prospettive dello studio	81	Introduzione	97
Discussione	81	Campionamento	97
Considerazioni conclusive	82	• Passivi	97
Bibliografia	83	Microinquinanti organici	97
Operitate 40	04	Metodologia di analisi	98
Capitolo 12	84	Passivi     Microinguinanti organici	98 98
L'esperienza dell'Osservatorio epidemiologic	0	Metalli	98
della Sicilia nello studio dello stato di salute		Risultati	98
della popolazione nell'area a rischio di Gela		Conclusioni	101
The experience of the Sicilian epidemiology observatory in studying health status of population resident in Gela risk area		Bibliografia	101
Achille Cernigliaro, Sebastiano Pollina Addario, Giovanna Fanta Elisa Tavormina, Gabriella Dardanoni, Salvatore Scondotto	aci,	Capitolo 15 Proposta di modello concettuale per la stima	102
• Introduzione	84	dell'esposizione nell'area vasta del sito	
		di interesse nazionale di Gela	
Analisi sulla popolazione generale	85	Conceptual model for the estimate	
Analisi di mortalità per comune	86	of human exposure in a contaminated area: proposi	al
Analisi per coorti di nascita	86	for Gela National priority site	
La spesa sanitaria per l'assistenza ospedaliera	86	Simonetta Tunesi	
Conclusioni	88	Obiettivo di questa proposta metodologica	102
Bibliografia	88	Introduzione	103
		Sintesi della metodologia proposta per la stima	103
Sezione 5	89	dell'esposizione in un'area vasta  • Differenza tra stima qualitativa e quantitativa	103
Metodi, strumenti e modelli per studi su ambiente e salute nell'area di Gela		il metodo diretto	
		Vie di esposizione potenziali e attive	104
Methods, tools and models for studying		Ripartizione di una sostanza inquinante tra le matrici ambientali e diffusione nell'ambiente	10
environment and health in the Gela area		Formulazione del modello concettuale preliminare	10!
Capitolo 13	91	verifica delle vie di esposizione e modello concettuale definitivo	,, 100
Prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento atmosferico a Gela: analisi del ciclo di vita e modelli		Proposta di modello concettuale preliminare per il sito industriale di Gela e l'area vasta esterna     Ricostruzione storica	106
di dispersione per inquinanti atmosferici		Dimensione dell'area considerata	100
ntegrated reduction and prevention of air pollution		Sorgenti interne al sito industriale	106
n Gela: life cycle analysis and dispersion models		Sorgenti esterne al sito industriale	107
Wataru Machida, Michele Faberi, Pierpaolo Mudu, Gaetano Settimo		• Bersagli	107
Introduzione	91	• Veicoli	108
La direttiva IPPC	91	<ul> <li>Vie di esposizione potenzialmente attive a Gela</li> <li>Proposta di modello concettuale preliminare</li> </ul>	109
EPER e INES	91	Stima dell'esposizione totale	110
Costruire approcci integrati	92	per la popolazione nell'area vasta	110
Un caso studio: Gela	92	Bibliografia	111
Le emissioni della raffineria	93	Dibliogrand	
• Metodi	93	Sezione 6	113
Discussione	94	Sezione o	113
Conclusioni	95	Esperienze di utilità per Gela	
• Bibliografia	96	Experiences relevant to Gela	
Capitolo 14	97	Capitolo 16	115
ndagine ambientale per la predisposizione		La qualità dell'aria indoor: una priorità	
della rete di monitoraggio della qualità dell'ar	ria	ambientale e sanitaria. Proposta	
nella zona circostante la raffineria di Gela		di casi studio di ARPA Sicilia sulla qualità	
Environmental studies for designing an air quality		dell'aria indoor: il progetto europeo SEARCH	
monitoring network in the Gela refinery area		Indoor air quality: an environmental and health prior	
Mauro Rotatori, Rosamaria Salvatori		Stefania La Grutta, Fabio Cibella	•
,		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	

			400
• Introduzione	115	<ul> <li>Caratteristiche delle indagini a scopo di sorveglianza</li> <li>Caratteristiche specifiche del sistema di sorveglianza</li> </ul>	130 131
Il progetto SEARCH     La compagna di manitaraggia ARRA IRIM	115 117	su ambiente e salute	
La campagna di monitoraggio ARPA-IBIM     Conclusioni	117	Considerazioni e indicazioni	131
Bibliografia	118	Bibliografia	132
		Capitolo 20	133
Capitolo 17	119	La comunicazione e il rapporto con il territor	
L'uso dei batteri idrocarburo-degradanti		Communication and interaction with the community	
per il recupero di aree contaminate (monito	raggio	Liliana Cori. Tiziana Siciliano	′
nei siti di Messina, Milazzo e Augusta)			100
The use of hydrocarbonoclastic bacteria for the recovery of polluted areas		Introduzione     Il contesto dello studio Sebiomag	133 133
(monitoring of Messina, Milazzo and Augusta sites	s)	Preparazione del lavoro: la documentazione	133
Maria Genovese, Simone Cappello, Lucrezia Genovese, Renata	•	Preparazione del lavoro: l'esplorazione sul campo	134
• Introduzione	119	Le attività di comunicazione realizzate	135
Il monitoraggio delle aree portuali	119	Gli strumenti di comunicazione	135
di Messina, Milazzo e Augusta		<ul><li>Il rapporto con i media</li><li>Materiale informativo e modulistica</li></ul>	135 135
• Isolamento dei batteri idrocarburoclastici	120	La verifica del materiale prodotto	136
Struttura delle comunità microbiche dominanti	120	• Le riunioni pubbliche	136
Prospettive future	120	Le interviste di gruppo	136
Bibliografia	121	La formazione degli intervistatori e degli operatori sanitari	137
Capitolo 18	122	• Il lavoro organizzativo	137
L'attività di ARPA Sicilia nell'area		Il gruppo di lavoro multidisciplinare e il territorio     Gli esperti incontrano i cittadini di Gela	137 137
a rischio di crisi ambientale di Gela		Considerazioni sulla comunicazione	139
The activity of the Environmental Protection Agence of Sicily (ARPA) in the area of environmental risk of		La comunicazione: tradizionale e moderna	140
of Sicily (ARPA) in the area at environmental risk of			444
	, Goid	Bibliografia	141
Fabrizio Vasile		Bibliografia	141
	123		
Fabrizio Vasile			143
• Bibliografia  Sezione 7	123	Sezione 8	
Fabrizio Vasile  • Bibliografia	123	Sezione 8 Allegati Annexes	143
Fabrizio Vasile  • Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione	123	Sezione 8 Allegati Annexes Allegato 1	
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute	143
Fabrizio Vasile  • Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione	123	Sezione 8 Allegati Annexes Allegato 1	143 145
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organi	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della pop zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della por zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della pop zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance	123 125 eation	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance Fabrizio Bianchi	123 125 eation 127	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance Fabrizio Bianchi Introduzione Il contesto Che fare a Gela	123 125 nation 127 127 127 128	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della por zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio	143 145 nici
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance Fabrizio Bianchi Introduzione Il contesto Che fare a Gela Valutazione dell'esposizione	123 125 nation 127 127 127 128 128	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB	143 145 iici ioola- si 153
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance Fabrizio Bianchi Introduzione Il contesto Che fare a Gela Valutazione dell'esposizione Caratteristiche degli studi in campo biomedico	123 125 nation 127 127 128 128 128 128	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della por zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB	143 145 iici ioola- si 153
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica From descriptive studies towards epidemiologic surveillance Fabrizio Bianchi Introduzione Il contesto Che fare a Gela Valutazione dell'esposizione	123 125 nation 127 127 127 128 128	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della por zione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB  • Appendice B  • Modulo di consenso informato	143 145 sici pola- si 153
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica  From descriptive studies towards epidemiologic surveillance  Fabrizio Bianchi  Introduzione  Il contesto  Che fare a Gela  Valutazione dell'esposizione  Caratteristiche degli studi in campo biomedico  Sistemi di sorveglianza epidemiologica  Dalla sorveglianza su ambiente e malattie alla sorveglianza ambiente-salute	123 125 227 127 127 128 128 128 129 129	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB  • Appendice B  • Modulo di consenso informato  • Appendice C	143 145 sici pola- si 153
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica  From descriptive studies towards epidemiologic surveillance  Fabrizio Bianchi  Introduzione  Il contesto  Che fare a Gela  Valutazione dell'esposizione  Caratteristiche degli studi in campo biomedico  Sistemi di sorveglianza epidemiologica  Dalla sorveglianza su ambiente e malattie alla sorveglianza ambiente-salute  Il sistema di sorveglianza ambiente-salute	123 125 2ation 127 127 128 128 128 128 129 129	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB  • Appendice B  • Modulo di consenso informato  • Appendice C  • Informativa tutela della riservatezza dei dati personali	143 145 sici pola- si 153
Fabrizio Vasile  Bibliografia  Sezione 7  Sorveglianza, comunicazione e partecipazione  Surveillance, communication and particip  Capitolo 19  Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica  From descriptive studies towards epidemiologic surveillance  Fabrizio Bianchi  Introduzione  Il contesto  Che fare a Gela  Valutazione dell'esposizione  Caratteristiche degli studi in campo biomedico  Sistemi di sorveglianza epidemiologica  Dalla sorveglianza su ambiente e malattie alla sorveglianza ambiente-salute	123 125 227 127 127 128 128 128 129 129	Sezione 8  Allegati  Annexes  Allegato 1  Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organ persistenti e metalli in un campione della popzione residente nell'area ad alto rischio di cri ambientale di Gela  • Appendice A  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano  • Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCB  • Appendice B  • Modulo di consenso informato  • Appendice C  • Informativa tutela della riservatezza	143 145 153 156 157



#### Introduzione

#### Introduction

«Ora avete il petrolio – disse l'ingegnere, a consolarlo. Il petrolio?... Mi creda: se lo succhiano - disse il professore - se lo succhiano. ... E così finisce col petrolio: una canna lunga da Milano a Gela e se lo succhiano...»

(da II mare colore del vino, Leonardo Sciascia, Adelphi 1996)

#### Il piano di azione della Commissione Europea

Nel 2004 la Commissione Europea ha emanato un Piano di Azione «Ambiente e Salute» con lo scopo di sviluppare un sistema per l'integrazione delle informazioni sullo stato dell'ambiente, sull'ecosistema e sulla salute umana al fine di valutare con maggiore efficacia l'impatto complessivo dell'ambiente sulla salute umana.

Obiettivo ultimo della strategia europea è la definizione di un quadro di cause ed effetti per l'ambiente e la salute in grado di fornire le informazioni necessarie per elaborare una politica comunitaria basata sulla conoscenza delle fonti di inquinamento e sulle vie di impatto dei fattori di stress per la salute. Il Piano di Azione si basa su alcuni aspetti fondamentali:

- la comprensione della relazione tra fonti di inquinamento ed effetti sulla salute attraverso l'identificazione di indicatori ambiente e salute, lo sviluppo di sistemi di monitoraggio integrati, finalizzati alla conoscenza dell'esposizione umana, e di sistemi di biomonitoraggio;
- Il rafforzamento della ricerca con l'obiettivo di identificare i pericoli potenziali per la salute umana e lo sviluppo di metodologie per analizzare l'interazione tra ambiente e salute;
- Il rafforzamento dei sistemi informativi per la popolazione e di comunicazione del rischio.

Tutto ciò può essere attuato solo attraverso lo sviluppo dei settori ambientali e sanitari e un maggiore coordinamento tra loro, a livello comunitario e in tutti gli Stati Membri, attraverso la predisposizione di piani nazionali di azione su ambiente e salute.

Nel corso degli anni le politiche ambientali e sanitarie si sono spesso concentrate su interventi settoriali mirati per esempio a singoli comparti o a singole sostanze; i dati di monitoraggio ambientale spesso non vengono messi in relazione tra loro (aria, acqua, suolo) né con i dati di monitoraggio sanitario (alimenti, acqua potabile), di rado con i risultati degli studi epidemiologici e ancora più sporadiche sono le esperienze di biomonitoraggio (misura di sostanze assorbite in fluidi e tessuti umani). A causa della sua complessità, la relazione tra ambiente e salute deve essere invece affrontata con un approccio integrato multidisciplinare che permetta di adottare misure corrette per la tutela della salute umana in un'ottica di sviluppo sostenibile.

#### L'area ad alto rischio ambientale di Gela: molti dati e necessità di coordinamento

L'area ad alto rischio di crisi ambientale di Gela, Niscemi e Butera include il Sito di Interesse Nazionale per la bonifica di Gela, SIN. A confronto con gli altri, il SIN di Gela è caratterizzato da ampia disponibilità di dati di buona qualità su diverse matrici ambientali e numerosi esiti sanitari.

Tuttavia questi dati non coprono tutte le matrici e gli esiti, e sono spesso lacunosi nelle aree esterne al SIN, ma interne all'area ad alto rischio, che include gli abitati. Inoltre, questi dati sono spesso sottoutilizzati, il collegamento e tra i due settori ambiente e salute risulta carente e manca un coordinamento organico.

Nell'area di Gela è presente un importante polo industriale la cui attività ha comportato nel corso degli anni una progressiva contaminazione di diverse matrici ambientali, nelle quali sono stati rilevati livelli estremamente elevati di inquinanti chimici con caratteristiche di tossicità, persistenza e bioaccumulo.

Nella stessa area sono stati effettuati diversi studi epidemiologici sullo stato di salute della popolazione che hanno evidenziato la presenza di patologie in eccesso rispetto alle aree limitrofe e alla regione. La maggior parte dei dati ambientali e sanitari non sono correlabili perché i sistemi di rilevamento e monitoraggio sono stati pianificati sulla base di normative specifiche con obiettivi differenti.

#### Un sistema locale per proteggere l'ambiente e prevenire i rischi per la salute

Risulta quindi urgente costruire un sistema locale in grado di valutare l'associazione tra l'inquinamento ambientale e lo stato di salute della popolazione per poter offrire strumenti mirati ai gestori del rischio per migliorare la protezione ambientale e prevenire ulteriori rischi per la popolazione gelese. In tale contesto, al fine di studiare e sistematizzare le conoscenze attuali sulla concatenazione inquinamento-esposizione-effetto e con l'obiettivo di integrare le conoscenze sul ciclo degli inquinanti, dalla migrazione nell'ambiente agli effetti sulla salute, è stato istituto un gruppo di lavoro multidisciplinare per l'area di Gela. I seminari si sono svolti a ottobre 2007 e marzo 2008 a Roma, e a giugno 2008 a Gela.

## «Ambiente e salute a Gela: stato delle conoscenze e prospettive di studio»

La prima sezione del volume ha l'obiettivo di descrivere lo stato dell'arte sulla contaminazione ambientale presente nell'area di Gela, con particolare riferimento al sito nazionale di bonifica di interesse nazionale; la conoscenza degli inquinanti prioritari e dei loro livelli di concentrazione nelle varie matrici ambientali risulta propedeutico per la valutazione dell'esposizione umana e anche per la comprensione dello stato di qualità dell'ambiente nell'area di Gela; la protezione dell'ambiente nella sua interezza, dei diversi livelli trofici di un'ecosistema, garantisce anche la protezione della salute umana: a tale «approccio ecosistemico» si ispirano ad esempio le Direttive Comunitarie per la protezione delle acque pubblicate negli anni duemila come la Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE, la Direttiva sulla Strategia Marina Comunitaria 2008/56/CE e la Direttiva Europea 2006/118 /CE per la protezione delle acque sotterranee.

Nella seconda sezione vengono descritti in maniera dettagliata alcuni dei meccanismi di azione e di destino ambientale degli inquinanti rilevati a Gela in relazione al suolo e alle acque marino costiere: la conoscenza di tali meccanismi è fondamentale per la comprensione della relazione tra inquinamento ambientale ed effetti sulla salute umana. Gli inquinanti migrano infatti da un comparto ambientale all'altro (dall'aria al suolo alle acque) e la popolazione può essere esposta a una combinazione di inquinanti che interagiscono nell'ambiente e nel corpo umano; a tale proposito nella terza sezione vengono descritti i marcatori di esposizione e di modificazione fisiologica che si ritengono appropriati alla luce delle conoscenze nell'area di Gela: diverse sostanze rilevate hanno caratteristiche di interferenti endocrini i cui effetti possono essere potenzialmente correlati all'insorgenza di alcune patologie rilevate in eccesso nell'area di Gela, vi è quindi la necessità di sviluppare e applicare biomarcatori specifici per queste sostanze. Nella terza sezione viene anche descritta l'importanza degli studi di biomonitoraggio umano, in particolare per le popolazioni che vivono in situazioni ambientali a rischio: il biomonitoraggio rappresenta uno degli strumenti più importanti per comprendere l'associazione tra dati ambientali ed effetti sulla salute umana.

La complessità della contaminazione ambientale necessita di strumenti sofisticati per valutare gli effetti causati dalle sostanze, a tale proposito viene descritta una procedura di valutazione di rischio rispetto alla presenza di esposizioni multiple causata da miscele di sostanze quali quelle presenti nell'area di Gela.

La quarta sezione presenta due studi epidemiologici utili per



#### INTRODUZIONE

la definizione dello stato di salute della popolazione residente nell'area di Gela. Il primo contributo presenta l'indagine di mortalità, dal 1960 al 2002, della coorte dei lavoratori impiegati nel polo petrolchimico a partire dal 1960 e assunti fino al 31.12.1993. I principali risultati delle analisi dello studio di coorte sono: la presenza del cosiddetto effetto lavoratore sano dovuto all'assunzione e impiego di lavoratori giovani e in buone condizioni si salute, e un aumentato rischio per il tumore del polmone nei lavoratori *residenti* a Gela. Lo studio descrittivo sulla mortalità nel periodo 1995-2002 e sui ricoveri ospedalieri nel 2001-2007 mostra dal punto di vista metodologico le potenzialità delle analisi di dati di flussi informativi correnti e nello specifico consegna un'immagine sofferente dello stato di salute della popolazione residente a Gela, confrontata con i comuni di una fascia limitrofa (corona circolare entro 40 Km), che confermano risultati di confronti con l'intera regione Sicilia. Infatti, la mortalità generale è più elevata in entrambi i sessi, per numerose cause tumorali e non tumorali, con qualche segnale anche a Niscemi, prevalentemente tra gli uomini. I dati sulla frequenza dei ricoverati, risultati molto superiori dell'attesa sia negli uomini sia nelle donne, per diverse cause tumorali ma soprattutto per cause non tumorali, debbono essere interpretati tenendo conto del ruolo di attrazione dei presidi ospedalieri dell'area a rischio rispetto alle aree di confronto. Le analisi dei dati secondo cinque coorti decennali di nascita, dal 1915 al 1964, mostrano una tendenza all'attenuazione degli eccessi di mortalità e una conferma degli eccessi di ricovero.

Per le malformazioni congenite, tema molto sentito nell'area in studio, a causa dell'assenza di un registro adeguato non si è in grado di presentare elaborati aggiornati rispetto a quelli già pubblicati in letteratura, che avevano evidenziato eccessi di incidenza di varie tipologie specifiche di anomalie. Anche per i nuovi casi di tumori (incidenza) vale lo stesso discorso a causa dell'assenza di un registro tumori nell'area a rischio. Nella quinta e sesta sezione gli autori descrivono alcuni strumenti e metodologie che dovrebbero essere applicate nell'area di Gela per migliorare la conoscenza della correlazione tra ambiente e salute: sono citati, tra gli altri, gli esempi dell'analisi del ciclo di vita e dei modelli di dispersione degli inquinanti e la pianificazione di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria. Inoltre viene presentata la proposta di un modello concettuale che tiene conto di tutte le fonti di in-

quinamento e delle diverse vie di esposizione presenti nell'area di Gela, così come sviluppato, discusso e integrato nel corso dei seminari del gruppo di lavoro multidisciplinare. In tale contesto risultano fondamentali le attività delle istituzioni locali e regionali e al proposito viene riportata una relazione sull'attività di monitoraggio svolta dall'ARPA Sicilia. Infine nella settima sezione si trae un bilancio delle conoscenze esistenti, con l'obiettivo di capire cosa serve per costruire un sistema di sorveglianza epidemiologica, e dell'esperienza fatta con le comunità locali nel corso degli studi fino ad oggi condotti. Un sistema di sorveglianza epidemiologica potrà essere utile se riesce a tenere sotto controllo in modo continuativo e non episodico lo stato di salute della popolazione in relazione ai rischi ambientali presenti nell'area: si tratta della sistematica e continua raccolta, archiviazione e analisi di dati relativi a malattie correlate all'ambiente, a rischi ed esposizioni ambientali, e la tempestiva diffusione di informazioni a coloro che hanno bisogno di tali conoscenze per decidere azioni, che si potrà perseguire colmando l'attuale carenza di dati. L'articolo finale dettaglia l'esperienza di presenza sul territorio e di relazione con le comunità, a partire dal reperimento di informazioni, dagli incontri, dalla costruzione delle relazioni con diversi soggetti sociali a supporto dell'indagine di biomonitoraggio umano Sebiomag. Un'esperienza che vede la sua fase decisiva nel momento della restituzione delle informazioni sull'esposizione della comunità, che rappresenterà un momento di consolidamento delle conoscenze esistenti e di possibile trasformazione delle stesse in indicazione per l'azione.

Questo rapporto può rappresentare per tutti coloro che portano interessi e responsabilità uno strumento e un modello importanti per la valutazione dell'impatto dell'inquinamento ambientale sulla salute umana in aree contaminate. Inoltre, la sistematizzazione della catena informativa ambiente-salute secondo lo schema classico europeo DPSIR (*Driver, Pressure, State, Impact, Response*) rappresenta il basamento metodologico e informativo per effettuare valutazioni economiche del danno sanitario subito dalle popolazioni residenti in aree a rischio in conformità con la Direttiva Europea 2004/35/CE, recepita dagli articoli 311 e 316 del Dgls 152/2006.

Loredana Musmeci, Fabrizio Bianchi Mario Carere, Liliana Cori

«Come individui noi possiamo fare alcune scelte riguardanti il nostro stile di vita che hanno conseguenze sulla nostra salute ma possiamo anche richiedere dalle autorità pubbliche di metterci a disposizione informazioni adeguate per orientare le nostre scelte e per proteggere noi stessi dai rischi per la nostra salute e il nostro benessere che sono al di fuori del nostro potere di controllo.

Noi non possiamo scegliere l'aria da respirare o proteggerci sempre da esposizioni ad inquinanti che possono penetrare nel nostro organismo, a volte anche prima che noi nasciamo»

(dal Piano di Azione Ambiente e Salute per l'Europa)



#### Riassunto

#### Summary

L'area di studio comprende i comuni di Gela, Niscemi e Butera, localizzati nel Sud della regione Sicilia. Nel 1990 la zona è stata dichiarata Area ad elevato rischio di crisi ambientale. Nel 2000 una parte è stata identificata come Sito di interesse nazionale per le bonifiche, SIN. Il sito comprende un'area industriale privata, aree pubbliche e di mare antistante per un totale di 51 km².

**La popolazione** di Gela nel 2008 era di 77.145 abitanti (54.774 nel 1961). **Altezza**: 46 m s.l.m. Area totale: 276 km<sup>2</sup>. Coordinate: 37° 4' 0" N, 14° 15' 0" E. Niscemi e Butera confinano con Gela. La popolazione di questi due comuni è rispettivamente di 26.541 e 5.063 abitanti. Altezza rispettivamente: 332 m e 402 m s.l.m.

Nelle vicinanze dell'abitato di Gela è localizzato il sito industriale, attivo dal 1962, comprendente produzioni chimiche, la centrale termoelettrica e la raffineria, una delle più grandi in Europa, che raffina oltre 5 milioni di tonnellate di greggio l'anno. Dall'inizio delle attivitàà del polo chimico l'occupazione è passata da circa 7.000 unità alle attuali 3.000.

Nel corso degli anni queste attività industriali hanno costituito un'importante **fonte di inquinamento**. Nell'area sono stati documentati livelli molto alti di inquinanti tossici, persistenti e soggetti a bioaccumulo. Molti importanti dati sull'ambiente e sulla salute sono disponibili, ma prima degli studi raccolti in questa pubblicazione, il loro uso allo scopo di definire le pressioni dell'ambiente sulla salute è stato assai limitato. Nonostante ciò una serie di studi epidemiologici con diverso disegno ha fornito sufficienti evidenze dell'esistenza di una occorrenza di condizioni avverse per la salute significativamente superiore rispetto alle aree confinanti e alla regione nel suo complesso.

Nel 2007 si è costituito un **Gruppo di lavoro multidisciplinare**, allo scopo di analizzare i dati esistenti sulla concatenazione inquinamento-esposizione-effetto e per integrare le conoscenze sul ciclo degli inquinanti, dalla migrazione nell'ambiente agli effetti sulla salute. La presente pubblicazione è una raccolta di contributi realizzati da questo gruppo di esperti con il supporto di due progetti: «Valutazioni di impatto su ambiente e salute e stima dei costi economici dell'inquinamento in siti di bonifica di interesse nazionale», coordinato dall'Istituto superiore di sanità su incarico del Ministero dell'ambiente, e «Assistenza tecnica dell'OMS-Centro ambiente e salute alla Regione siciliana per l'avvio dei piani di risanamento ambientale».

I risultati descrivono lo stato dell'inquinamento di una molteplicità di matrici ambientali nell'area. Altri contributi sono destinati alla comprensione dei meccanismi di azione di molThe **study area** includes the Municipalities of Gela, Niscemi and Butera located in the South of Sicily, Italy. In 1990 it was declared Area at High Risk of Environmental Crisis. In 2000 part of it was designated as Gela Reclamation Site of National Interest, RSNI. The site includes a private industrial area, public and marine areas, for a total of 51 km<sup>2</sup>.

Gela **population** in 2008 was 77,145 (54,774 in 1961). **Sea level:** 46 m. Total area: 276 km2. Grid reference: 37° 4' 0" N, 14° 15' 0" E. Niscemi and Butera are located border to Gela. Populations are respectively 26,541 and 5,063. Sea level respectively: 332 m and 402 m.

Close to the city of Gela, the **industrial area**, operating since 1962, includes chemical production plants, a power station and an oil refinery plant, one of the larger in Europe, refining 5 millions tons of crude per year. From the beginning the workforces decreased from 7,000 to the current 3,000 units.

Over the years, these industrial activities have been a major source of environmental pollution. Extremely high levels of toxic, persistent and bio-accumulating chemical pollutants have been documented. Many relevant environmental and health data are available. Prior to the studies described in the present publication, their use in order to identify environmental pressures on health has been limited. Nevertheless, since several years different epidemiological studies have provided evidence of the occurrence of health outcomes significantly higher than in neighbouring areas and compared to regional data.

In 2007 a Multidisciplinary Working Group has been established, to analyze the existing data on pollution-exposure-effect and to complete current knowledge on the cycle of pollutants, from migration in the environment to health impact. The present publication is a collection of contribution of this group of experts, supported by the following projects: Evaluation of environmental health impact and estimation of economic costs at of National Interest Remediation Sites coordinated by the Italian National Institute of Health on behalf of the Ministry for the Environment and Technical Assistance of WHO Health and Environment Centre to the Sicilian Region to develop plans for environmental remediation.

Results describe the state of contamination of a variety of en-



ti inquinanti e del loro destino ambientale, e all'identificazione delle conoscenze necessarie allo studio delle interazioni ambiente salute. Un'attenzione specifica è rivolta alla migrazione degli inquinanti nell'ambiente e alla potenziale esposizione della popolazione. Vengono descritti i marcatori di esposizione e di modificazione fisiologica appropriati in riferimento alle sostanze chimiche identificate nell'ambiente a Gela. Vengono dettagliati i potenziali effetti genotossici e di interferenti endocrini, i cui effetti possono essere correlati all'insorgenza di alcune patologie rilevate in eccesso nell'area.

Sono presentate e discusse alcune indicazioni per lo sviluppo di biomarcatori specifici per le sostanze indice e indagini di biomonitoraggio umano per le popolazioni esposte. Viene proposta una procedura di valutazione di rischio rispetto alla presenza di esposizioni multiple causata dalla presenza di miscele di sostanze.

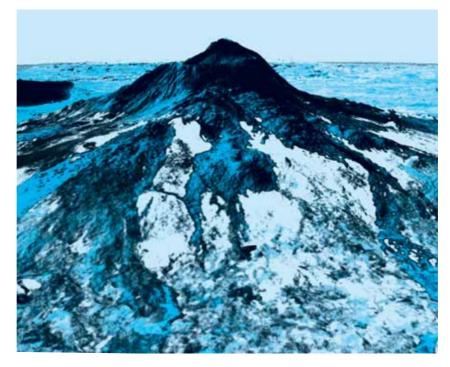
Vengono presentati studi epidemiologici realizzati per descrivere lo stato di salute della popolazione dell'area di Gela. Un articolo affronta l'analisi occupazionale e residenziale della coorte dei lavoratori maschi del petrolchimico, nati in Sicilia, impiegati dal 1960 alla fine del 1993, e seguiti dal 1960 al 2002 ai fini dello studio di mortalità. I risultati più rilevanti sono il dimensionamento dell'effetto lavoratore sano e l'evidenza di un aumentato rischio di tumore ai polmoni tra i lavoratori residenti a Gela. Le analisi dei certificati di morte dal 1995 al 2002 e delle dimissioni ospedaliere dal 2001 al 2007 confermano le potenzialità di queste statistiche correnti per gli studi ecologici: offrono un'immagine sofferente dello stato di salute della

popolazione residente a Gela, a confronto con i comuni di una fascia limitrofa entro i 40 Km. Infatti, la mortalità generale è più elevata in entrambi i sessi, per cause tumorali e non tumorali, e ciò si verifica anche a Niscemi, prevalentemente tra gli uomini. I dati sui ricoveri per cause tumorali, ma soprattutto per cause non tumorali, risultano molto al di sopra dell'atteso in entrambi i sessi, e devono essere interpretati tenendo conto del ruolo di attrazione del presidio ospedaliero di Gela rispetto alle aree circostanti.

Le analisi dei dati secondo cinque coorti decennali di nascita, dal 1915 al 1964, mostrano una tendenza all'attenuazione degli eccessi di mortalità, mentre si conferma un vironmental matrices in the area. Other contributions are addressed to understanding action mechanisms of main pollutants and their environmental pathways, as well as to identifying crucial knowledge to be used for studying the environment-health relations. A specific attention has been paid to pollutants migration in the environment and to the potential exposure of the population. Appropriate markers of exposure and physiological changes are described and referred to the chemical substances identified in the environment in Gela. Details are given about the genotoxic and endocrine disrupting potential, and about the potential association between markers of exposure and diseases observed in excess in the same area.

Indications to develop specific biomarkers for Index Substances and human biomonitoring surveys for populations exposed to environmental risk are presented and discussed. A specific multiple-exposure risk assessment procedure is proposed for Index Substances.

Epidemiological studies useful to describe the health status of Gela population are summarized. One report deals with the occupational and residential analyses of male petrochemical workers, born in Sicily, employed from 1960 to the end of 1993, followed up for mortality from 1960 to 2002. Major findings were a marked healthy worker effect and an increased lung cancer risk for residence in Gela. The analyses of death certificates from 1995 to 2002 and of hospital discharge records from 2001 to 2007 confirm the potentialities of these current statistics for ecological studies: they depict the poor health conditions of Gela residents compared to other neighbouring municipalities in a



#### RIASSUNTO

aumento dei ricoveri per le generazioni più giovani.

Il tema delle malformazioni congenite è noto in quest'area: l'assenza di un adeguato registro impedisce di fornire dati aggiornati. Ma i dati già pubblicati avevano evidenziato eccessi di prevalenza alla nascita di varie tipologie specifiche di difetti congeniti, in particolare genitourinari. Una considerazione simile attiene anche all'informazione sull'incidenza di tumori (nuovi casi), poiché lo sviluppo di un adeguato registro di patologia è ancora in corso.

Vengono proposti alcuni strumenti e metodologie che dovrebbero essere applicate nell'area di Gela per studiare la correlazione tra ambiente e salute, come l'Analisi del ciclo di vita (Life Cycle Analysis), i modelli di dispersione degli inquinanti e la pianificazione di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria. Inoltre viene presentata la proposta di un modello concettuale che tiene conto di tutte le fonti di inquinamento e delle diverse vie di esposizione presenti a Gela, sviluppato dal Gruppo di lavoro multidisciplinare.

Tra le attivitàà delle istituzioni regionali viene riportata una relazione sull'attività di monitoraggio svolta dall'ARPA Sicilia e una sul Progetto dell'Unione Europea SEARCH, School Environment And Respiratory Health in Children.

Una sezione è dedicata a comprendere cosa è necessario per costruire un sistema di sorveglianza epidemiologica disegnato in modo specifico per quest'area, per tenere sotto controllo permanente le malattie correlate all'ambiente. Si tratta della raccolta sistematica e continua, archiviazione e analisi di dati relativi a effetti ambientali sulla salute, a rischi ed esposizioni ambientali e la tempestiva diffusione di informazioni a coloro che prendono le decisioni.

L'articolo finale descrive le attività di ricerca effettuate per progettare e condurre uno studio di biomonitoraggio umano nell'area. Queste attività comprendono la costruzione di relazioni con le comunità locali, la raccolta di informazioni, gli incontri, il coinvolgimento dei portatori di interesse. La fase decisiva è attesa al momento della restituzione delle informazioni sull'esposizione della comunità, che rappresenterà un momento di consolidamento delle conoscenze esistenti e di possibile trasformazione delle stesse in piani d'azione per la salute pubblica.

La presente pubblicazione può rappresentare un modello importante per la valutazione dell'impatto dell'inquinamento ambientale sulla salute umana in aree contaminate per tutti coloro che portano interessi e responsabilità.

C'è urgente bisogno di un sistema locale per valutare la relazione tra inquinamento ambientale e salute delle popolazioni esposte, per fornire a chi gestisce il rischio strumenti *ad hoc* per migliorare la protezione ambientale e prevenire ulteriori rischi per le comunità locali.

(Epidemiol Prev 2009; 33(3) suppl 1: 1-160)

Parole chiave: ambiente e salute, siti inquinati, epidemiologia ambientale

40-km range. In fact, the overall mortality rate for tumor and non-tumor causes in Gela is significantly higher for both sexes, and this is shown also in the Municipality of Niscemi, especially among the male population. Hospital discharge records for tumor causes, but especially for non-tumor ones, exceeded expectations in both genders and must be analysed taking into consideration the attraction exerted on the surrounding areas by the Gela hospital. Data analysis according to 5 ten-year birth cohorts, from 1915 to 1964, shows a decreasing mortality trend, whereas the increase of hospital admissions is confirmed in the younger generations.

The issue of birth defects is recurrent in this area: a suitable register is lacking so that updated figures cannot be presented. However, data previously published showed excesses of prevalence rates of several specific birth defects, mainly urinary tract and genital anomalies. The same is worth in the incidence of new cancer cases since the development of a proper register is yet in progress. Tools and methodologies that should be applied in Gela to study environment-health relations are proposed, like Life Cycle Analysis, dispersion patterns and an air-quality monitoring system. A conceptual model considering all pollution sources and different exposure patterns present in Gela, developed by the Multidisciplinary Working Group, is presented.

Among the activities carried out by regional authorities, two Reports on the Regional Environment Protection Agency monitoring activity and on the EU Program SEARCH, School Environment And Respiratory Health in Children, are included. A section is devoted to understanding what is necessary to build an epidemiological monitoring system specifically designed for this area, in order to keep under permanent control environment-related health outcomes. This includes a systematic and continuative collection, storage and analysis of environmental-induced diseases, exposure and risk factors, as well as a timely dissemination of those information to the decision-makers.

The final article describes the research activities carried out to design and implement a human biomonitoring survey in the area. These activities included relation-building with local communities, information collection, meetings, involvement of stakeholders. This experience will reach its climax when the community-exposure data feedback will be provided, because it will mark the consolidation of present knowledge and its possible processing into public health action plans.

The present publication can represent an important tool and a model for all interest-bearers to assess environmental pollution impacts on human health in contaminated areas.

A local system to assess the relation between environmental pollution and population health is therefore urgently needed to provide risk managers with ad-hoc tools to improve environmental protection and prevent further risks for local communities.

(Epidemiol Prev 2009; 33(3) suppl 1: 1-160)

Keywords: environmental health, polluted sites, environmental epidemiology



## **SEZIONE 1**

# Dati ambientali rilevanti per la valutazione dell'esposizione umana a Gela

Environmental data relevant to assess human exposure in the Gela area



#### CAPITOLO 1

#### Il sito di interesse nazionale per la bonifica di Gela

#### The Gela reclamation site of national interest

#### Irma Paris

Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, Roma Corrispondenza: Irma Paris, e-mail: Paris.Irma@minambiente.it

#### Introduzione

Il sito di interesse nazionale (SIN) di Gela, perimetrato con decreto del Ministero dell'ambiente del 10 gennaio 2000, ricade nel territorio del comune di Gela (provincia di Caltanissetta), dichiarato «area a elevato rischio di crisi ambientale» con delibera del Consiglio dei ministri del 30 novembre 1990. L'area perimetrata, pertanto, è compresa nel «Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della Provincia di Caltanissetta», approvato con DPR del 17 gennaio 1995.<sup>1</sup> Il perimetro del SIN di Gela include sia aree a terra (private e pubbliche) sia superfici a mare. In particolare, nel perimetro sono comprese le seguenti aree: un polo industriale di rilevanti dimensioni, con grandi insediamenti produttivi quali industrie chimiche (Polimeri Europa, ISAF in liquidazione, Syndial), attività di estrazione e raffinazione del greggio (EniMed, Raffineria di Gela); centri di stoccaggio di oli e relative pipeline; discariche di rifiuti industriali; area marina compresa tra la foce del torrente Gattano e quella del torrente Acate, o Dirillo; area umida del Biviere; tratti terminali del fiume Gela e dei torrenti Gattano e Acate, o Dirillo.

#### Le attività in corso nel sito di bonifica

Il Ministero dell'ambiente ha proceduto dal Duemila, anno della perimetrazione del SIN di Gela,² all'attività istruttoria sui progetti di messa in sicurezza di emergenza delle matrici ambientali contaminate, sui piani di caratterizzazione dello stato di contaminazione dei suoli, delle acque di falda e dell'area marino-costiera ricompresa nella perimetrazione del sito di interesse nazionale, nonché sui progetti di bonifica.

Dal gennaio Duemila a oggi, sul sito sono state condotte 20 conferenze di servizi cosiddette istruttorie, 11 conferenze di servizi cosiddette decisorie, oltre a numerose riunioni di segreteria tecnica per l'istruttoria degli elaborati progettuali che hanno visto la partecipazione dei rappresentanti dei Ministeri della salute e delle attività produttive, degli enti locali (Regioni, Provincia e Comune), degli istituti scientifici a livello nazionale (APAT e ICRAM – ora ISPRA –, ISS, ISPESL), dell'ARPA territorialmente competente, dell'ASL eccetera.

Nel corso delle suddette attività istruttorie sono emersi ulteriori elementi di criticità ambientale che hanno determinato la necessità di estendere la suddetta perimetrazione. In particolare, la piana di Gela, l'area agricola ubicata a monte in senso idrogeologico del polo petrolchimico, risulta interessata dalla presenza di attività di estrazione, trasporto e pretrattamento di greggio. EniMed (ex Eni Exploration&Production, ex Agip petroli) gestisce dagli anni Sessanta, dalla scoperta del giacimento petrolifero da parte dell'Agip mineraria, pozzi di estrazione di greggio (circa 80), centri di raccolta oli (CRO, dove il greggio viene separato dalle acque di strato prima dell'invio in raffineria) e condotte di trasporto del greggio (circa 60 km) dai pozzi produttivi ai centri oli e dai centri oli alla raffineria. Già nel 2004 Eni Exploration&Production aveva trasmesso al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio il piano di caratterizzazione generale di tali aree (seppur non ricomprese nella perimetrazione del sito di interesse nazionale) riconoscendo di fatto la necessità di un coordinamento dell'istruttoria tecnico-amministrativa da parte del ministero medesimo, vista la complessità delle attività di caratterizzazione, di messa in sicurezza di emergenza e di bonifica previste. Le conferenze di servizi istruttoria del 06.06.2007 e decisoria del 24.07.2007 hanno evidenziato la necessità di estendere la perimetrazione del sito di interesse nazionale di Gela inserendo i 60 km di condotte, con idonea fascia di rispetto, le 80 postazioni «aree pozzo» di estrazione del greggio nonché tutti i centri raccolta oli ancora non perimetrati, di competenza di EniMed. Oltre alle suddette aree, la Conferenza di servizi istruttoria del 31.07.08 ha chiesto agli enti locali di valutare la necessità di estendere la perimetrazione anche alla discarica Cipolla, in contrada Marabusca, e al-

#### Le aree private comprese nel perimetro del SIN di Gela

l'ASI di Gela, a nord del Petrolchimico.

Alla fine degli anni Cinquanta, la scoperta di petrolio greggio nel sottosuolo gelese da parte di Agip mineraria costituì un elemento decisivo per la realizzazione di uno stabilimento petrolchimico a lavorazione integrata. Nel 1959 la società ANIC (Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili) e la società finanziaria Sofid (Società finanziaria idrocarburi) costituirono la ANIC Gela Spa, investendo oltre 100 miliardi di lire. La posa della prima pietra del Petrolchimico avvenne il 19 giugno 1960. Nel 1962 entrarono in esercizio i primi impianti di raffinazione con una capacità di 3 milioni di tonnellate/anno di grezzo. La raffineria è entrata nel circuito Agip petroli nel 1992 e dal 2003 è di proprietà della Raffineria di Gela Spa.

La struttura produttiva del Petrolchimico, dotato di centrale termoelettrica propria, è costituita dalla raffinazione del

petrolio, dalla chimica organica e dalla petrolchimica, con produzione di etilene e acrilonitrile (prodotto base per la produzione di fibre sintetiche), e da quella inorganica con produzione di acido solforico, ammoniaca, cloro, soda, solfato di ammonio, urea e concimi complessi.

All'interno del perimetro del SIN di Gela sono attualmente presenti i seguenti soggetti:

- Syndial Spa (ex Agricoltura Spa in liquidazione, ex Enichem);
- EniMed Eni Mediterranea Idrocarburi Spa (ex ENI divisione Exploration&Production, ex Agip mineraria);
- Raffineria di Gela Spa (ex AGIP);
- ISAF (Industria Siciliana Acido Fosforico S.p.A. in liqui-
- Polimeri Europa Spa (ex Enichem).

Di questi solo EniMed, Raffineria di Gela e Polimeri Europa hanno impianti in attività.

#### Le aree pubbliche comprese nel perimetro del SIN di Gela

Le aree pubbliche comprese nel perimetro del SIN di Gela

- ■il Biviere di Gela;
- l'area marina;
- i tratti terminali dei torrenti Gattano, Acate e del fiume Gela;
- ■la discarica Cipolla.

Il Biviere di Gela è una laguna costiera con acque salmastre, molto importante per la sosta e lo svernamento dell'avifauna acquatica, riconosciuta zona umida di importanza internazionale dalla Convenzione di Ramsar (1971). Nel 1997 la Regione Siciliana ha istituito la Riserva naturale orientata (RNO) Biviere di Gela (331 ettari che comprendono il lago Biviere, di estensione pari a 120 ettari), affidandola in gestione alla LI-PU. L'area è anche stata individuata dalla Regione come «proposto sito di importanza comunitaria e zona di protezione speciale» ai sensi delle direttive «Habitat» (direttiva n. 92/43/CEE) e «Uccelli» (n. 79/409/CEE), per un'estensione di 3.666 ettari. Il Biviere di Gela presenta una serie di problematiche che possono essere ricondotte in linea generale, a carenza idrica, perdita di habitat, inquinamento delle acque e dei sedimenti, eutrofizzazione e salinizzazione, erosione costiera, nonché presenza di discariche abusive di rifiuti e abbandono di rifiuti plastici derivanti dalle attività di serricoltura.

Per l'area del Biviere sono in corso interventi di messa in sicurezza di emergenza mediante rimozione di rifiuti da parte della Prefettura di Caltanissetta, in qualità di commissario delegato per l'attuazione del «Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della Provincia di Caltanissetta», nonché la realizzazione di una recinzione con sistemi di videosorveglianza per evitare il ripetersi dei fenomeni di abbandono incontrollato di rifiuti. Il piano di caratterizzazione del Biviere di Gela, trasmesso dalla struttura commissariale, è stato approvato dalla Conferenza di servizi decisoria del 16.12.2005.

Per quanto riguarda le aree costiere e il tratto di mare ricompreso nella perimetrazione del sito di interesse nazionale di Gela, il piano di caratterizzazione dell'intera area marino-costiera predisposto da ICRAM è stato approvato dalla Conferenza di servizi decisoria del 18.11.2003. La Conferenza di servizi decisoria del 16.12.2005 ha chiesto ad APAT, data la presenza di fosfogessi nel sito di interesse nazionale di Gela, di trasmettere uno specifico parere che definisse nel dettaglio una idonea e puntuale procedura di caratterizzazione (in termini di numero e ubicazione dei sondaggi, metodiche di campionamento, determinazioni analitiche, sicurezza degli operatori ecc.) per la determinazione dell'eventuale presenza di radioattività nei sedimenti marini dell'area marina antistante il Petrolchimico di Gela.

Tale esigenza è nata in relazione alle attività produttive, svolte dall'ISAF nell'Isola 9 del polo petrolchimico, che riguardavano prevalentemente la produzione di acido fosforico e di acido solforico. Nella parte settentrionale dello stabilimento, in Isola 9, sono ubicati infatti gli impianti di produzione di acido fosforico e acido solforico; nella parte centrale e meridionale sono riconoscibili i silos delle fosforiti, il deposito acidi e i magazzini di stoccaggio dello zolfo e del solfato monoammonico.

ISAF è proprietaria anche della discarica di fosfogessi, ubicata a circa 4 chilometri a est dell'abitato di Gela (Cl), a sud della strada statale 115. Durante il periodo di funzionamento degli impianti per la produzione di fertilizzanti sono stati prodotti ingenti quantitativi di fosfogessi in parte stoccati (a partire dai primi anni Ottanta e fino al termine della produzione, nei primi anni Novanta) in una locale discarica di fosfogessi, appositamente realizzata, che attualmente si estende su una superficie di circa 55 ettari. Il conferimento in discarica avveniva tramite tubazioni che trasportavano il fosfogesso in sospensione nell'acqua di mare.

Nel corso delle conferenze di servizi decisorie per il sito di Gela è emersa la necessità di integrare l'attività di caratterizzazione chimico-fisica dell'area marina perimetrata (sedimenti, colonna d'acqua e biota) con un'indagine radiometrica preliminare, a seguito della constatazione che, dagli anni Cinquanta fino ai primi anni Ottanta, parte dei fosfogessi prodotti venivano sversati direttamente in mare. Il quantitativo di fosfogesso sversato nell'area marina antistante il polo petrolchimico di Gela è stimabile in circa 5 milioni di tonnellate, paragonabile quindi a quello accumulato nella discarica suddetta.

#### Stato di contaminazione del SIN

Gli elementi di maggiore criticità, da un punto di vista ambientale, del SIN di Gela sono, in sintesi, i seguenti:

- non adeguata efficacia idrochimica degli interventi di messa in sicurezza delle acque di falda adottati lungo l'affaccio a mare del Petrolchimico;
- grave ritardo nell'attuazione degli interventi di messa in sicurezza di emergenza e di bonifica dei suoli a fronte del grave stato di contaminazione dei suoli delle aree all'inter-



#### IL SITO DI INTERESSE NAZIONALE PER LA BONIFICA

no del polo petrolchimico; il ritardo nell'attuazione degli interventi di bonifica dei suoli comporta che l'inquinamento presente in tale matrice ambientale sia continuamente trasferito alla falda sottostante, alimentando il meccanismo di trasporto della contaminazione dalle aree a terra verso il bersaglio, costituito dal mare;

diffusa contaminazione della piana di Gela da metalli pesanti, idrocarburi e solventi aromatici associata alla presenza di fonti di contaminazione costituite dalle aree pozzo e dalle condotte di trasporto, nonché dai centri di raccolta oli di proprietà della EniMed; le numerose notifiche trasmesse da EniMed di incidenti, perdite, sversamenti e rotture di tubazioni, sia attuali sia pregresse, evidenziano lo stato di vetustà in cui versano le reti e le strutture connesse alle attività di estrazione del greggio, delineando una situazione di emergenza particolarmente complessa da un punto di vista ambientale e sanitario.

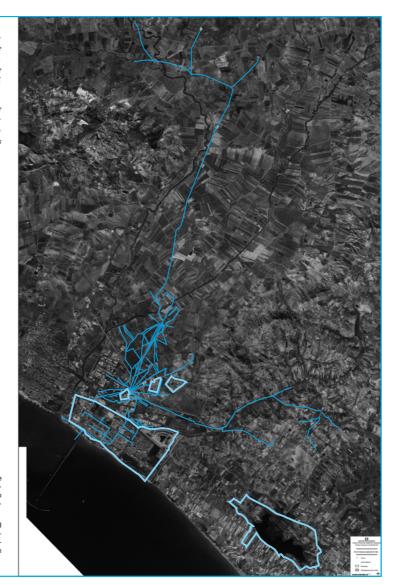
Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- 1. Decreto del Presidente della Repubblica 17.01.1995. Approvazione del piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta. G.U. n. 100 02.05.1995, supplemento ordinario
- Decreto Ministeriale 10.01.2000. Perimetrazione del sito di interesse nazionale di gela e priolo. G.U. n. 44 23.02.2000.

Figura 1. Mappa del territorio di Gela comprendente la città, l'industria e la pianura con le zone agricole: sono indicate le aree a terra del Sito di interesse nazionale per la bonifica (SIN), le aree di pozzo di estrazione di greggio, le linee di trasporto verso il centro di trattamento greggio.

Figure 1. Map of the Gela area, including the city, the petrochemical plants and the farmland: the Gela Land Reclamation Area of National Interest, crude oil wells and the pipelines towards the oil treatment plant are highlighted.



Fonte: gentile concessione del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, Direzione generale Qualità della vita, per il seminario del Gruppo di lavoro multidisciplinare su ambiente ed esposizio-ne a Gela; 14 marzo 2008, Roma.

Kindly permitted by the Ministry of Environment and Territory, Quality of life General Directorate, for the Se-minar of the multidisciplinary working group on "En-vironment and exposure in the Gela area"; March 14th 2008. Rome



#### CAPITOLO 2

#### La contaminazione ambientale nell'area di Gela

#### Environmental pollution in the area of Gela

#### Loredana Musmeci, Mario Carere, Fabrizio Falleni

Dipartimento ambiente e connessa prevenzione primaria, Istituto superiore di sanità, Roma Corrispondenza: Loredana Musmeci, e-mail: musmeci@iss.it

#### Introduzione

Su specifica richiesta del Ministero dell'ambiente, della tutela del territorio e del mare (MATTM) relativa alla «valutazione di impatto su ambiente e salute e stima dei costi economici dell'inquinamento in siti di bonifica di interesse nazionale», è stato svolto uno studio per valutare la contaminazione ambientale nell'area di Gela al fine di poter stimare il danno sanitario causato alla popolazione dalla stessa. Nell'ambito di tale studio è stata effettuata una raccolta di tutti i dati di caratterizzazione e monitoraggio effettuati sulle diverse matrici ambientali e dei dati relativi alla catena alimentare nell'area di Gela; è stata inoltre selezionata una serie di inquinanti indice per i quali sono state elaborate specifiche schede tossicologiche. Tale studio risulta necessario al fine di poter pervenire a un'associazione tra la contaminazione ambientale, i potenziali effetti tossicologici degli inquinanti e le patologie che sono state riscontrate nell'area di Gela

L'area di Gela comprende la città di Gela, la piana di Gela (che è attraversata da numerosi corsi d'acqua), una parte collinare e una costa marina bassa e sabbiosa che presenta a tratti pareti e rocce di formazione argillosa o calcarea sempre precedute dall'arenile. A pochi chilometri dalla città è anche presente una riserva acquatica di grande interesse naturalistico, il Biviere di Gela.

Il sito di bonifica di interesse nazionale (SIN) di Gela è stato perimetrato con decreto del Ministero dell'ambiente (MATTM) del 10 gennaio 2000¹ e ricade totalmente nel territorio del comune di Gela, dichiarato «area a elevato rischio di crisi ambientale» con delibera del Consiglio dei ministri del 30 novembre 1990 e, pertanto, è compreso nel «Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta» approvato con DPR del 17 gennaio 1995.

All'interno del perimetro del sito sono presenti sia aree private sia aree di competenza pubblica: le aree private hanno un'estensione complessiva di circa 5 km², mentre le superfici a mare sono pari a circa 46 km². Per quanto concerne le aree private, e in particolare il polo petrolchimico (Raffineria di Gela, Syndial, Polimeri Europa, ISAF in liquidazione, EniMed) si può rilevare che la quasi totalità delle aree è stata sottoposta a indagini di caratterizzazione ambientale con una maglia di campionamento di dettaglio pari a 50x50 m.

All'interno del perimetro del SIN di Gela sono presenti come prima detto: un polo industriale di rilevanti dimensioni costituito da grandi insediamenti produttivi, prevalentemente raffineria e stabilimenti petrolchimici, centri di stoccaggio e relative pipeline; vi sono inoltre discariche di rifiuti industriali. Tali attività negli anni hanno causato una contaminazione chimica di tutte le matrici ambientali con potenziali rischi sia per la salute umana sia per l'ambiente. Il sito di bonifica comprende anche l'area umida del Biviere di Gela e l'area marina compresa tra la foce del fiume Gattano e quella del torrente Acate, o Drillo.

#### Stato di contaminazione dell'area di interesse

E' stata effettuata una raccolta dei dati per valutare il grado di contaminazione chimica delle diverse matrici ambientali nell'area di Gela. La maggior parte delle informazioni sono derivate dai dati di caratterizzazione ambientale eseguite dalle aziende presenti nel SIN nell'ambito della procedura della bonifica prevista dalla normativa in materia. Tale analisi ha consentito di evidenziare un forte grado di compromissione delle matrici ambientali «suolo» e «acque di falda» derivante dalle attività antropiche presenti nel sito con un potenziale rischio sia per la salute umana sia per l'ambiente. In particolare, per alcune sostanze pericolose sono stati superati di diversi ordini di grandezza i limiti previsti nelle specifiche normative ambientali.<sup>2,3</sup> Va evidenziato che tali limiti sono stati elaborati sulla base della protezione per la salute umana e che quindi il loro superamento può in linea teorica determinare un rischio sanitario per la popolazione. Sono stati anche analizzati dati provenienti dai monitoraggi istituzionali effettuati dall'ARPA Sicilia in particolare per quanto riguarda i fiumi e le acque marinocostiere e l'aria. Inoltre sono stati raccolti i dati di letteratura disponibili e studi scientifici inerenti la contaminazione dell'area di Gela.

#### Acque sotterranee

L'inquinamento prevalente per le acque sotterranee all'interno del sito di bonifica di Gela è costituito da elevati superamenti, per diverse sostanze pericolose, delle concentrazioni riportate nel DLgs 152/2006 (parte IV Titolo V, tabella 2, allegato 5).<sup>2</sup> I dati disponibili sono quelli provenienti dai piani di caratterizzazione eseguiti delle



aziende presenti nell'interno del SIN e inviati al MATTM. Le sostanze pericolose presenti nell'acqua sotterranea sono prevalentemente metalli pesanti (arsenico, mercurio, nichel, manganese, ferro, piombo, alluminio, cobalto, selenio, vanadio, cadmio, manganese, ferro, cromo), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), composti alifatici clorurati cancerogeni e BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xileni), come si può vedere in tabella 1, dove sono elencati alcuni degli inquinanti presenti nell'acqua di falda e le concentrazioni massime riscontrate nel corso della caratterizzazione.

La contaminazione delle acque sotterranee è estremamente grave considerando anche la possibile interazione con le acque superficiali, sia interne sia marino-costiere. La nuova direttiva europea sulla protezione e gestione delle acque sotterranee, da recepire entro gennaio 2009, obbliga gli stati membri a definire i valori soglia per gli inquinanti che caratterizzano i corpi idrici sotterranei a rischio, avendo particolare riguardo all'impatto e al rapporto di detto corpo idrico per quanto concerne le acque superficiali associate e gli ecosistemi terrestri e acquatici connessi.4

Per quanto riguarda la qualità del suolo, all'interno del perimetro del sito di bonifica si rilevano numerosi superamenti delle concentrazioni limite presenti nel DLgs 152/2006 (parte IV Titolo V, tabella 1, allegato 5).<sup>2</sup> I dati disponibili sono quelli provenienti dalla caratterizzazione effettuata dalle aziende presenti nell'interno del SIN e inviati al MATTM. I parametri rilevati sono numerosi, come si può vedere dalle tabelle 2 e 3, e i superamenti dei valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC) sono in alcuni casi di diversi ordini di grandezza.

#### Acque marino-costiere

Nell'ambito del «Progetto del sistema di monitoraggio per la prima caratterizzazione dei corpi idrici superficiali della Regione Siciliana»<sup>5</sup> affidato all'ARPA Sicilia nell'ambito del monitoraggio marino-costiero, sono state effettuate analisi nell'area marino-costiera di Gela.

I fenomeni di inquinamento dell'ambiente marino-costiero nel golfo di Gela sono legati, vista l'assenza di efficaci barriere di contenimento, principalmente alle acque di falda contaminate dalle attività industriali del petrolchimico. Ulteriori fenomeni di inquinamento sono da mettere in relazione allo scarico delle acque di processo e di raffreddamento delle produzioni del polo industriale, alle attività portuali, allo sversamento in mare di reflui civili scarsamente o per nulla depurati, alle acque di dilavamento dei terreni agricoli.

Per quanto riguarda i sedimenti marini, sono state svolte analisi per le località Manfria, Gela e foce dell'Acate su diverse sostanze pericolose, tra cui metalli, IPA, policlorobenzeni (PCB) e pesticidi. I risultati sono stati confrontati con gli standard di qualità ambientali dell'ex DM 367/03 che definiva obiettivi ambientali in recepimento delle direttive europee inerenti alle acque.6

Per quanto riguarda tali dati devono essere segnalati i valori rilevati alla stazione di Gela per i PCB n. 138 e 153, superiori rispetto al limite previsto dal citato DM, e anche per il PCB n. 169 alla stazione foce Acate.

Sostanze	Concentrazioni rilevate (µg/L)	Limiti normativi (µg/L)
arsenico	250.000	10
cloruro di vinile	200.000	0,5
1,2 dicloroetano	3.252.000	3
mercurio	2.300	1
benzene	160.000	1
nichel	150	20
para-xilene	1.580	10
benzo(a)pirene	0,14	0,01

Tabella 1. Valori massimi di concentrazione rilevati nelle acque sotterranee per alcuni inquinanti e relativi limiti legislativi.

Table 1. Maximum values of some chemical substances in groundwaters and legislative threshold values

Gruppi	Sostanze
metalli pesanti	arsenico, mercurio, nichel, piombo, cadmio, cromo, antimonio, piomboalchili, vanadio
idrocarburi	(C<12 e C>12)
solventi aromatici	benzene, toluene, etilbenzene, stirene, xilene
composti alifatici clorurati cancerogeni	cloruro di vinile, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetilene, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetilene, tricoloroetilene
composti alifatici alogenati cancerogeni	bromoformio,dibromoclorometano, bromodiclorometano
idrocarburi policiclici aromatici	benzo(a)antracene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, dibenzo(a,h)antracene, indeno(1,2,3-cd)pirene

Tabella 2. Inquinanti presenti nei suoli nel perimetro del SIN.

Table 2. Pollutants in the soil of the SIN perimeter.

Sostanze	Concentrazioni rilevate (mg/kg)	CSC uso residenziale (mg/kg)
mercurio	118	1
arsenico	34,24	20
rame	203	120
cloruro di vinile	35	0,01
benzene	190	0,1
xileni	771	0,5
1,2 dicloroetano	1.000	0,2

Tabella 3. Valori massimi di concentrazione rilevati per alcuni inquinanti nel suolo e relativi limiti legislativi.

Table 3. Maximum values of some chemical substances in the soil and legislative threshold values

#### Acque superficiali (interne)

Nell'ambito del citato «Piano di monitoraggio per la prima classificazione dei corpi idrici superficiali» l'ARPA Sicilia ha analizzato la situazione dei fiumi nell'area di Gela.

#### Bacino idrografico fiume Gela

La stazione del fiume Gela è caratterizzata da uno stato di qualità ecologico e ambientale delle acque «sufficiente», derivante da un livello di inquinamento da macrodescrittori pari a 3 e da un indice biotico esteso di classe II, corrispondente a un ambiente in cui i valori degli elementi di qualità biologica mostrano segni di alterazione derivante dall'attività umana.

Il giudizio di qualità del corso d'acqua è condizionato dalla rilevazione sia di carichi organici sia di alcuni parametri aggiuntivi, come la presenza di alcuni pesticidi (aldicarb sulfossido, carbaril, pirimicarb, terbutilazina e terbutilazina desetil) rilevati però in concentrazioni vicine al limite di 0,1 µg/L individuato dal DL 31/01 per le acque destinate al consumo umano, con l'eccezione dell'aldicarb sulfossido  $(0,3 \mu g/L)$ .

Per quanto riguarda le altre sostanze analizzate, il rame (fino a 21 μg/L), il cromo (fino a 6 μg/L) e lo zinco (fino a 32 μg/L) sono presenti a concentrazioni elevate, ove confrontate con le predicted no effect concentration (PNEC) individuate da uno studio della Commissione europea relativo alla prioritizzazione delle sostanze negli ambienti acquatici europei.8

#### Bacino idrografico fiume Acate

Una stazione del bacino rientra nella classe IV di qualità ecologica, con valori di IBE (indice biotico esteso) compresi tra 5 e 4 («ambiente molto alterato»), e un livello LIM (livello di inquinamento espresso dai macrodescrittori) pari alla classe V.

Nella stazione ubicata più a valle si registra un peggioramento della classe di qualità biologica, con valori di IBE attribuibili alla classe V («ambiente fortemente inquinato») e un miglioramento per quanto riguarda il livello di inquinamento da macrodescrittori (classe III).

Lo stato ecologico e ambientale del corso d'acqua valutato nelle stazioni di monitoraggio è risultato «pessimo», valutazione attribuibile a un inquinamento di origine civile. Per quanto riguarda i parametri chimici individuati in colonna d'acqua in una stazione, risulta rilevante la concentrazione di mercurio di 2 µg/L registrata nel campionamento del dicembre 2005: per tale sostanza infatti il limite individuato dalla direttiva europea sulle sostanze prioritarie (2008/105/CE)<sup>9</sup> è 0,05 μg/L per la tossicità cronica e 0,07 μg/L per quella acuta (tale limite inoltre non è considerato cautelativo dalla stessa direttiva, che suggerisce agli stati membri di abbassare ulteriormente tale valore).

Risultano notevolmente elevati anche i valori di rame (fino a 15  $\mu$ g/L) e di zinco (fino a 58  $\mu$ g/L).

Per i metalli è necessario valutare l'eventuale presenza di background naturali.

Per quanto riguarda i pesticidi, ne sono stati analizzati circa 100 in colonna d'acqua: i valori sono tutti sotto il limite di rilevabilità, tranne per il carbaril (0,3 µg/L).

#### Biviere di Gela

Nell'interno del sito di bonifica di interesse nazionale è presente la Riserva naturale orientata del Biviere di Gela, di elevato interesse ornitologico (331 ettari che comprendono il lago Biviere, che ha un'estensione di 120 ettari) in gestione alla LIPU (Lega italiana protezione uccelli).

Il lago naturale Biviere di Gela (livello medio: 8 metri) fa parte del bacino idrografico del fiume Acate. I fiumi immissari sono l'Acate e il Valle Torta, l'emissario il Valle Torta. L'area del lago è di 1,2 km<sup>2</sup>, la profondità massima è di 8,45 metri.

Le analisi effettuate dall'ARPA Sicilia hanno classificato lo stato ambientale del lago come scadente, valutazione dovuta in particolare all'aspetto ecologico.

#### Qualità dell'aria

I dati forniti dall'ARPA Sicilia, anche se frammentari e riguardanti gli ultimi anni, rivelano superamenti nell'aria ambiente cittadina di alcuni parametri come il benzene, gli idrocarburi non metanici e i PM10 contenenti metalli pesanti come il nichel.

Uno studio scientifico ha dimostrato che l'intera area di Gela è pesantemente influenzata da emissioni di metalli e metalloidi provenienti sia da traffico auto veicolare sia da inquinamento industriale. 10 In particolare, lo studio evidenzia l'inquinamento del particolato stesso presente nell'aerosol analizzando la deposizione del particolato su aghi di pino. L'analisi degli aghi di pino costituisce un metodo veloce di monitoraggio degli inquinanti presenti in aria: gli aghi di pino forniscono infatti informazioni a lungo termine anche sull'impatto di bassi livelli di inquinanti.

L'area di studio è caratterizzata da un periodo di estrema siccità tra aprile a settembre, e di pioggia moderata da ottobre a marzo. La piovosità normale è di 354 mm. I venti generalmente originano da nord-est e da sud-ovest; durante i periodi in cui non c'è vento la città è particolarmente vulnerabile alle emissioni degli inquinanti nell'area industriale e alle altre fonti potenziali di inquinamento atmosferico.

Nello studio specifico sono stati analizzati 41 campioni di aghi di pino della specie Pinus halepensis e due campioni compositi di polveri stradali; le informazioni sull'origine naturale o antropogenica dei metalli pesanti è stata dedotta attraverso analisi fattoriale e mappe di distribuzione degli elementi.

#### LA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE

L'impianto del petrolchimico appare sempre associato ad alti livelli di arsenico, molibdeno, nichel, selenio, zolfo, vanadio e zinco. piombo, rame, platino, palladio, antimonio e, in parte, lo zinco, sembrano essere più associati alle emissioni da traffico auto veicolare.

Da tale studio è emerso che la media dei contenuti di metalli pesanti negli aghi di pino nell'area di Gela è più elevata di quella presente nella più grande città siciliana (Palermo). A tal proposito l'ISS ha effettuato un'ulteriore campagna di campionamento nel mese di luglio 2008 degli aghi di pino nell'area di Gela. Sono stati analizzati arsenico, mercurio, cadmio, piombo e cromo. I risultati analitici preliminari hanno rivelato che in alcune aree (lungo la direzione prevalente dei venti) vi è un accumulo maggiore di alcuni elementi.

#### La scelta degli inquinanti indice

Al fine di poter pervenire a una valutazione dei danni sanitario e ambientale è stato effettuato uno studio specifico per individuare i contaminanti prioritari per le aree di Gela. Tale studio risulta fondamentale ai fini di valutare la relazione tra la contaminazione delle diverse matrici ambientali e gli effetti sulla salute umana rilevati. Esso è stato effettuato sulla base delle risultanze dei piani di caratterizzazione realizzati, correlando la contaminazione nelle varie matrici ambientali campionate, in particolare acqua di falda, suoli e sedimenti marini e fluviali (tabella 4).

Per quanto riguarda l'area di Gela si è fatto riferimento ai seguenti criteri, tenendo conto dello studio del MATTM sulla caratterizzazione nell'ambito della bonifica del sito di interesse nazionale:

- livelli di concentrazione riscontrati;
- diffusione della contaminazione nelle aree di interesse;
- corrispondenza tra superamenti riscontrati per i terreni e per le acque sotterranee.

Per le sostanze individuate come prioritarie per l'area di Gela sono state elaborate schede tossicologiche in cui vengono sintetizzati, per ognuna delle sostanze in questione:

proprietà generali;

Inorganici	Organici
arsenico	1,2 dicloroetano
cadmio	BTEX (benzene, toluene, xileni, etilbenzene)
cobalto	cloruro di vinile
cromo vi	esaclorobenzene
mercurio e composti	idrocarburi C<12
nichel	idrocarburi C>12
piombo (anche piombo-alchili)	IPA (benzo(a)pirene, benzo(b)fluorantene, benzo(a)antracene)
vanadio	PCBs
rame	

Tabella 4. Contaminanti indice nell'area di Gela.

Table 4. Priority pollutants in the area of Gela.

- descrizione dei diversi effetti di tossicità umana e relativi livelli di soglia tossicologica riportati sia per la via inalatoria sia per la via orale;
- effetti sul sistema endocrino, riproduttivo e sullo sviluppo;
- effetti mutageni e cancerogeni;
- ■vie di esposizione.
- proprietà di ecotossicità acquatica per le sostanze prioritarie individuate dalla direttiva quadro Acque 2000/60/CE;
- normativa nazionale e internazionale di riferimento;
- ■riferimento alle linee guida OMS per il consumo acqua potabile.

L'elaborazione delle schede è necessaria ai fini della valutazione dell'associazione tra contaminazione delle matrici ambientali e relativi effetti sulla salute umana nelle aree di Gela. In particolare, nell'ambito dell'elaborazione delle schede si è data priorità alla valutazione dei livelli soglia associati ai diversi effetti tossici che possono essere causati da una sostanza attraverso la via inalatoria e la via di ingestione.

I riferimenti bibliografici principali delle schede tossicologiche elaborate sono: Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), 11 Hazardous substances database (HSDB), Organizzazione mondiale della sanità (OMS), DG Environment, Risk assessment report (RAR) dell'European chemical bureau (ECB).<sup>12</sup>

#### Preliminare valutazione di rischio

L'analisi della contaminazione chimica delle matrici ambientali nell'area di Gela conduce a ipotizzare scenari di esposizione sia diretta sia indiretta per la popolazione sia attraverso la via inalatoria sia attraverso quella per ingestione, in particolare di acqua potabile, oppure attraverso l'utilizzo di acqua di falda contaminata utilizzata a uso irriguo.

Per effettuare una valutazione di rischio è necessario anche tenere conto sia della durata dell'esposizione a cui la popolazione è stata sottoposta sia del fatto che gli inquinanti sono molteplici e possono essere presenti in forma di miscele, motivo per cui se si valutassero gli inquinanti singolarmente il rischio potrebbe essere sottostimato.

Per quanto riguarda la via orale, i dati di inquinamento della falda nell'interno del sito di bonifica portano a ipotizzare un'esposizione rilevante per la popolazione; sebbene non ci siano dati che confermano l'ingestione di acqua contaminata da parte della popolazione, si possono supporre scenari passati in cui parte della popolazione abbia consumato acqua attraverso, per esempio, lo scavo di pozzi privati, abusivi o no; tale acqua inoltre potrebbe essere stata utilizzata, come sopradetto, per usi irrigui, con conseguente rischio sanitario. I parametri rilevati nell'acqua di falda con i superamenti più rilevanti dei limiti normativi sono l'arsenico, il benzene, l'1,2 dicloroetano, il cloruro di vinile e il mercurio, che talvolta raggiungono concentrazioni mai riscontrate prima in letteratura.

L'inquinamento della falda ha causato negli anni (sicuramente prima dell'inizio dei lavori di bonifica) un inquinamento dell'area marino-costiera antistante con conseguente rischio per la catena alimentare in relazione al pescato. Sono rilevanti anche i dati relativi all'inquinamento del suolo all'interno del sito di bonifica, dove in alcuni casi si superano di migliaia di volte i limiti normativi. Sono stati registrati superamenti anche in aree all'interno del sito adibite a uso agricolo e definite di background. Si può ipotizzare che i contaminanti, attraverso eventi atmosferici, vengano deadsorbiti dal suolo e trasferiti nel comparto aereo o nelle acque sotterranee, con conseguente rischio sanitario per la popolazione. Un ulteriore rischio potrebbe derivare dal consumo di frutta o vegetali coltivati in aree contaminate o dal trasferimento degli inquinanti negli animali da allevamento.

Le analisi dell'ARPA Sicilia hanno inoltre evidenziato una contaminazione sia del fiume Gela sia del fiume Acate, con superamenti dei limiti consentiti dalla normativa nazionale per alcune sostanze pericolose come alcuni pesticidi, rame, zinco e mercurio. Anche in questo caso si può supporre un'esposizione per la popolazione in particolare per quanto riguarda l'ingestione di verdure o frutta irrigate con l'acqua fluviale.

Per quanto riguarda l'inquinamento dell'aria, i dati di monitoraggio non sono relativi a tutti gli inquinanti emessi dall'impianto industriale. Lo studio di biomonitoraggio ambientale è però sicuramente un indicatore di contaminazione del comparto aereo, quindi il rischio per la via inalatoria può essere considerato rilevante, anche se è limitato ad alcuni parametri.

#### L'esempio dell'1,2 dicloroetano

Per gli inquinanti indice presenti in diverse matrici ambientali e i cui limiti di concentrazione sono di diversi ordini di grandezza superiori ai limiti normativi, sono in corso valutazioni di rischio preliminari, che però soffrono di alcune limitazioni dovute alla mancanza in particolare di dati relativi alla dieta.

Per esempio, per quanto riguarda la sostanza 1,2 dicloroetano (1,2 DCE) sono state rilevate quantità elevatissime nell'acqua di falda e nel suolo nell'interno del sito di bonifica. Se viene rilasciata nel suolo, a causa della sua mobilità tale sostanza tende a volatilizzare rapidamente o a lisciviare nell'acqua sotterranea. Il tempo di dimezzamento in acque anaerobiche è di circa 400 giorni.

Per quanto riguarda gli effetti sulla salute umana essi possono derivare da inalazione, ingestione o contatto dermico. Gli effetti tossici principali riguardano il fegato, i reni e i sistemi immunitario, cardiovascolare e nervoso. Sono disponibili informazioni limitate riguardo agli effetti sull'uomo, la maggior parte si riferisce a persone decedute a seguito di esposizioni acute. Gli studi su animali rivelano

anche altri effetti importanti, in particolare di tipo genotossico e cancerogeno. L'International agency for research on cancer (IARC) ha classificato l'1,2 DCE nel gruppo 2B (possibile cancerogeno per l'uomo).

Tale sostanza è considerata come prioritaria per gli ambienti acquatici dall'Unione europea e gli stati membri hanno l'obbligo di ridurre scarichi, rilasci, emissioni e perdite di 1,2 DCE entro una data prestabilita. <sup>13</sup>

L'esposizione della popolazione potrebbe essere ipoteticamente avvenuta attraverso il consumo diretto di acqua potabile o di vegetali, ortaggi, frutta irrigati con acqua contaminata (o, anche, mediante l'ingestione di suolo contaminato).

In particolare, nell'acqua di falda nel 2006 sono state rilevate concentrazioni di 1,2 DCE fino a 3.252.000 µg/L, valore probabilmente mai riportato fino ad allora in letteratura (i valori medi nei siti statunitensi contaminati sono di 175 ppb). Il limite individuato dal DL 31/01 per le acque destinate al consumo umano è di 3 µg/L che corrisponde a un rischio incrementale cancerogeno pari a  $1x10^{-6}$ .

Per quanto riguarda il suolo, sono state riscontrate concentrazioni di 1.000 mg/kg rispetto a un valore limite di 0,2 mg/kg (uso verde) e 5 mg/kg (uso industriale).

Al fine della valutazione si è ritenuto utile anche il confronto dei livelli riscontrati con i livelli minimi di rischio (MRL) definiti dall'ATSDR, che rappresentano una stima dell'esposizione umana a una sostanza che probabilmente non dà rischi di effetti tossici (non cancerogeni) rispetto a un tempo specifico di durata dell'esposizione. Gli MRL sono derivati quando vi siano dati sufficienti e di qualità tali da identificare gli organi target degli effetti o l'effetto più significativo nell'ambito di una specifica via di esposizione. Possono essere derivati per esposizioni acute, intermedie e croniche per via inalatoria e orale.

Gli MRL definiti dall'ATSDR per l'1,2 DCE sono:

- via inalatoria, esposizione intermedia e cronica: 0,6 ppm (istopatologia del fegato);
- via orale, esposizione intermedia: 0,2 mg/kg/giorno (aumento di peso del rene).

Tale MRL orale viene superata abbondantemente ipotizzando un'esposizione ai valori rilevati.

#### Conclusioni

Lo studio effettuato sulla contaminazione ambientale dell'area di Gela è stato elaborato tenendo conto dell'obiettivo finale: la valutazione del danno sanitario. A tal fine sono emerse alcune criticità nella raccolta dei dati disponibili che possono in parte influenzare l'accuratezza della stima finale del danno sanitario. In particolare, sono carenti i dati sulla contaminazione chimica della dieta dei gelesi (vegetali, ortaggi, prodotti ittici, molluschi, prodotti zootecnici), un elemento chiave per valutare l'esposizione potenziale della popolazione e per associare la conta-

#### LA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE

minazione ambientale alla presenza di patologie in eccesso nell'area.

Per quanto riguarda l'acqua potabile, i dati disponibili sono sporadici e non riguardano le sostanze rilevate in concentrazioni elevatissime nell'acqua di falda all'interno del SIN.

Per quanto concerne il comparto aria, è monitorato un numero esiguo di inquinanti, che non sempre corrispondono a quelli rilevati nelle matrici ambientali nell'ambito del SIN. Per esempio, potrebbe essere utile misurare la quantità di 1,2 DCE, che è un composto volatile, nell'aria.

Una buona mole di informazioni è derivata dal monitoraggio dei corpi idrici superficiali effettuati dall'ARPA Sicilia in conformità con le disposizioni della normativa nazionale di riferimento. Tale monitoraggio risulta rilevante come numero di parametri e frequenza di monitoraggio, anche se l'ubicazione delle stazioni dei fiumi non sempre è rappresentativa delle pressioni antropiche presenti nell'area.

Inoltre, risulta quanto mai necessaria la caratterizzazione dell'ambiente marino-costiero anche per quanto riguarda la colonna d'acqua, che potrebbe essere influenzata dalla contaminazione delle acque sotterranee che drenano ver-

E' stata infine rilevata la carenza di dati analitici relativi alla qualità delle matrici ambientali all'esterno del sito di bonifica: tali informazioni sono importanti al fine di valutare in maniera esaustiva l'esposizione per la popolazione. I dati sul suolo e sull'acqua di falda all'interno del SIN sono invece esaustivi e forniscono importanti informazioni necessarie al fine di valutare le necessarie misure di mitigazione.

Alla luce della contaminazione attualmente presente nell'area di Gela appare quanto mai urgente l'adozione di tutte le misure di bonifica necessarie per arginare e ridurre la contaminazione, in particolare dei suoli e dell'acqua di falda, e per ridurre ulteriormente le emissioni di inquinanti nell'aria al fine di limitare l'esposizione per la popolazione.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- Decreto Ministeriale 10.01.2000. Perimetrazione del sito di interesse nazionale di gela e priolo. G.U. n. 44 23.02.2000.
- Decreto Legislativo n. 152 03.04.2006. Norme in materia ambientale. G.U. n. 88 14.04.2006, supplemento ordinario n. 96
- Decreto Legislativo n. 31 02.02.2001. Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. G.U. serie generale n. 52 03.03.2001.
- 4. Unione europea. Directive 2006/118/EC of the European parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official journal of the Euroean Union L 372/19.
- ARPA Sicilia. Progetto del sistema di monitoraggio per la prima caratterizzazione dei corpi idrici della Regione Siciliana. Studi applicativi finalizzati all'attivazione del sistema di monitoraggio delle acque marino costiere della Regione Sicilia, rapporto finale
- Decreto Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio n. 367 06.11.2003, Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152. G.U. n. 5 08.01.2004.
- ARPA Sicilia (2007). Piano di Monitoraggio per la prima caratte-rizzazione dei corpi idrici superficiali della Regione Siciliana. Monitoraggio Qualitativo e Classificazione delle acque superficiali. Parte II. Sicilia Orientale.
- Comunità europea (1999). Study on the prioritisation of the substances dangerous to the aquatic environment, June 1999. EC Commission ref 98/788 (3040/DEB/E1), Office for Official Publications of the European Communities
- Unione europea. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EC, 85/513/EEC,84/156/EEC,84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC. Official journal of the European Union L 348/84.
- 10. Bosco ML, Varrica D, Dongarrà G. Case Study: Inorganic Pollutants Associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. Environ Res 2005; 99: 18-30.
- 11. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profiles. http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html
- 12. European Commission. Joint Research Center ECB (European Chemicals Bureau). Report Risk Assessment (RAR). http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=ora
- 13. Unione europea (2001). Decision 2455/01/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. Official journal of European Communities L331, 15.12.2001.



### L'esercizio della raffineria di Gela e il suo impatto sull'ambiente

#### Operation of Gela refinery and its impact on the environment

#### Giuseppe Mininni

CNR Istituto di ricerca sulle acque, Area della ricerca di Roma 1, via Salaria km 29,3 00016 Monterotondo, Roma Corrispondenza: Giuseppe Minnini, e-mail: mininni@irsa.cnr.it

#### Descrizione generale del complesso petrolchimico di Gela

A circa un chilometro dall'abitato di Gela, in località Piana del Signore, è situato il complesso petrolchimico costituito dalla Raffineria di Gela, che occupa un'area di circa 500 ettari. Tale area è divisa in 28 isole, 24 delle quali sono occupate dalla raffineria. All'interno di questo complesso c'è una rete stradale di 26 chilometri e una rete ferroviaria di 16 chilometri.

La struttura produttiva della raffineria si articola in un ciclo produttivo integrato in quanto la materia prima (petrolio greggio) è distillata e sottoposta a una serie di processi per la conversione termica e catalitica in prodotti finali energetici (benzine, gasoli, prodotti petroliferi liquefatti).

Il ciclo operativo della raffineria consiste nel sistema di approvvigionamento del petrolio locale ed esterno, di semilavorati e del coke, nella conversione in vari prodotti petroliferi, nella movimentazione di questi via mare, via terra e via ferrovia, nello stoccaggio dei vari prodotti nel parco serbatoi (oltre 100), aventi una capacità totale di circa 1.200.000 m<sup>3</sup>.

Il ciclo produttivo inizia negli impianti primari di distillazione dove sono separati gas, GPL, nafta, kerosene, gasolio e residui. Queste produzioni si realizzano negli impianti Topping 1 e 2, dalla potenzialità di oltre 5 milioni tonnellate/anno, integrati con gli impianti Vacuum, Coking e FCC (fluid catalytic cracking)

I distillati leggeri provenienti dal Topping sono trattati negli impianti di desolforazione, mentre i distillati pesanti sono inviati all'impianto catalitico a letto fluido (FCC) dove sono convertiti in gas, GPL, benzina, gasolio e olio combustibile. Negli impianti Reforming, Motor fuel e BTX sono prodotti vari tipi di combustibili: i trattamenti sono finalizzati alla desolforazione con idrogeno e all'aumento del numero di ottani. Nei forni di raffineria sono impiegati olio combustibile e fuel gas. Nella centrale termica di produzione di energia elettrica è utilizzato anche il pet coke residuo del processo di coking e quello eventualmente acquistato all'esterno.

In tutti i processi descritti si ha una produzione di gas (idrogeno, metano, etano, idrogeno solforato) che costituisce la carica per l'impianto di recupero gas. Il gas desolforato è immesso nella rete fuel gas di raffineria e utilizzato come sorgente energetica.

La Raffineria di Gela gestisce, inoltre, una serie di servizi accessori tra i quali:

- una centrale termoelettrica con potenza pari a circa 260 MW, collegata alla rete di distribuzione dell'energia elettrica della stessa raffineria e alla rete Enel, alla quale è venduta una parte dell'energia prodotta;
- un impianto di trattamento chimico-fisico delle acque di scarico industriali e un impianto biologico di finitura;
- un impianto di dissalazione con produzione pari a circa 20 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/anno di acqua dissalata utilizzata dall'Ente acquedotto siciliano (EAS);
- un impianto di frazionamento dell'aria per la produzione di ossigeno e azoto: l'ossigeno è utilizzato nell'impianto Texaco di produzione di idrogeno per cracking del metano, l'azoto è inviato nella linea di regolazione pneumatica di numerosi impianti e per la bonifica delle apparecchiature;
- un sistema di blow down, di sicurezza di stabilimento, per lo smaltimento per combustione del fuel gas in esubero rispetto a quello immediatamente utilizzabile. Il sistema dovrebbe essere attivato solo in relazione all'insorgenza di emergenze dovute a varie cause esterne o a malfunzionamenti degli impianti dedicati all'utilizzazione del fuel gas. Le torce sono dotate sulla sommità di un bruciatore pilota sempre acceso per garantire l'immediata accensione dei prodotti smaltiti.

#### Materie prime e prodotti

La Raffineria di Gela utilizza le materie prime riportate in tabella 1, produce i combustibili e i carburanti riportati in tabella 2 e i beni di consumo riportati in tabella 3.

Le concentrazioni indicative di zolfo presenti nei combustibili impiegati sono elencate in tabella 4.

#### Fuel gas di raffineria

Da quasi tutte le operazioni di raffineria hanno origine, in quantità più o meno abbondanti, prodotti gassosi, denominati «fuel gas».

La composizione di questi prodotti è variabile, non solo tra processo e processo, ma anche per uno stesso processo, in dipendenza di differenti condizioni di alimentazione e di esercizio (temperatura, pressione). I componenti dei gas di raffineria sono per la maggior parte costituiti da idrogeno, idrocarburi saturi e non saturi fino a C<sub>5</sub>, composti solforati leggeri (prevalentemente idrogeno solforato e mercaptani con uno-due atomi di carbonio). Alcune correnti gassose di raffineria, per esempio i gas di rigenerazione dei catalizzatori di cracking e di reforming, possono



Materie prime	t/anno	
greggi nazionali	1.500.000	
greggi esteri	2.300.000	
residui nazionali	105.000	
residui esteri	700	
gasolio (carica FCC)	180.000	
buteni e butano	40.000	
metanolo	18.000	
metilfluido	350	
etilfluido	85	
acetofenone	10	
benzina pirolitica	300.000	
totale prodotti petrolife		
e dell'industria chimica		
acqua demineralizzata	3.600.000	m <sup>3</sup> /anno
condensa da dissalator	re 1.400.000	m <sup>3</sup> /anno

Tabella 1. Materie prime utilizzate dalla Raffineria di Gela.

Table 1. Primary materials used in the Gela refinery.

Prodotti		t/anno
GPL	propano	30.000
	GPL miscela	65.000
benzine	senza piombo	40.000
	super	630.000
	semilavorata	450.000
	alchilata	5.500
gasoli	motori	1.350.000
	riscaldamento	85.000
	flussante	550.000
oli combustibili	fluidissimo	25.000
	fluido	10.000
	denso	350.000
	bitumi	35.000
coke (come combustibile		585.000
per la centrale termoelettrica)		
gas combustibile		280.000
totale		4.490.500

Tabella 2. Prodotti della Raffineria di Gela.

Table 2. Products of the Gela refinery.

Beni di consumo	t/anno
acido solforico	160.000
zolfo	35.000
totale	195.000
vapore a 35 ate	1.250.000
vapore a 18 ate	750.000
vapore a 6 ate	1.500.000
vapore a 2,3 ate	1.100.000
acqua surriscaldata	250.000
totale	5.240.000
energia elettrica	2.000.000 MWh/anno

Tabella 3. Produzione di beni di consumo

Table 3. Utilities production.

	Olio comb. ATZ	Olio omb. BTZ	Fuel gas	Coke auto- prodotto	Coke BTZ
concentrazione di zolfo(% in peso)	2,2-3,0	1,0	0,01- 1,74	5,0- 7,0	1,0

Tabella 4. Concentrazione di zolfo (% in peso) nei combustibili impiegati dalla Raffineria di Gela.

Table 4. Sulphur concentration of fuels used in the Gela refinery.

contenere quantità rilevanti di azoto e di ossidi di carbonio. I gas provenienti dagli impianti di distillazione primaria (topping) sono caratterizzati da un alto tenore di idrocarburi saturi, soprattutto nell'intervallo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. Nella maggior parte dei casi, infatti, gli idrocarburi incondensabili  $C_1$  e  $C_2$  sono separati dal petrolio grezzo durante le operazioni di stabilizzazione o, comunque, prima dell'entrata del greggio in raffineria. I gas di reforming catalitico sono caratterizzati da un elevato tenore di idrogeno, proveniente dalle reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi naftenici e di deidrociclizzazione degli idrocarburi paraffinici a C<sub>6</sub> e oltre. Gli idrocarburi leggeri presenti in tali gas provengono prevalentemente dalle reazioni di hydrocracking. I gas di reforming catalitico debutanizzati (privati cioè delle frazioni C<sub>4</sub> e superiori) contengono dal 53 al 96% di idrogeno. Il tenore di idrogeno di tali gas dipende soprattutto da due fattori: pressione di esercizio nei reattori e severità del reforming.

I gas di cracking (sia termico sia catalitico) sono caratterizzati da un contenuto piuttosto rilevante di idrocarburi non saturi. Nel cracking termico (coking) è maggiore la concentrazione di gas incondensabili (fino a C2), mentre nel cracking catalitico prevalgono i componenti liquefacibili (C3-C4). La quantità di gas prodotto rispetto all'alimentazione è funzione prevalentemente della temperatura di esercizio, della natura e dello stato del catalizzatore, del tempo di contatto tra olio e catalizzatore. Meno rilevante è invece l'influenza della composizione dell'alimentazione.

Ī gas provenienti da «hydrocracking», come pure quelli da processi di dealchilazione degli aromatici e di isomerizzazione, sono sostanzialmente formati da idrocarburi saturi, dato che tutti i processi in questione si realizzano in atmosfera di

Il fuel gas è un prodotto intermedio che non esce come tale dalla raffineria che lo ha prodotto, ma è trattato per ricavarne la quantità maggiore possibile di prodotti commercializzabili. I gas provenienti dalle diverse unità sono, infatti, frazionati e raffinati con metodi tradizionali per renderne massima la resa in propano e butano (gas di petrolio liquefatti). Le frazioni incondensabili, insieme con quantità minori di C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>, sono utilizzate come combustibile nei forni di raffineria, previa desolforazione. Il fuel gas non utilizzato o utilizzabile è inviato al sistema di blow down (torce).

Destinazione diversa hanno i gas ricchi di idrogeno provenienti dal reforming. Essi sono in gran parte usati per idrodesolfora-

Tabella 5. Esempio di composizione (% in volume) di gas di raffineria de-rivanti da operazioni fisiche.

Table 5. Typical gas compositions (% volume) in a refinery.

Componenti	Gas di testa da topping	Gas di stabilizzazione	Gas da splitter	Gas alla torcia
H <sub>2</sub>				1,33
CH <sub>4</sub>	6,97	2,82	3,66	3,78
C <sub>2</sub>	9,01	4,76	2,90	5,65
C <sub>3</sub>	31,23	37,16	10,62	34,57
iso-C <sub>4</sub>	12,42	25,39	19,15	16,94
n-C <sub>4</sub>	24,17	29,86	45,13	29,05
C <sub>5</sub>	15,51		18,49	8,43
H <sub>2</sub> S	0,69	0,005	0,05	0,25
	100,00	99,995	100,00	100,00
densità/densità aria	1,772	1,783	2,007	2,307
densità assoluta kg/L	2,291	2,305	2,594	1,785
peso molecolare medio	50,3	50,2	56,9	50,5

Punto di	Nome	Portata					Flus	ssi di ma	ssa				
emissione	impianto	media normalizzata	polveri	H <sub>2</sub> S	HCI	HF	SOx	sov	NH <sub>3</sub>	СО	NOx	V	Ni
		Nm³/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/h
E1	Topping 1	27.457	1,231	0,440	1,004	0,080	1,59	0,247	0,022	0,011	4,421	36,52	11,53
E2	Topping 2	36.795	1,013		1,122	0,023	11,22	0,039		0,015	8,904	25,02	11,04
E3	SNOX	1.104.508	0,376		17,937	3,015	627,36	2,794		107,690	176,721		2,21
E4	FCC	140.874	39,897		0,583	0,037	77,62	0,039	0,487	1,972	13,806	12,68	9,86
E5	Vacuum 1	17.808	0,153	0,049	0,199	0,113	8,35	0,007		0,018	4,630	2,32	0,71
E6	Vacuum 2 *	17.808	0,153	0,049	0,199	0,113	8,35	0,007	0,018	0,018	4,630	2,32	0,71
E7	Coking 1	55.409	0,320		0,032	0,000	6,93		0,218	0,776	32,248	0,00	0,00
E8	BTX 1	4.622	0,020		0,241		0,65			0,020	0,938		
E9	BTX 2	13.878	0,094		0,638	0,002	0,83	0,045		0,017	2,290		0,28
E10	Motor fuel oil 101	6.447	0,002		0,262	0,001	0,80	0,003		0,005	1,418	0,02	
E11	Motor fuel oil 102/103	21.516	0,038		0,553		11,90	0,252		0,151	1,205		
E12	Desolforazione flussanti	5.052	0,029		0,298	0,002	0,32	0,002		0,020	2,066		
E13	Desolforazione gasoli	25.952	0,030		0,743	0,020	2,41	0,150	0,260	3,504	0,05	0,03	
E14	Platfining F1/F2	6.185	0,030		0,321	0,010	0,51	0,001		0,062	0,501		
E15	Alchilazione F1	12.243	0,089		0,161	0,179	1,71	0,018	0,014	0,147	2,436	0,00	0,00
E16	Claus B2	21.692	0,837	0,692	0,568	0,013	281,64	0,022	0,376	0,043	1,627	0,22	0,22
E17	Texaco V303A	8.750	0,001		0,228	0,013	7,54	0,005		0,044	0,026	0,01	0,03
E18	Texaco V303B	13.296	0,008		0,103	0,015	0,21	0,008	0,003	15,197	0,399	0,01	
E19	Acido solforico C6	45.946	0,710	0,649	0,187	0,059	2,07	0,013	0,101	0,230	1,103		
E20	Acido solforico MK1	197	0,001	0,031	0,007	0,004	0,01	0,007	0,001	0,004	0,007		
E21/1	CTE-1	31.163	1,222	1,575	1,300	0,015	11,53	0,013	0,007	0,249	48,676	1,56	0,62
E21/2	CTE-2	31.414	0,266	1,110	0,698	0,012	6,25	0,016	0,006	0,471	29,152	1,26	0,63
E21/3	CTE-3	24.822	0,777	0,994	0,539	0,008	8,17	0,009		0,323	40,956	0,25	0,25
E21/4	CTE-4	278.143	136,521	6,584	6,720	0,111	111,26	0,267	0,058	0,834	172,171	500,66	186,36
E22	Coking 2 F301	26.426	0,288	0,271	0,439	0,029	1,66	0,016	0,005	0,053	8,139	0,05	0,26
	Totale	1.978.403	184,11	12,44	35,08	3,87	1.190,91	3,98	1,32	128,63	561,97	582,91	224,75

Tabella 6. Emissioni della Raffineria di Gela nel periodo marzo-giugno 2004. Table 6. Gaseous emissions of the Gela refinery in the period March-June 2004.



#### L'IMPATTO DELLA RAFFINERIA SULL'AMBIENTE

re l'alimentazione stessa del reforming, oppure per operazioni di idroraffinazione, per esempio del gasolio per ottenere oli diesel di qualità, o di hydrocracking.

La tabella 5 riporta la composizione e alcune caratteristiche dei gas ottenuti in diverse tipologie di operazioni unitarie: topping, stabilizzazione, splitter, nonché del gas inviato in torcia.

#### Emissioni della Raffineria di Gela

L'impatto ambientale della Raffineria di Gela deriva prevalentemente dalle emissioni in atmosfera; tra queste svolgono un ruolo diverso quelle convogliate (presenza di inquinanti come SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, polveri, H<sub>2</sub>S, CO), quelle diffuse (presenza di composti organici volatili e polveri carboniose) e quelle originate dalle torce (presenza di fuliggine e composti di combustione incompleta).

Le emissioni convogliate, originate prevalentemente nei processi di combustione, sono quelle che fuoriescono dai camini e sono caratterizzate da portata volumetrica, flusso di massa per ciascuna specie emessa e relativa concentrazione.

Le emissioni diffuse possono generarsi in numerosi punti dello stabilimento a seguito di evaporazione di idrocarburi dovuta a un difetto di tenuta delle varie apparecchiature e serbatoi di contenimento. Le operazioni più critiche responsabili delle emissioni diffuse sono la movimentazione dei prodotti, il riempimento e lo svuotamento di serbatoi e il trattamento delle acque di scarico industriali. Le emissioni diffuse possono essere controllate con sistemi di aspirazione, provvedendo preliminarmente a impedire il contatto diretto fra i prodotti petroliferi e l'atmosfera, ma non possono essere completamente evitate.

Il contenimento delle emissioni diffuse in un ambiente segregato determina inevitabilmente problemi di sicurezza, trattandosi per lo più di prodotti infiammabili che a contatto con l'aria generano miscele esplosive. Tutte le operazioni di contenimento devono pertanto essere condotte prevedendo un'adeguata polmonazione con prodotti inerti (azoto) dei volumi dove sono accumulati i prodotti evaporati.

Le emissioni diffuse di inquinanti gassosi possono provenire dai serbatoi a tetto galleggiante e a tetto fisso, dalle vasche API (fase preliminare di trattamento delle acque di scarico industriali dove i prodotti oleosi più leggeri sono separati dall'acqua e recuperati come carica al topping) e dai flottatori (seconda fase del trattamento delle acque di scarico). Altre emissioni diffuse di natura polverulenta possono originarsi per effetto della dispersione operata dal vento di prodotti granulari stoccati in grandi bacini di accumulo. Uno di questi bacini è il carbonile, dove è immagazzinato il coke di petrolio. In questo caso l'irrorazione periodica con acqua e altri prodotti leganti consente di ridurre la polverosità dei prodotti limitando la dispersione di polveri.

Tutte le emissioni diffuse non sono direttamente misurabili ma possono essere valutate mediante apposite relazioni che tengono conto delle variabili meccaniche e geometriche, delle variabili chimico-fisiche dei prodotti (volatilità), di variabili ambientali e di variabili estensive. <sup>1-3</sup>

Le torce sono impianti di sicurezza che possono essere utilizzati quando si verificano blocchi di impianti per mancanza di energia elettrica, di aria strumenti, di acqua di raffreddamento, o a seguito di altre disfunzioni che possano determinare un aumento della pressione oltre i limiti consentiti dalle norme di sicurezza. In questi casi i composti gassosi presenti nei vari impianti, previa separazione delle specie solide e liquide, fluiscono al sistema di blow down (torce) dove sono combuste sulla sommità utilizzando l'ossigeno atmosferico.

Quando ciò si verifica la manifestazione più evidente è spesso l'elevata luminosità della fiamma, dovuta alla presenza di particelle carboniose e idrocarburi policiclici aromatici che emettono fortemente nel visibile ad alta temperatura. Quando poi la temperatura si abbassa, le particelle carboniose non emettono più nel visibile rimanendo molto appariscente il caratteristico fumo nero da esse provocato. Queste particelle carboniose, che presentano una forma sferica con diametro di 0,01-0,2 µm, si originano in seguito alla reazione di cracking e polimerizzazione ad alta temperatura e in ambiente riducente.

Poiché la combustione in torcia non avviene in maniera controllata (insufficiente tempo di permanenza a elevata temperatura, insufficiente apporto di ossigeno) essa può determinare la produzione anche di numerosi altri prodotti di combustione incompleta. L'eventuale presenza nei gas inviati alle torce di composti aromatici e di composti solforati, azotati o clorurati, anche cancerogeni, può determinare un ulteriore peggioramento della situazione ambientale.

#### Valutazione delle emissioni convogliate

In tabella 6 è riportata una valutazione delle emissioni convogliate della raffineria compiuta a seguito di un'indagine svolta nel periodo marzo-giugno 2004. Come si può vedere, il 56% delle emissioni volumetriche è prodotto dal camino denominato SNOX, dove sono parzialmente convogliate le emissioni della centrale termica per l'abbattimento catalitico degli ossidi di zolfo e di azoto.

La parte restante del flusso gassoso della centrale termica, pari al 18,5% del totale della raffineria, è emessa dal vecchio camino quadricanna (emissioni E21/1, 2, 3 e 4) ancora pienamente in esercizio. Complessivamente pertanto la centrale termica incide per circa il 75% sul flusso gassoso convogliato emesso dalla Raffineria.

In tabella 7 sono evidenziate, per ciascun inquinante, le emissioni più significative della Raffineria.

#### Valutazione delle emissioni diffuse

Le emissioni diffuse provengono dai depositi di materiali (carbonile, stoccaggio fanghi e melme petrolifere), dai serbatoi di stoccaggio dei prodotti petroliferi, sia a tetto fisso sia a tetto galleggiante, e dall'impianto di trattamento delle acque di scarico dello stabilimento.

Nei serbatoi a tetto fisso le emissioni hanno origine per eva-

Tabella 7. Caratteristiche delle torce a servizio della raffineria di Gela.

Table 7. Flare characteristics of the Gela refinery.

Caratteristiche	Denominazione torcia			
	D1	С	D	В
portata massima di gas (t/h)	12	671	800	671
pressione guardia idraulica (mm c.d.a.)	300	420	700	1.295
altezza (m)	152	62	152	62

Tabella 8. Emissioni significative della raffineria (percentuale in peso rispetto alle emissioni complessive della raffineria di Gela).

Table 8. Emissions of the Gela refinery (% weight with respect to total emissions).

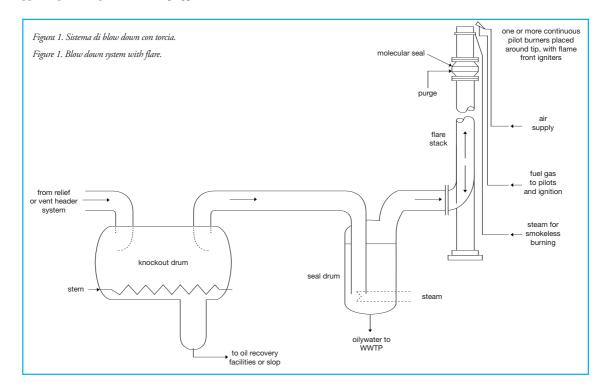
Inquinante	Punto di emissione						
	E3 SNOx (%)	E4 FCC (%)	E7 Coking 1 (%)	E16 Claus B2 (%)	E18 Texaco V303B	E21/1 CTE-1 (%)	E21/4 CTE-4 (%)
polveri		21,7					74,2
H <sub>2</sub> S						12,7	52,9
HCI	51,1						19,2
HF	77,8						
SO <sub>x</sub>	52,7			23,6			
SOV	70,2						
NH <sub>3</sub>		37,0	16,6	28,5			
CO	83,7				11,8		
NO <sub>x</sub>	31,4						30,6

porazione e nel corso della movimentazione dei prodotti, soprattutto durante il riempimento.

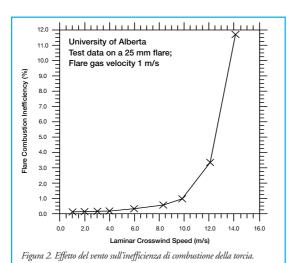
Le emissioni di idrocarburi dalle vasche API dell'impianto di trattamento delle acque di scarico possono essere stimate in 0,96 kg/h, considerando che la statunitense Environmental protection agency (EPA) consiglia di adottare un valore di 2 ppm rispetto al quantitativo di greggio lavorato.<sup>3</sup> Tale emissione è però sovrastimata, in quanto si riferisce a vasche API non coperte. L'intervento di copertura di tali vasche ha consentito di ottenere una riduzione dell'80-85%, cosicché il valore più aderente alla realtà sarebbe pari a 140-190 g/h.

#### Valutazione delle emissioni delle torce

La tabella 8 elenca le caratteristiche delle torce della Raffine-



#### L'IMPATTO DELLA RAFFINERIA SULL'AMBIENTE



ria di Gela che si attivano secondo la successione D1, C, D e B quando la pressione nelle rispettive guardie idrauliche supera, rispettivamente, i valori di 300, 420, 700 e 1.295 mm

Figure 2. Combustion inefficiency of flare vs. wind speed.

di colonna d'acqua.

Per valutare l'impatto ambientale delle torce si può fare riferimento alla letteratura. Il documento BREF della Commissione europea *Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries* del febbraio 2003 riporta una descrizione esauriente del sistema di blow down e delle relative torce, rappresentato in figura 1.<sup>4</sup> Esso comprende il «knockout drum» (abbattitore di gocce) e il «seal drum» (guardio idraulica)

Il documento descrive le tecniche che possono essere applicate per ridurre le emissioni dalle torce, che consistono in:

- adozione di bruciatori pilota per assicurare una più affidabile ignizione dei gas non essendo influenzati dal vento;
- iniezione di vapore per contrastare l'emissione di particolato;
- prevenzione della formazione di coke nei tip;
- interdizione dell'emissione in atmosfera dei gas di supero, che devono essere combusti sempre dopo aver eliminato tutti i liquidi intrappolati dalla corrente gassosa o comunque condensabili; tali liquidi devono essere avviati al trattamento acque acide;
- previsione di un sistema di recupero dei gas mediante compressione e trattamento (in una raffineria norvegese sono riportate percentuali di gas inviato in torcia pari allo 0,8-1,2% della produzione);
- adozione di sistemi di combustione a terra che consentirebbero di ridurre la visibilità delle fiamme, le emissioni e il tipico rumore dovuto allo sfiaccolamento. Il costo elevato di un sistema di combustione a terra rende più attrattivo il sistema tradizionale, soprattutto per rilasci consistenti di gas. Un possibile svantaggio dei sistemi di combustione a terra

Fonti di emissione	Emissioni di SO <sub>2</sub> come S (kt/anno)	Emissioni totali di raffineria (%)
combustione forni	257	59 - 69
unità Fluid Catalytic Cracking	58	7 - 14
unità recupero zolfo	46	10 - 11
torce	22	5 - 9
varie	49	5 - 12
totale	432	

Tabella 9. Scarichi di  $SO_2$  in atmosfera come media di 70 raffinerie europee e incidenza percentuale di ciascuna fonte di emissione (pag. 87 del documento).

Table 9. Medium SO  $_2$  discharge in the atmosphere of 70 European refineries and incidence of each main emission point.

consiste nella generazione di nuvole di vapore in caso di malfunzionamento della torcia. I sistemi di combustione a terra sono perciò spesso accompagnati con presidi per la loro dispersione e con sistemi di controllo più stringenti di quelli adottati per le torce in elevazione.

Le torce che operano con buoni rendimenti consentono di ottenere una conversione del carbonio organico a  $\rm CO_2$  del 98%, a CO dell'1,5% mentre lo 0,5% risulta non convertito. Le torce a terra sono meno rumorose e fumose rispetto ai sistemi in elevazione.

Il sistema di blow down di raffineria contribuisce alle emissioni di  ${\rm CO}_2$ ,  ${\rm CO}$ ,  ${\rm NO}_x$ ,  ${\rm SO}_x$  e VOC. La composizione di tali emissioni dipende principalmente dalla composizione del gas inviato in torcia e dall'efficienza di combustione che si realizza nel tip, che è fortemente influenzata dalla presenza di vento. La figura 2 riporta, a titolo d'esempio, l'effetto della velocità del vento sull'inefficienza della torcia, che può essere superiore al 12% quando la velocità del vento supera 14 m/s (50 km/h). <sup>5</sup> In tabella 9 è riportata una valutazione delle emissioni in atmosfera di  ${\rm SO}_2$  di 70 raffinerie europee. Per il sistema di blow down è stata stimata un'incidenza complessiva del 5-9%.

In alcuni paesi i valori limite di bolla di raffineria sono incrementati del 20% quando nella stessa sono comprese anche le emissioni del sistema di blow down, in altri il valore limite della SO<sub>2</sub> è incrementato da 1.000 a 1.600 mg/Nm<sup>3</sup>.

Il sistema di blow down contribuisce in modo significativo alle emissioni complessive di VOC di una raffineria, stimate in 0,05-6,0 kg/t di greggio trattato.

Dalla guardia idraulica è generato un flusso di acqua di scarico pari a 1-2 m³/h che può essere anche superiore di un ordine di grandezza nel corso di emergenze. Tali acque presentano concentrazioni di COD pari a 500-1.000 mg/L, di H<sub>2</sub>S pari a 10-100 mg/L, di fenoli pari a 5-30 mg/L, di solidi sospesi pari a 50-100 mg/L. In queste acque sono presenti anche ammoniaca e idrocarburi.

#### Conclusioni

La Raffineria di Gela è un complesso industriale di grande ri-

levanza sia dal punto di vista economico sia per il suo possibile impatto sull'ambiente.

Rispetto ad altre situazioni nazionali, la raffineria si caratterizza per il trattamento di greggi nazionali pesanti, cioè con presenza di frazioni idrocarburiche a catena lunga, con conseguente produzione di significativi quantitativi di residui pesanti (pet coke) da avviare a recupero energetico. Il pet coke presenta concentrazioni di zolfo per lo più comprese nell'intervallo 5-7% in peso, con conseguente produzione di SO<sub>2</sub> nella combustione.

La Raffineria di Gela ha provveduto a installare un impianto innovativo per il trattamento delle emissioni della centrale termica, denominato SNOX. Tale impianto si basa sull'ossidazione catalitica della SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> e conseguente produzione di acido solforico. Gli ossidi di azoto sono invece ridotti, sempre mediante reazione catalitica, a N2 atmosferico previa immissione nella corrente gassosa da trattare del reattivo riducente (ammoniaca). I fumi da trattare sono prelevati unicamente dalle canne 1, 2 e 3 del camino quadricanna, mentre i fumi convogliati nella canna 4 sono smaltiti in atmosfera dalla stessa senza subire trattamenti di sorta. L'intervento di adeguamento SNO, molto importante ed economicamente impegnativo, non ha perciò risolto completamente il problema delle emissioni della centrale termica, che continuano a rappresentare la fonte più importante di emissione di tutta la raffineria (cfr. tabella 8).

Un secondo problema ambientale di rilievo è dato dalla ge-

stione del fuel gas, che è utilizzato massicciamente nei forni di raffineria. L'equilibrio fra produzione e utilizzazione può risultare assai complesso e tale da richiedere spesso lo smaltimento del fuel gas in esubero mediante il sistema di blow down di raffineria.

Un ultimo aspetto degno di nota per la gestione ambientale della raffineria è dato dalle emissioni diffuse e fuggitive (queste ultime sono quelle di valvole, pompe e apparecchiature varie) che, propagandosi a livello del terreno, costituiscono il maggior impatto sulla popolazione, soprattutto per gli abitanti che vivono in prossimità dello stabilimento industriale.

Conflitti di interesse: l'autore ha eseguito indagini per l'accertamento di possibili reati ambientali per conto della Procura della Repubblica di Gela.

Ringraziamenti: si ringrazia la Procura della Repubblica di Gela per aver concesso l'autorizzazione alla diffusione dei dati tratti dalle consulenze.

#### **Bibliografia**

- API (2000). Manual on disposal of refinery wastes. Volume on atmospheric emissions. Chapter 7: Hydrocarbon emissions. API 931 C7.
- US EPA (1995). Protocol for equipment leak emission estimates. EPA-
- US EPA (1998). National air pollutant emission trends (1900-1996). EPA-454/R-98-008.
- Commissione europea, IPPC (2003). Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries.
- Levy RE, Randel L, Healy M, Weaver D. Reducing Emissions From Plant Flares. Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual conference, 2006.





#### CAPITOLO 4

## La ricerca di alcuni inquinanti nell'area intorno allo stabilimento petrolchimico di Gela

Investigation on pollutants in the area around the Gela petrochemical plant

Giulia Cortina, Francesco Toscano
Settore Territorio e ambiente, Provincia regionale di Caltanissetta
Corrispondenza: Giulia Cortina, e-mail: g.cortina@provincia.caltanissetta.it

#### Introduzione

Il territorio di Gela è fortemente influenzato dalla presenza di uno stabilimento petrolchimico che dagli anni Sessanta lavora circa 5 milioni di tonnellate/anno di greggio, producendo un grave impatto ambientale sulle matrici aria-acqua-suolo. In particolare, sono molto rilevanti le emissioni in atmosfera, convogliate e diffuse, che in determinate condizioni atmosferiche investono anche l'abitato, trascinando da sempre i cattivi odori tipicamente avvertiti all'interno dello stabilimento. Le esalazioni nauseabonde sono una delle manifestazioni dell'inquinamento dell'aria.

Le molecole capaci di produrre un odore sono in genere caratterizzate da una soglia olfattiva molto bassa: l'odore viene percepito bene anche a concentrazioni in aria in apparenza irrilevanti. Nel territorio gelese tali esalazioni sono percepite ormai da anni come estremamente fastidiose dalla popolazione; in qualche caso, avvertendo il timore di conseguenze per la salute, qualche cittadino ha fatto ricorso a visite mediche in urgenza. In effetti, l'esposizione agli odori può comportare una modifica dell'equilibrio psicofisico, disturbi gastrici, mal di testa, disturbo del sonno, perdita dell'appetito e, ad alte concentrazioni, anche tossicità.

Più volte, in occasioni pubbliche, la popolazione gelese ha manifestato l'esigenza di una conoscenza approfondita della natura e delle cause dei cattivi odori, sottolineando le carenze da parte pubblica nell'affrontare la questione.

I problemi generati da emissioni odorigene sono quindi tra i più difficili da gestire, in parte per la sfiducia negli attori istituzionali, in parte perché le soluzioni appaiono spesso inefficaci e, non per ultimo, per il fatto che la normativa italiana non prevede limiti alle emissioni di sostanze maleodoranti né metodologie per valutare la rilevanza del livello di molestia. La Provincia di Caltanissetta, oltre alla misura degli inquinanti previsti dal DM 60/2002 nell'area di Gela, attraverso una rete fissa di rilevamento, si è posta l'obiettivo di indagare sulla natura dei cattivi odori provenienti dall'area industriale di Gela. Alla luce di quanto detto, non è per niente semplice individuare e, quindi, contenere adeguatamente le fonti di sostanze odorigene. La presenza di cattivi odori nell'area di interesse, si avverte nell'aria per periodi e condizioni del tutto variabili nella durata, il che rende difficile un campionamento sistematico finalizzato a definirne la natura.

Nel caso dell'indagine eseguita si è partiti dal fatto che le sostanze all'origine della diffusione degli odori nelle aree circostanti il sito industriale possono essere costituite sia da composti organici volatili sia da composti di natura inorganica che si trovano in fase gassosa.

Come si potrà vedere dai risultati allegati, la popolazione gelese è esposta anche a sostanze inquinanti oltre che odorigene, i cui effetti sulla salute potranno essere oggetto di successiva valutazione e approfondimenti, con particolare riguardo alla presenza di benzo(a)pirene, benzene, vanadio e nichel.

#### Indagine a Gela

Nell'area di Gela i venti prevalenti hanno provenienza sudovest e nord-est. Nelle ore di inversione delle brezze, oltre che in presenza di scirocco, i venti assumono una direzione da sudsudest e la città rimane sottovento rispetto al polo industriale. In tali ore si verificano gli episodi dei cattivi odori lamentati dalla popolazione. Tali fenomeni si verificano anche in situazioni di calma di vento.

Alla luce di ciò la Provincia di Caltanissetta ha programmato di effettuare campionamenti di aria mirati, intorno allo stabilimento petrolchimico di Gela, di volta in volta solo nei siti in cui si manifestassero in maniera più pungente i cattivi odori tipici dell'area industriale e soltanto per il tempo in cui detti odori fossero avvertiti, al fine di discernere le sostanze responsabili del fenomeno.

L'esecuzione dei campionamenti per ogni sito ha avuto in media la durata di circa due ore, avendo tenuto fermo il criterio di campionare solo in presenza dei cattivi odori.

L'esecuzione dei campionamenti e delle relative analisi è stata affidata dalla Provincia al Centro interdipartimentale di tossicologia sperimentale, ambientale e del lavoro dell'Università degli studi di Messina.

I campionamenti, 53, si sono svolti tra il 2002 e il 2005.

#### Sostanze oggetto della ricerca

Nella scelta delle sostanze da ricercare si è tenuto conto di quelle indicate nella scheda I 2/2C del Piano di risanamento contenuta nel DPR 17.01.1995 e di quelle tipiche emesse da una raffineria, e non soltanto di quelle odorigene.

Le sostanze ricercate sono state così raggruppate:

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m³
antracene	n.d.
benzoantracene	1,29
benzo-a-pirene	n.d.
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	211,21
etano	0,002
propano	49,96
propilene	0,002
n-butano	123,44
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	14,45
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	151,02
toluene	25,21
xilene	132,92
etilbenzene	30,73
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	n.d.
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m³
nichel	20,73
vanadio	n.d.
piombo	n.d.
cromo	2.163,80
manganese	154,03
Composti dello zolfo	μg/m³
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	0,07
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	n.d.
n.d.: non determinato	
Taballa 1 Date: 16 07 2004	T 1:

Tabella 1. Data: 16.07.2004. Tempo di campionamento: ore 11.10-14.00. Sito: di fronte alla Raffineria, incrocio per Agip Mineraria.

Table 1. Day: 16.07.2004. Sampling time: 11.10 am-2.00 pm. Site: in front of the refinery, crossroad to Agip Mineraria.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	n.d.
benzoantracene	22,90
benzo-a-pirene	14,64
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	n.d.
propano	n.d.
n-butano	n.d.
n-pentano	n.d.
	μg/m³
esano	15,07
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	4,40
toluene	n.d.
xilene	0,72
etilbenzene	0,44
cumene	1,01
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	n.d.
n-ottano	57,61
Metalli	ng/m³
nichel	2.020,75
vanadio	n.d.
piombo	1.442,69
cromo	2.702.60
manganese	n.d.
Composti dello zolfo	μg/m³
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	0,281
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	n.d.
n.d.: non determinato	
Tabella 2. Data: 23.10.2004.	Tempo di campio-

namento: ore 12.25-16.30. Sito: Cisterne, di fronte all'ingresso dell'azienda Agroverde.

Table 2. Day: 23.10.2004. Sampling time: 0.25 pm-4.30 pm. Site: Cistarne, in front of the entrance to Agroverde.

Sostanze	Concentrazioni				
IPA	ng/m <sup>3</sup>				
antracene	n.d.				
benzoantracene	n.d.				
benzo-a-pirene	2,14				
benzofluoroantene	n.d.				
crisene	n.d.				
indenopirene	n.d.				
Altri idrocarburi	ppm				
etilene	n.d.				
etano	n.d.				
propano	n.d.				
n-butano	n.d.				
n-pentano	n.d.				
	μg/m <sup>3</sup>				
esano	n.d.				
eptano	n.d.				
trimetilpentano (ottano)	n.d.				
benzene	3,70				
toluene	n.d.				
xilene	3,11				
etilbenzene	1,50				
cumene	3,32				
cicloesano	n.d.				
metilcicloesano	n.d.				
n-ottano	13,36				
Metalli	ng/m <sup>3</sup>				
nichel	740,20				
vanadio	n.d.				
piombo	1.316,99				
cromo	2.954,25				
manganese	n.d.				
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>				
dimetilsolfuro	0,936				
dimetildisolfuro	n.d.				
tiofene	n.d.				
metilmercaptani	n.d.				
etilmercaptani	n.d.				
butilmercaptani	n.d.				
n.d.: non determinato					
Tabella 3. Data: 23.10.2004					

namento: ore 18.10-20.40. Sito: sotto il cavalca-

Table 3. Day: 23.10.2004. Sampling time: 6.10 pm-8.40 pm. Site: under the bridge.

- Composti dello zolfo: dimetilsolfuro, dimetildisolfuro, tiofene, metilmercaptani, etilmercaptani, butilmercaptani.
- Idrocarburi policilcici aromatici (IPA): antracene, benzoantracene, benzo-a-pirene, benzofluorantene, crisene, in-
- Altri idrocarburi: etilene, etano, propano, n-butano, n-pentano, esano, eptano, trimetilpentano, benzene, toluene, xilene, etilbenzene, cumene, cicloesano, metilcicloesano, n-ottano.
- Metalli: nichel, vanadio, piombo, cromo, manganese.

#### Risultati

Dall'esame dei dati è di particolare rilevanza sottolineare quan-

- la presenza pressoché in tutti i siti di campionamento di nbutano in concentrazioni dell'ordine di grandezza di 100
- in alcuni casi è stata rilevata la presenza di benzene, che ha fatto registrare un valore di picco pari a 151,02 μg/m<sup>3</sup> (tabella 1), in presenza di una concentrazione di toluene pari a

#### LA RICERCA DI ALCUNI INQUINANTI ATTORNO AL PETROLCHIMICO

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	864,88
benzoantracene	53,41
benzo-a-pirene	264,40
benzofluoroantene	191,34
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	0,029
propano	15,07
n-butano	106,80
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	6,63
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	1,74
benzene	n.d.
toluene	n.d.
xilene	0.222
etilbenzene	0,181
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	n.d.
n-ottano	34,86
Metalli	ng/m <sup>3</sup>
nichel	316,94
vanadio	n.d.
piombo	528,69
cromo	2.120,22
manganese	4,92
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	0,028
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	0,016
n.d.: non determinato	
Taballa 4 Datas 26 10 2005	Tomato di amatio

1abella 4. Data: 26.10.2005. 1en	про di сатріо-
namento: ore 14.00-17.00. Sito: s	otto il cavalca-
via.	

Table 4. Day: 26.10.2005. Sampling time: 2.00 pm-5.00 pm. Site: under the bridge.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	127,53
benzoantracene	11,39
benzo-a-pirene	119,43
benzofluoroantene	20,85
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	0,286
etano	0,048
propano	n.d.
n-butano	117,46
n-pentano	1,64

	μg/m <sup>3</sup>
esano	n.d.
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	2,38
toluene	n.d.
xilene	0,382
etilbenzene	0,257
cumene	n.d.
cicloesano	4,50
metilcicloesano	n.d.
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m³
nichel	24,53
vanadio	n.d.
piombo	35,05
cromo	1.547,90
manganese	4,44
Composti dello zolfo	μg/m³
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	n.d.
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	0,026
n.d.: non determinato	

Tabella 5. Data: 09.11.2005. Tempo di campionamento: ore 11.30-14.30. Sito: sotto il cavalca-

Table 5. Day: 09.11.2005. Sampling time: 11.30 am-2.30 pm. Site: under the bridge.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m³
antracene	n.d.
benzoantracene	n.d.
benzo-a-pirene	n.d.
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	0,542
propano	0,466
n-butano	83.299
n-pentano	n.d.

	μg/m <sup>3</sup>
esano	7.363
eptano	33.973
trimetilpentano (ottano)	1.928
benzene	0,525
toluene	36.703
xilene	0,097
etilbenzene	0,331
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	21.824
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m³
nichel	110,25
vanadio	341,25
piombo	173,12
cromo	578,89
manganese	89,10
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	9.855
tiofene	n.d.
metilmercaptani	n.d.
etilmercaptani	0,025
butilmercaptani	0,041
n.d.: non determinato	

Tabella 6. Data: 22.12.2003. Tempo di campio-namento: ore 13.40-16.20. Sito: Cisterne, di fronte all'ingresso dell'azienda Agroverde

Table 6. Day: 22.12.2003. Sampling time: 1.40 pm-4.20 pm. Site: Cisterne, in front of the entrance

25,21 μg/m<sup>3</sup>. A questo proposito si nota come il rapporto tra la concentrazione di benzene e quella di toluene sia invertito rispetto ai valori tipici in caso di campionamenti in aree interessate da traffico veicolare; ciò è un chiaro indizio che il campione riguarda aria interessata da inquinamento di origine industriale.

In altri campioni è stata rilevata la presenza di idrocarburi policiclici aromatici; in particolare, è da sottolineare che in quattro campioni si è rilevata una concentrazione di benzo(a)pirene pari a 14,64 ng/m<sup>3</sup>, 2,14 ng/m<sup>3</sup>, 264 ng/m<sup>3</sup>, 119,43 ng/m<sup>3</sup> (tabelle 2, 3, 4 e 5): queste concentrazioni sono superiori al valore limite di 1 ng/m<sup>3</sup> previsto dalla normativa vigente come media annuale.

Le concentrazioni di composti solforati si sono mantenute sempre basse; i picchi registrati riguardano il dimetildisolfuro, con una concentrazione di 9,85 μg/m<sup>3</sup> (tabella 6), i butilmercaptani, con una concentrazione pari a 10,954 μg/m<sup>3</sup> (tabella 7) in un campione e a 11,19 μg/m<sup>3</sup> in un altro cam-

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	n.d.
benzoantracene	n.d.
benzo-a-pirene	n.d.
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	n.d.
propano	n.d.
n-butano	38.428
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	16.613
eptano	33.102
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	0,963
toluene	213.821
xilene	0,408
etilbenzene	0,229
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	21.163
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m³
nichel	337,87
vanadio	n.d.
piombo	n.d.
cromo	4.913,37
manganese	225,87
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	n.d.
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	10.954
n.d.: non determinato	

Tabella 7. Data: 31.01.2004. Tempo di campionamento: ore 14.00-17.10. Sito: di fronte alla raffineria, incrocio per Agip Mineraria.

Table 7. Day: 31.01.2004. Sampling time: 2.00 pm-5.10 pm. Site: in front of the refinery, crossroad to Agip Mineraria.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	n.d.
benzoantracene	n.d.
benzo-a-pirene	n.d.
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	1.406
etano	0,080
propano	n.d.
n-butano	59.996
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	n.d.
eptano	114.832
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	1.355
toluene	119.576
xilene	0,181
etilbenzene	0,267
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	82.737
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m <sup>3</sup>
nichel	607,55
vanadio	n.d.
piombo	18,68
cromo	2.968,93
manganese	183,84
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	n.d.
etilmercaptani	0,031
butilmercaptani	11.190
n.d.: non determinato	

Tabella 8. Data: 01.02.2004. Tempo di campionamento: ore 11.45-15.45. Sito: di fronte alla raffineria, incrocio per Agip Mineraria.

Table 8. Day: 01.02.2004. Sampling time: 11.45 am-3.45 pm. Site: in front of the refinery, crossroad to Agip Mineraria.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m³
antracene	76,27
benzoantracene	3,34
benzo-a-pirene	n.d.
benzofluoroantene	17,85
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	0,172
propano	n.d.
n-butano	150,25
n-pentano	n.d.
	μg/m³
esano	n.d.
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	n.d.
benzene	1,29
toluene	n.d.
xilene	0,533
etilbenzene	0,288
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	n.d.
n-ottano	192,71
Metalli	ng/m³
nichel	91,89
vanadio	n.d.
piombo	667,57
cromo	2.218,92
manganese	6,08
Composti dello zolfo	μg/m³
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	9,14
metilmercaptani	0,007
etilmercaptani	n.d.
butilmercaptani	n.d.
n.d.: non determinato	

Tabella 9. Data: 26.10.2005. Tempo di campio-namento: ore 17.00-20.00. Sito: Cisterne, di fronte all'ingresso dell'azienda Agroverde

Table 9. Day: 26.10.2005. Sampling time: 5.00 pm-8.00 pm. Site: Cisterne, in front of the entrance

pione (tabella 8) e il tiofene, che in un campione ha presentato una concentrazione pari a 9,14 µg/m³ (tabella 9). La bassa soglia olfattiva di questa classe di composti rende le pur piccole concentrazioni significative ai fini delle manifestazioni odorigene.

Per i metalli pesanti, di particolare interesse appare la presenza di nichel e in molti casi di vanadio, giacché entrambi sono contenuti nel coke di petrolio che si produce nella Raffineria di Gela.

Il nichel è risultato presente in quasi tutti i campioni in concentrazioni dell'ordine delle centinaia di ng/m<sup>3</sup> e con un picco pari a 2020,75 ng/m<sup>3</sup> (tabella 2); tali concentrazioni sono superiori al limite di 20 ng/m<sup>3</sup> previsto come media annuale dalla normativa vigente.

Il vanadio è stato ritrovato in diversi campioni in concentrazioni dell'ordine delle centinaia di ng/m<sup>3</sup> e con un picco pari a 2285,36 ng/m<sup>3</sup> (tabella 10).

E' risultata rilevante la presenza di cromo, misurato in con-

#### LA RICERCA DI ALCUNI INQUINANTI ATTORNO AL PETROLCHIMICO

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	n.d.
benzoantracene	0,0043
benzo-a-pirene	0,0112
benzofluoroantene	n.d.
crisene	n.d.
indenopirene	n.d.
Altri idrocarburi	ppm
etilene	8,65
etano	n.d.
propano	n.d.
n-butano	117,09
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	153,58
eptano	n.d.
trimetilpentano (ottano)	155,03
benzene	11,67
toluene	183,00
xilene	6,08
etilbenzene	2,34
cumene	n.d.
cicloesano	n.d.
metilcicloesano	32,30
n-ottano	0,42
Metalli	ng/m³
nichel	873,99
vanadio	2.285,36
piombo	413,83
cromo	5.753,55
manganese	394,38
Composti dello zolfo	μg/m <sup>3</sup>
dimetilsolfuro	1,23
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	n.d.
etilmercaptani	0,002
butilmercaptani	n.d.
n.d.: non determinato	

Tabella 10. Data: 17.05.2003. Tempo di campionamento: ore 18.55-21.40. Sito: davanti all'azienda ITS.

Table 10. Day: 17.05.2003. Sampling time: 6.55 pm-9.40 pm. Site: in front of ITS.

Sostanze	Concentrazioni
IPA	ng/m <sup>3</sup>
antracene	n.d.
benzoantracene	n.d.
benzo-a-pirene	0,003
benzofluoroantene	n.d.
crisene	0,025
indenopirene	0,007
Altri idrocarburi	ppm
etilene	n.d.
etano	n.d.
propano	n.d.
n-butano	109,55
n-pentano	n.d.
	μg/m <sup>3</sup>
esano	6,41
eptano	34,75
trimetilpentano (ottano)	4,32
benzene	3,94
toluene	17,66
xilene	1,72
etilbenzene	0,87
cumene	n.d.
cicloesano	43,73
metilcicloesano	28,78
n-ottano	n.d.
Metalli	ng/m³
nichel	237,93
vanadio	n.d.
piombo	75,86
cromo	15.815,5
manganese	n.d.
Composti dello zolfo	μg/m³
dimetilsolfuro	n.d.
dimetildisolfuro	n.d.
tiofene	n.d.
metilmercaptani	0,10
etilmercaptani	2,12
butilmercaptani	n.d.
n.d.: non determinato	

Tabella 11. Data: 29.03.2003. Tempo di campionamento: ore 11.55-14.30. Sito: sotto il ca-

Table 11. Day: 29.03.2003. Sampling time: 11.55 am-2.30 pm. Site: under the bridge.

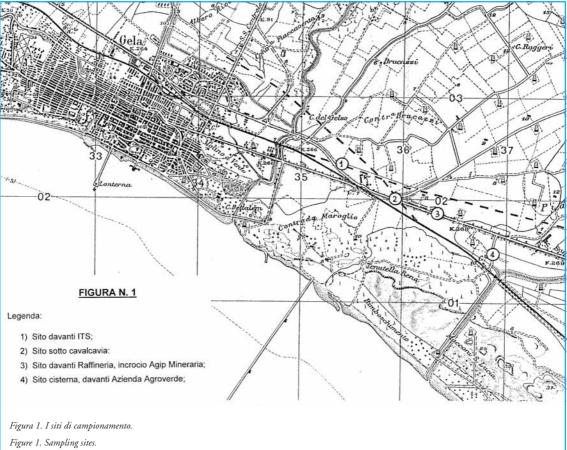
centrazioni dell'ordine delle migliaia di ng/m<sup>3</sup> con un picco di 15.815,52 ng/m<sup>3</sup> (tabella 11): un elemento, questo, che merita ulteriori approfondimenti.

I siti di campionamento sono indicati in figura 1.

#### Conclusioni

La presenza, pur in misura variabile, di quasi tutte le sostanze ricercate nei campioni prelevati in presenza delle manifestazioni odorifere tipicamente provenienti dall'area industriale di Gela porta a ritenere di un certo interesse la continuazione delle indagini fin qui condotte, aggiungendo altri punti di prelievo fissi all'interno del centro abitato.

A questo proposito si rileva che la Provincia dispone dei filtri di campionamento del particolato totale sospeso, raccolti negli anni dalle stazioni fisse di misura della rete di rilevamento; su tali filtri, con opportuni criteri di selezione degli stessi in relazione alle condizioni anemologiche corrispondenti ai relativi campionamenti, si potrebbero ricercare i me-



talli pesanti, al fine di approfondire la ricaduta di nichel e vanadio e cercare di avere maggiori dati anche sulla presenza di cromo.

Si ritiene quindi utile proporre di tener conto dei risultati e delle osservazioni sopra esposte al fine di definire metodi, strumenti e modelli per studi su ambiente-esposizione nell'area di Gela, come è negli obiettivi del gruppo di lavoro.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

1. Università degli studi di Messina, Centro interdipartimentale di tossicologia sperimentale, ambientale e del lavoro (2006). Supporto alla rete di monitoraggio della qualità dell'aria nella zona di Gela e nel centro urbano di Caltanissetta.



### L'inquinamento atmosferico: problematiche generali nell'area di Gela

Air pollution: general problems in the area of Gela

#### Gaetano Settimo, Pierpaolo Mudu, Giuseppe Viviano 1

- <sup>1</sup> Reparto igiene dell'aria, Istituto superiore di sanità, viale Regina Elena 299, 00161 Roma
- <sup>2</sup> Organizzazione mondiale della sanità, Roma

Corrispondenza: Gaetano Settimo, e-mail: gaetano.settimo@iss.it

#### Introduzione

L'area interessata ha un'estensione complessiva di 670 km<sup>2</sup> e comprende i comuni di Gela (circa 80.000 abitanti), Niscemi (circa 26.000 abitanti) e Butera (5.000 abitanti).

Il territorio del comune di Gela è formato per circa tre quarti da un'area di pianura, cioè dalla Piana di Gela (la seconda pianura in Sicilia per superficie dopo la Piana di Catania) e per il resto da bassi rilievi collinari. La Piana converge sul golfo di Gela, il più vasto della Sicilia. La parte urbana di Gela si è sviluppata in collina. Nel territorio del comune si trova anche il Biviere, il più grande lago costiero siciliano. Il comune di Gela rientra in una classificazione sismica media.

Il comune di Niscemi, a 15 km da Gela, è posto su un altopiano a circa 300 metri sul livello del mare. Rientra in una classificazione sismica media. Il comune di Butera, anch'esso in collina, rientra in una classificazione sismica bassa.

Nell'area industriale di Gela sorgono una raffineria, un impianto per la produzione di polietilene, un impianto per la produzione di etilene, un impianto per la produzione di acrilonitrile e glicoli eccetera, riconducibili alle società: Polimeri Europa, Syndial, Ecorigen, EniMed, Air Liquide Italia produzione; l'ex EnichemAgri, che in passato ha prodotto ammoniaca e concimi complessi, e l'ex ISAF, che ha prodotto zolfo fuso, acido solforico e fosforico, sono in fase di liquidazione.

La raffineria di Gela occupa un'area a ridosso dell'area urbana a circa 1 km in direzione SE, e attua un ciclo integrale di raffinazione. All'interno dell'insediamento si ha una centrale termoelettrica di 262 MW per la produzione di energia elettrica e vapore e un parco di stoccaggio del greggio e dei prodotti petroliferi di 1.364.190 m<sup>3</sup>. A partire dal petrolio greggio (5.300.000 t/anno approvvigionate via nave), la raffineria produce: gas liquefatti (circa 80.000 t/a), distillati leggeri (circa 1.200.000 t/a), distillati medi (circa 2.000.000 t/a), oli combustibili e pet coke (circa 900.000 t/a), prociotti a Polimeri Europa (circa 400.000 t/a). Le emissioni convogliate della raffineria sono 25.

Storicamente il primo insediamento risale agli anni Sessanta, quando l'Anic Gela Spa avvia i primi impianti di raffinazione, con una capacità di lavorazione di 3.000.000 t/a di greggio. Negli anni Novanta la raffineria diviene proprietà di Agip Petroli, società del Gruppo Eni; nell'aprile 2003 la società assume l'attuale denominazione societaria di Raffineria di Gela Spa. Nel corso degli anni la capacità di lavorazione del greggio è stata incrementata, fino a raggiungere i 5.300.000 t/a attuali. La produzione del polietilene inizia anch'essa negli anni Sessanta.

La zona è stata dichiarata «area a elevato rischio di crisi ambientale» già nel luglio 1986 con la legge 349, che ha portato alla definizione di un piano di risanamento ambientale mediante l'emanazione di un apposito decreto;<sup>2</sup> nel 1998, con la legge 426 l'area industriale di circa 4,7 km² viene dichiarata sito di interesse nazionale (SIN) per le bonifiche dei suoli.

#### 1995: si vara il Piano di risanamento ambientale

Nel decreto 17 gennaio 1995, «Piano di risanamento ambientale», si riporta per quanto riguarda le emissioni in atmosfera della raffineria: «Il quadro conoscitivo sulle emissioni in atmosfera mostra carenze non trascurabili. Lo stabilimento è fonte causale di impatto sulla qualità dell'aria di biossido di zolfo, ossidi di azoto e particolato. Tra i microinquinanti potenzialmente emessi dagli impianti di combustione si segnalano il benzolo, gli idrocarburi polinucleari aromatici, il piombo, il rame, il vanadio, il nichel e il cromo. Per tali microinquinanti non è possibile a oggi effettuare, in assenza di un monitoraggio sistematico e condotto con criteri omogenei, una valutazione complessiva dello stato di qualità dell'aria».

Nello stesso decreto si afferma: «La presenza del polo industriale costituisce indubbiamente il fattore determinante per il degrado della qualità dell'aria nell'area. Inoltre nonostante la presenza di un notevole numero di centraline e la buona copertura territoriale, la configurazione delle attuali reti di rilevamento della qualità presenta alcuni problemi di affidabilità delle misure pregresse e di completezza dei parametri rilevati».

Sempre nel decreto: «Le aree a maggior ricaduta al suolo per tutti gli inquinanti risultano essere le zone poste a NE e SO in prossimità del polo petrolchimico e parzialmente il centro abitato di Gela. Appare ipotizzabile che il semplice rispetto dei limiti per le emissioni possa non garantire compitamente la tutela della qualità dell'aria».

Sulla natura industriale dell'inquinamento atmosferico sono giunte diverse conferme nel tempo anche da altri studi indipendenti.3,4

Nelle schede tecniche contenute nel piano di risanamento, al titolo I2-2C («Programma di monitoraggio periodico di inqui-



Stazione n.	Tipo	СО	Benzene	PM10	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NHMC	NO	NO <sub>X</sub>	NO <sub>2</sub>	Meteo	Traffico
5 ang. via Venezia	Т	Χ	_	_	Х	Х	Х	Х	Х	Х	_	_
6 via Minerbio-Macchitella	Т	Х	_	_	Χ	_	_	_	_	_	_	_
7 Agip Mineraria		_	_	_	Х	_	_	_	_	_	_	_
8 Agip Pozzo 57 Strada Provinciale 82	*	_	_	_	Х	_	_	_	_	_	_	_
9 cimitero Farello*	n.d.	_	_	_	Х	_	_	_	_	_	_	_
12 via Palazzi ospedale di Gela		Χ	Χ	Х	_	Х	Х	_	_	_	_	_
13 C.da Piano Notaro-via delle Ande	М	_	_	_	_	_	_	_	_	_	Х	_

n.d.: non determinata; T= traffico, I =industriale, M=meteo
La classificazione delle stazioni di misurazione è riportata nella Decisione della Commissione europea 2001/752/CE.
\*Le stazioni 8 e 9 sono in attesa di nuova ricollocazione nell'ambito del piano di potenziamento della rete di monitoraggio della qualità dell'aria.

Tabella 1. Attuale configurazione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria della città di Gela. Elaborazione dalla documentazione inviata dalla Provincia. Table 1. Current characteristics of the air pollution monitoring stations in the city of Gela. Elaboration based on data provided by the Province of Caltanissetta.

Stazione n.	Tipo	CO	Benzene	PM10	SO <sub>2</sub>	03	NHMC	NO	NO <sub>X</sub>	NO <sub>2</sub>	Meteo	Traffico
10 liceo Scientifico	T	_	_	_	Χ	_	_	_	_	_	_	_
11 via Gori	Т	Χ	_	_	_	_	_	Х	Χ	Х	_	_
La classificazione delle stazioni di misurazione è riportata nella Decisione della Commissione europea 2001/752/CE.  T= traffico												

Tabella 2. Attuale configurazione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria della città di Niscemi. Elaborazione dalla documentazione inviata dalla Provincia. Table 2. Current characteristics of the air pollution monitoring stations in the city of Niscemi. Elaboration based on data provided by the Province of Caltanissetta.

nanti organici ed inorganici») si prevedono campagne di analisi di sostanze sia organiche sia inorganiche «che devono essere effettuate in periodo estivo e in periodo invernale della durata di una settimana per ogni sito. Le aree da tenere sotto controllo sono quelle prossime ai centri urbani e le aree intorno al polo chimico dove i modelli di diffusione indicano la maggior ricaduta al suolo degli inquinanti. Le campagne di analisi devono almeno determinare le concentrazioni delle sostanze organiche volatili dal benzene al cumene e delle sostanze inorganiche tra cui silice, piombo, manganese, nichel, mercurio, bromo e vanadio». Proprio per le particolarità dei processi produttivi, le principali industrie presenti nell'area emettono in aria fumi di combustione e sostanze tipiche dei processi di lavorazione legate al tipo e alla qualità del greggio, dei prodotti intermedi, alle modalità di combustione e alla tipologia di sistemi di abbattimento adottati eccetera. Le emissioni avvengono a diverse quote, a seconda dell'altezza dei camini, mentre quelle diffuse sono principalmente connesse alla movimentazione e allo stoccaggio delle materie prime e dei combustibili.

Tra le emissioni che caratterizzano maggiormente questi tipi di cicli tecnologici, oltre alla SO<sub>2</sub>, i microinquinanti organici (es: policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani, PCDD/F; policlorobifenili, PCB diossina-simili; idrocarburi policiclici aromatici, IPA; benzene) e inorganici (es: metalli As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Hg, Pb, V) sono quelli che presentano la maggiore fonte di preoccupazione dal punto di vista igienico-sanitario.

### Normativa di riferimento

La normativa vigente in Italia in materia di limitazione alle emissioni di inquinanti atmosferici generati da impianti industriali fa riferimento al DLgs 152/06 «Norme in materia ambientale». A livello comunitario, la direttiva 96/61/CE del consiglio del 24 settembre 1996, e successivamente la direttiva 2008/1/CE del Parlamento europeo e del consiglio del 15 gennaio 2008 sulla «prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento», hanno definito il concetto di «Best Available Techniques» (BAT). Nei lavori del Bureau IPPC BREF di Siviglia sono state predisposte linee guida (BAT Reference) per le varie filiere

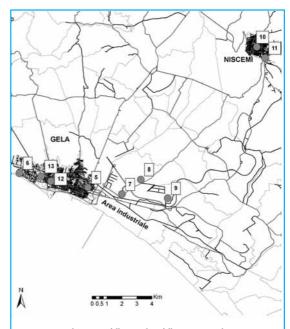


Figura 1. Localizzazione delle centraline della Provincia nel 2009 Figure 1. Map of the position of air pollution monitoring stations in 2009.

#### L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

industriali; per la raffineria il documento di riferimento è il Mineral oil and gas refineries 2003.

In ambito italiano, considerando il Reference document on the available techniques è stato predisposto un equivalente BREF nazionale, pubblicato nella Gazzetta ufficiale del 31 maggio 2007 n. 125, con il titolo «Emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di raffinerie, per le attività elencate nell'allegato I del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n.59».

Secondo l'Inventario nazionale delle emissioni e loro sorgenti (INES) 2006, la Sicilia risulta la seconda regione in Italia, dopo la Puglia, per le emissioni di NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e benzene derivanti da attività industriali, con un'emissione di NO, pari a 32.568 t/anno (pari all'11,65%), di SO<sub>x</sub> pari a 61.459 t/anno (21,20%) e di benzene pari a 140.823 kg/anno (26,16%). In un'area classificata a elevato rischio di crisi ambientale come quella di Gela, la corretta impostazione di una rete di monitoraggio dell'aria e la scelta degli inquinanti da rilevare vanno fatte in base a un preliminare e attento studio delle possibili emissioni presenti; lo studio si baserà sull'esame dei cicli industriali, nelle aree industriali, e sulle tipologie di traffico e dei combustibili adottati nelle aree urbane.

Una serie di inquinanti può essere rilevata in continuo mediante sistemi automatici di monitoraggio, tuttavia diversi inquinanti aventi un preminente interesse igienico-sanitario necessitano di campagne ad hoc e di specifiche tecniche di prelievo e analisi. Tra questi si hanno le già citate PCDD/F, gli IPA, i PCB diossina-simili, il benzene e i metalli.

La possibilità di integrare le diverse metodologie di campionamento nel corso del monitoraggio consente di verificare i risultati, di individuare le aree più interessate alle ricadute, di studiare gli andamenti negli anni, le correlazioni tra gli inquinanti e di effettuare valutazioni di esposizione della popolazione.

#### Attuali orientamenti igienico-sanitari nella gestione della qualità dell'aria

La complessa realtà socio-economica dell'area gelese, caratterizzata dalla presenza di attività produttive di grande potenzialità, ha da sempre creato problemi ambientali. Uno degli aspetti più critici è rappresentato dalla gestione e dal monitoraggio della qualità dell'aria.

L'attuale rete di monitoraggio è stata realizzata dalla Provincia di Caltanissetta nel 1982, inizialmente con tre stazioni: Agip Mineraria, giardino comunale e parco rimembranze. Nel corso degli anni, in accordo alle disposizioni di legge (DM 20/5/91, DM 60/02 ecc.) è stata potenziata integrando cinque stazioni chimiche e una meteorologica (tabelle 1 e 2, figura 1).

Le tipologie di inquinanti il cui rilevamento è previsto nella rete di Gela e Niscemi sono: CO (4 stazioni), SO<sub>2</sub> (6 stazioni), O<sub>3</sub> (2 stazioni), NO, NO<sub>X</sub>, NO<sub>2</sub> (2 stazioni), PM10 (1 stazione) e benzene (1 stazione).

Nell'area è presente anche una rete gestita da privati composta da otto stazioni di rilevamento e una stazione meteorologica.

Nell'area considerata sono quindi disponibili serie storiche continuative di dati sulla qualità dell'aria.

Le temperature variano nel corso dell'anno da un minimo di 0-2 °C a un massimo di 32-41 °C, con medie annuali intorno a 17-18 °C.4-6 I venti prevalenti hanno una provenienza SO e NE; nelle ore di inversione delle brezze i venti hanno una direzione SSE e trasportano gli inquinanti prodotti dal polo petrolchimico nell'area di Gela.

Per gli inquinanti dell'aria un fattore determinante è rappresentato anche dalle condizioni meteorologiche: tale fattore determina infatti una dispersione migliore nelle stagioni più calde, peggiore nelle stagioni più fredde.

I dati rilevati dalla rete della Provincia hanno evidenziato nel corso di questi anni superamenti dei limiti riportati nella normativa nazionale per l'SO<sub>2</sub>, PM10, NO<sub>2</sub> e per O<sub>3</sub>. Va tuttavia ricordato che questi limiti sono relativi solo ad alcuni inquinanti (tabelle 3 e 4).

#### I dati disponibili per SO<sub>2</sub>, PM10 e O<sub>3</sub>

Analizzando i dati rilevati nel Duemila per l'inquinante SO2, considerato il tracciante principale dell'inquinamento di origine industriale nella stazione 5 di via Venezia, si registrano picchi orari superiori a 500 μg/m<sup>3</sup>, con una media annuale di 12 μg/m<sup>3</sup>. Sempre nella stessa stazione, dal 2000 al 2007 è stato ampiamente superato il limite per la protezione degli ecosistemi (NO<sub>v</sub> 30 μg/m<sup>3</sup>, media annuale) per il quale non è previsto alcun margine di tolleranza.

Per l'SO<sub>2</sub>, nella stazione 7 Agip Mineraria, sia nel 2000 sia nel 2002 si rilevano picchi orari superiori a 800 μg/m<sup>3</sup>, nel 2001 si registrano con frequenza maggiore picchi orari superiori ai 500 μg/m<sup>3</sup>; nel 2004 invece si ripropongono ancora una volta, ma con frequenza e intensità più elevate, gli eventi di picco con concentrazioni orarie superiori a 1.000 μg/m<sup>3</sup>, oltre a tutta una serie di picchi orari superiori ai 500 µg/m³, mentre la media annuale si attesta sui 21 μg/m<sup>3</sup>. Negli anni 2006 e 2007 per l'SO<sub>2</sub> si registrano picchi orari prossimi o superiori a 400-500 μg/m<sup>3</sup>. In questa stazione si rilevano le più alte concentrazioni di SO<sub>2</sub> della rete, forse a causa dell'importante contributo fornito dagli impianti industriali e delle variabili meteorologiche dell'area.

Dall'analisi dei trend delle concentrazioni medie mensili di SO<sub>2</sub> si osserva una sostanziale stazionarietà, a eccezione dei valori rilevati nei mesi più caldi. In tantissime città italiane, grazie alla larga metanizzazione degli impianti termici e al progressivo miglioramento dei combustibili per autotrazione, le concentrazioni di SO2 sono notevolmente calate da molti anni; il traffico autoveicolare contribuisce in modo poco rilevante alle emissioni di questo inquinante poiché i combustibili impiegati non contengono percentuali significative di zolfo.

Il PM10 viene rilevato nella sola stazione 12, via Palazzi Ospedale di Gela. I valori registrati negli anni 2006 e 2007 evidenziano picchi orari superiori a 400 μg/m<sup>3</sup>. Le concentrazioni medie annuali di PM10 (2000-2007) sono risultate in-

Tabella 3. Limiti per gli inquinanti atmosferici riportati nel DM 60/02.

Table 3. Limit values for air pollu-

Table 3. Limit values for air pollutants according to the DM 60/02.

feriori a 40 μg/m<sup>3</sup> e praticamente sovrapponibili nell'intorno di 30 μg/m<sup>3</sup>.

Per l'O<sub>3</sub> rilevato nella stessa stazione l'analisi della serie storica di dati misurati dal 2000 al 2007 permette di rilevare una tendenza all'aumento delle concentrazioni medie di O<sub>3</sub> nel corso di questi anni. Gli inquinanti coinvolti nella produzione dell'O<sub>3</sub> (COV, NO<sub>x</sub>) derivano principalmente dagli impianti industriali e, in aree urbane, dagli NO<sub>x</sub> emessi dal traffico autoveicolare.

Per quanto riguarda i metalli, tenuto conto degli orientamenti legislativi, l'unico

normato sin dagli anni Ottanta (DPCM 28/3/83) è il Pb; ma la rete di monitoraggio esistente limita le determinazioni al solo materiale particellare PM10. I metalli non sono mai stati sistematicamente rilevati, quindi al momento non risultano dati relativi al Pb o ad altri metalli.

Nelle emissioni da impianti di raffinazione del greggio e dei cicli tecnologici presenti nel polo petrolchimico, quelli di maggiore interesse sono i metalli pesanti, che si presentano sotto forma di metallo, sale, ossido, o anche sotto forma gassosa (composti metallorganici) o di vapore adsorbito nel materiale particellare. La loro concentrazione nelle emissioni è da porre in relazione sia alla qualità e al tipo di greggio, o alla materia prima in lavorazione, sia alle modalità di combustione e alla tipologia di sistemi di abbattimento adottati. Va ricordato inoltre che dall'1 gennaio 2002 in Italia non è più consentito l'utilizzo di benzine addizionate con Pb.

E' auspicabile il potenziamento dell'attività di rilevamento. Mentre per i metalli non ancora normati si possono prendere come riferimento i valori presenti nelle *Air quality guidelines* dell'OMS e quelli del DLgs 152/2007 (che ha recepito la direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente). Nel maggio 2008 è stata emanata una nuova direttiva 2008/50/CE del Parlamento europeo e del consiglio relativa alla «qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa»: i valori limite sono sostanzialmente rimasti invariati, mentre si introduce un limite per il materiale particellare PM2,5 (in tabella 5 si riportano detti valori).

Inquinante	Limite (entrata in vigore)	Concentrazione					
<b>SO<sub>2</sub></b> (μg/m <sup>3</sup> )	protezione della salute umana (1 gennaio 2005)	350 media 1 ora (da non superare più di 24 volte per anno civile)					
		125 media 24 ore (da non superare più di 3 volte per anno civile)					
	ecosistemi (19 luglio 2001)	20 media anno civile e semestre invernale					
	Soglia di allarme	500 media 3 ore consecutive					
<b>NO<sub>2</sub></b> (μg/m <sup>3</sup> )	protezione della salute umana (1 gennaio 2010)	200 media 1 ora (da non superare più di 8 volte per anno civile)					
		40 media anno civile					
	Soglia di allarme	400 media 3 ore consecutive					
<b>NO<sub>x</sub></b> (μg/m³)	protezione della vegetazione (19 luglio 2001)	30 media anno civile					
Particelle (PM10) (µg/m³)	protezione della salute umana (1° gennaio 2005)	50 media 24 ore (da non superare più di 35 volte per anno civile) 40 media anno civile (fase 2, dall'1 gennaio 2010 limite = 20 media anno civile)					
<b>Pb</b> (μg/m³)	protezione della salute umana (1 gennaio 2005)	0,5 media anno civile					
<b>Benzene</b> (μg/m³)	protezione della salute umana (1 gennaio 2010)	5 media anno civile					
CO (mg/m <sup>3</sup> )	protezione della salute umana (1 gennaio 2005)	10 media massima giornaliera su 8 ore					

la fase 2 (dall'1 gennaio 2010 limite = 20 media anno civile) è stata eliminata dalla Direttiva 2008/50/CE

#### Scelta degli indicatori

Nella caratterizzazione di un'area la scelta di indicatori della qualità dell'aria deve tenere conto di inquinanti che spesso non rientrano ancora nella normativa nazionale; la loro scelta deve considerare il ciclo tecnologico definendo gli elementi con il maggiore interesse igienico-sanitario e quelli che meglio caratterizzano lo specifico ciclo tecnologico. Di particolare interesse può risultare quindi la caratterizzazione delle deposizioni atmosferiche e del loro contenuto in metalli (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Hg, Pb, V, Zn), PCDD/F, PCB diossina simili e IPA, in quanto provenienti dalle sorgenti emissive presenti nella zona.

La forte attenzione che viene posta agli inquinanti organici e inorganici è motivata dalla preoccupazione che questi possano interessare il suolo, l'acqua e, quindi, le catene alimentari. La deposizione al suolo di PCDD/F e PCB diossina simili è il fattore chiave della contaminazione della catena alimentare; per tale motivo il rilevamento del rateo di deposizione di inquinanti, misurato mediante deposimetri, costituisce un buon sistema di controllo ambientale. Sarebbe infatti opportuno che in aree potenzialmente interessate da ricadute di emissioni da impianti di combustione come quella di Gela si procedesse a tali rilevazioni seguendo le metodiche di riferimento relative.8 La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POPs), ovvero sui contaminanti presenti nell'atmosfera a livello di tracce e con caratteristiche di tossicità e persistenza tali da costituire un rischio per la salute umana e per l'ambiente (non è stata ancora recepita in Italia), si prefigge di ridurre al minimo le emissioni globali di queste sostanze nell'ambiente.

#### L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

Tra gli inquinanti più studiati ci sono le PCDD/F, che presentano struttura chimica e proprietà chimico-fisiche similari. Le PCDD includono 75 diversi congeneri, i PCDF 135: di tutti questi solo 17 sono tossici e sono quelli che hanno la collocazione del cloro nella molecola in posizione 2, 3, 7, 8. Al fine di meglio affrontare il tema della valutazione dell'esposizione e del rischio, nel caso di questi composti, sono stati elaborati i fattori di tossicità equivalente (I-TEF: international toxicity equivalence factor e i WHO-TEF). Questi TEF sono stati adottati formalmente dall'Unione europea e da un certo numero di altri Paesi.

A tale proposito è utile ricordare come alcuni Paesi europei, come la Germania e il Belgio, presentino nella loro legislazione ambientale valori guida per le PCDD/F e PCB diossina-simili in aria ambiente (LAI e CEM, vedi tabella 6). Anche in Italia già nel 1988 la Commissione consultiva tossicologica nazionale (CCTN) indicava limiti massimi tollerabili per miscele di PCDD/F espressi in unità I-TEQ dell'USEPA del 1987. La tabella 7 elenca i limiti massimi tollerabili per i PCDD/F.

#### Conclusioni

Dal quadro che emerge per l'area di Gela risulta come la tipologia, il numero e la potenzialità delle lavorazioni che si effettuano nel polo petrolchimico sia tale da avere un notevole impatto sull'ambiente circostante. Ciò ha portato all'emanazione di uno specifico decreto (DPR 17/1/95) contenente il piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta.

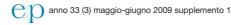
I dati raccolti dalla rete di rilevamento della qualità dell'aria della Provincia hanno evidenziato superamenti per alcuni degli inquinanti normati (SO<sub>2</sub>, PM10, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) dalla legislazione nazionale (DM 60/02).

Il Pb, e in generale i metalli, non sono mai stati sistematicamente rilevati. La discontinuità delle misurazioni non consente perciò un confronto con quanto previsto dalla normativa. Per quanto riguarda i microinquinanti organici PCDD/F, PCB diossina-simili e IPA, già nel piano di risanamento si prevedevano campagne di monitoraggio periodiche (scheda I2-2C); tuttavia al momento non sono disponibili dati delle campagne. I dati di letteratura consentono di avere un quadro di riferimento su quelli che sono i valori presenti normalmente nell'ambiente; inoltre indicano come l'impostazione di una campagna di rilevamento debba considerare le PCDD/F e i PCB diossima simili presenti sia nel materiale particellare sospeso sia nelle deposizioni atmosferiche. Secondo l'OMS una presenza in aria di 300 fg-ITEQ/m<sup>3</sup> è un indice di sorgenti locali di emissione che devono essere identificate e controllate.<sup>10</sup> Con il Quinto programma di azione per l'ambiente della UE,

Inquinante	Entrata in vigore direttiva		M	argini di tolleran	za	
	e limiti		da	ta obbligo di rispe	etto	
SO <sub>2</sub>	19.07.1999	01.01.2001	01.01.2002	01.01.2003	01.01.2004	01.01.2005
(µg/m <sup>3</sup> )	media 1 ora: 500	470	440	410	380	350
	media 24 ore -	-	-	-	-	125
NO <sub>2</sub>	19.07.1999	01.01.2001	01.01.2002	01.01.2003	01.01.2004	01.01.2005
(µg/m³)	media 1 ora: 300	290	280	270	260	250
	media anno civile: 60	58	56	54	52	50
		01.01.2006	01.01.2007	01.01.2008	01.01.2009	01.01.2010
		240	230	220	210	200
		48	46	44	42	40
Particelle (PM10)	19.07.1999	01.01.2001	01.01.2002	01.01.2003	01.01.2004	01.01.2005
(µg/m <sup>3</sup> )	fase 1 (al gen. 2005)					
	media 24 ore: 75	70	65	60	55	50
	media anno civile: 48	46,4	44,8	43,2	41,6	40
		01.01.2006	01.01.2007	01.01.2008	01.01.2009	01.01.2010
	fase 2 (da gen. 2005)					
	media 24 ore: 50	50	50	50	50	50
	media anno civile: 30	28	26	24	22	20
Pb	19.07.1999	01.01.2001	01.01.2002	01.01.2003	01.01.2004	01.01.2005
(µg/m <sup>3</sup> )	media anno civile: 1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	13.12.2000	01.01.2006	01.01.2007	01.01.2008	01.01.2009	01.01.2010
(µg/m <sup>3</sup> )	media anno civile: 10	9	8	7	6	5
CO	13.12.2000			01.01.2003	01.01.2004	01.01.2005
(mg/m <sup>3</sup> )	media massima giornaliera su 8 ore: 16	-	-	14	12	10

Tabella 4. Limiti, margini di tolleranza e date di entrata in vigore nel DM 60/02 Table 4. Limit values, margins of tolerance and dates of enforcement of the DM 60/02

la fase 2 (dall'1 gennaio 2010 limite = 20 media anno civile) è stata eliminata dalla Direttiva 2008/50/CE)



Tempo di med	) diazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data entro la quale deve essere raggiuntoil valore limite
fase 1	anno civile	25 μg/m <sup>3</sup>	20% l'11 giugno 2008, con riduzione l'1 gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% entro l'1 gennaio 2015.	1 gennaio 2015
fase 2	anno civile	20 μg/m <sup>3</sup>		1 gennaio 2020

<sup>\*</sup> valore limite indicativo che la Commissione deve verificare nel 2013, alla luce di ulteriori informazioni in materie di conseguenze sulla salute e sull'ambiente, fattibilità tecnica ed esperienza del valore obiettivo negli Stati membri

Tabella 5. Direttiva 2008/50/CE, valori limite per il PM2,5. Table 5. Directive 2008/50/CE, limit values for PM2,5.

«Verso la sostenibilità», era stato fissato l'obiettivo della riduzione del 90% nel 2005 (rispetto ai livelli del 1985) delle emissioni di PCDD/F nell'atmosfera provenienti da fonti identificate. Inoltre, la Comunicazione della commissione al consiglio, al Parlamento europeo e al comitato economico sociale: strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati<sup>11</sup> sottolinea che non si può più prescindere da un intervento mirato per evitare effetti sull'ambiente e sulla salute umana derivati dalle PCDD/F e dai PCB diossina-simili; e ancora, che lungo la catena trofica si osservano fenomeni di bioaccumulo e che sembra che le caratteristiche tossiche delle sostanze siano sottovalutate in quanto l'esposizione a PCDD/F e a PCB diossina-simili supera la dose tollerabile settimanale (tolerable weekly intake, TWI) e giornaliera (tolerable daily intake, TDI) in una considerevole parte della popolazione europea.

Tra gli obiettivi della citata comunicazione si riportava: ■ la riduzione dell'esposizione umana alle PCDD/F e ai PCB

a breve termine e il mantenimento a livelli sicuri dell'esposizione umana nel medio-lungo termine;

Nazione	Aria ambiente (fg I-TEQ/m³)	deposizioni atmosferiche (pg I-TEQ/m²d)
Belgio, Regione Fiandre media annuale*		10-8,2 <sup>§</sup>
Germania**	150	15

\*compilation of EU Dioxin exposure and health data task 1 - Member state legislation and programmes, 1999 e Proposal for environment guideline value position of dioxins and PCBs final report (VITO 2007/IMS/R/277)

\*\*German expert group-LAI, Hiester, 2004

\$ PCB diossina simili inclusi

Tabella 6. Riferimenti o indicazioni per le PCDD/F presenti in normative o

Table 6. References or indications for the PCDD/F according to international norms or working groups

Comparto aria	Concentrazione
ambiente esterno	40x10-15 g/m <sup>3</sup> (40 fg/m <sup>3</sup> )
ambiente di lavoro	120x10-15 g/m <sup>3</sup> (120 fg/m <sup>3</sup> )

Tabella 7. Limiti massimi tollerabili per miscele di PCDD/F secondo il parere della Commissione consultiva tossicologica nazionale.

Table 7. Maximum tolerable limits for mixture of PCDD/F according to the advice of the National Toxicology Advisory Commission

- la riduzione degli effetti delle PCDD/F e dei PCB sull'ambiente;
- ■la riduzione dei livelli dell'assunzione umana al di sotto di 14 pg WHO-TEQ/kg di peso corporeo alla settimana.

Risulta quindi di notevole importanza l'approfondimento della valutazione degli aspetti ambientali e igienico-sanitari per microinquinanti organici e inorganici nelle emissioni convogliate e diffuse del polo petrolchimico.

E' in via di definizione dall'ufficio aree speciali della Regione Sicilia l'aggiornamento del piano di risanamento che rappresenta un'occasione per considerare anche uno specifico piano di sorveglianza ambientale che tenga conto delle matrici biologiche, oltre a un piano di controlli efficaci con tempi e modi, che possa contribuire a una mitigazione della situazione attuale.

Conflitti di interesse: nessuno.

Ringraziamenti. Si ringraziano la Dr.ssa Giulia Cortina e il Dr. Francesco Toscano del settore Territorio ed ambiente della Provincia di Caltanissetta. per aver fornito i dati della rete di monitoraggio della qualità dell'aria.

#### **Bibliografia**

- 1. Raffineria di Gela SpA. Bilancio di sostenibilità 2007. ENI 2007.
- Decreto del Presidente della Repubblica 17.01.1995. Piano di disinguinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta-Sicilia Orientale. G.U. n. 100 02.05.1995, supplemento ordinario n. 51.
- Bosco ML, Barrica D, Dogarrà G. Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. Environ Res 2005; 99: 18-30.
- Manno E, Barrica D, Dogarrà G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. Atmospheric Environment 2006; 40: 5929-41.
- Cortina G, Toscano F, Granata C. (1997) Inquinamento. Raccolta dati e diagrammi anno ecologico 1992-93.
- Cortina G, Toscano F, Granata C. (1996) Meteorologia. Dati e diagrammi termometrici 1986-1990.
- ARPA Sicilia (2006). Annuario regionale dei dati ambientali 2006.
- Menichini E, Settimo G, Viviano G. (per il GdL ISS Metodiche di rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali) Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche. Rapporti ISTISAN 06/38. Roma, Istituto superiore di sanità, 2006.
- Van Lieshout L, Desmedt M, Roekens E, De Fré R, Van Cleuvenbergen R, Wevers M. Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values. Atmospheric Environment 2001; 35(1): S83-S90.
- WHO. Air quality guidelines for Europe. Second Edition. WHO Regional Office for Europe Regional Publications, European Series, n. 91, 2000.
- 11. COM (2001) 593. Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al comitato economico e sociale. Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati. Bruxelles, 24.10.2001.



## **SEZIONE 2**

Vie di contaminazione e meccanismi di azione dei principali inquinanti selezionati nell'area di Gela

Pathways of contamination and mechanisms of action of selected pollutants in the Gela area



#### **CAPITOLO 6**

### L'influenza delle caratteristiche dei suoli sulla mobilità dei contaminanti e il passaggio nella catena alimentare

The influence of soil characteristics on contaminant mobility and the transfer into the food chain

#### Francesca Pedron, Gianniantonio Petruzzelli

Istituto per lo studio degli ecosistemi CNR, Via Moruzzi 1, 56124 Pisa Corrispondenza: Francesca Pedron. e-mail: francesca.pedron@ise.cnr.it

#### Introduzione

L'area di Gela si presta a una nuova interpretazione dell'inquinamento come fenomeno non più confinato all'interno di un sito contaminato, ma diffuso in un più vasto ambito territoriale. Integrandosi con le conoscenze sanitarie ed epidemiologiche, la caratterizzazione delle matrici ambientali può divenire essenziale per la stima dell'esposizione della popolazione. Per quanto riguarda il suolo, oltre ai percorsi comunemente considerati, come il contatto dermico e l'ingestione diretta, è necessario tenere conto delle caratteristiche di questa matrice ambientale interessata dalla contaminazione. Le proprietà del suolo determinano il movimento degli inquinanti e il loro passaggio nella catena alimentare. 1 Ciò consente di comprendere quegli effetti di esposizione a dosi basse, ma prolungate nel tempo, che spesso sono trascurate nelle strategie di bonifica dettate dall'esigenza di risolvere problemi immediati e acuti derivanti dall'inquinamento. Attraverso la conoscenza delle caratteristiche dei suoli della zona (integrata, ove possibile, con le analisi degli alimenti) sarà possibile ridurre le incertezze nel calcolo delle esposizioni e definire le relazioni tra sorgenti e bersagli della contaminazione. Per valutare la capacità del terreno di interagire con differenti tipi di inquinanti è necessario considerare che questa matrice ambientale è un sistema a tre fasi. In generale, la fase solida costituisce il 50% di un terreno, mentre l'altra metà è costituita dallo spazio occupato dai pori che, in un terreno di buona qualità, contiene per metà acqua e per metà aria.

La fase solida, che si forma essenzialmente per degradazione della roccia madre, contiene materiali organici (le sostanze umiche) che si concentrano negli strati superiori, e materiali inorganici che a una certa profondità diventano i costituenti esclusivi di questa fase.

La fase liquida è costituita dall'acqua, che forma la «soluzione del terreno». Questa soluzione contiene sostanze disciolte ed è in grado di solubilizzare ulteriori sostanze dalla fase solida. La soluzione del terreno raggiunge le radici e si inserisce nei pori, questo è in definitiva il principale mezzo di trasporto di tutte le sostanze, comprese quindi quelle inquinanti.

La fase gassosa del terreno è costituita dall'aria che, in generale, nello strato superficiale è più ricca in anidride carbonica per la presenza di elevate quantità di materia organica. Il fluire dell'aria dentro e fuori dal terreno è essenziale per la crescita delle piante e per i processi di decomposizione dei residui animali e vegetali, nonché dei materiali di natura organica presenti.

#### Natura e comportamento degli inquinanti inorganici

La distribuzione dei metalli pesanti tra la fase solida e la soluzione del terreno è considerata il fattore fondamentale nella valutazione delle conseguenze ambientali dell'accumulo dei metalli nel terreno.

Le proprietà essenziali per la valutazione del terreno come barriera nei confronti dei contaminanti inorganici, e in particolare dei metalli pesanti, sono individuabili mediante analisi fisiche, chimiche e del profilo.

Il trattenimento dei metalli pesanti nella fase solida del terreno dipende in primo luogo dal pH ed è legato essenzialmente al contenuto di argilla, di sostanze umiche, di ossidi e di idrossidi di ferro e manganese che esercitano un effetto di attenuazione anche sulle forme anioniche.

Il processo di trattenimento e rilascio dei metalli pesanti comprende i processi di precipitazione e dissoluzione, scambio ionico, adsorbimento e desorbimento.

Le reazioni di precipitazione/dissoluzione possono coinvolgere fasi solide discrete o fasi solide adsorbite sulle superfici del terreno. Le reazioni di scambio ionico derivano da uno scambio tra una specie ionica nella soluzione del terreno e una specie ionica trattenuta dai siti con carica permanente sulle superfici del terreno. I processi di adsorbimento e desorbimento possono interessare tutte le specie ioniche o molecolari e riguardano in generale i siti adsorbenti con carica dipendente dal pH. Queste superfici sono gli ossidi e idrossidi di ferro, alluminio e manganese, i minerali argillosi e le sostanze umiche.

Nel sito di Gela riveste una particolare importanza il mercurio. Come gli altri metalli nel suolo, il mercurio può essere presente in forma disciolta come ione libero, assorbito in modo non specifico mediante deboli legami elettrostatici, assorbito specificamente mediante legami di natura covalente, complessato dalla materia organica o precipitato in fase solida in

forma di carbonato, idrossido, solfuro. In dipendenza anche dalle condizioni redox, il mercurio può esistere in tre stati di valenza: Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>. La forma bivalente ha in genere un'elevata reattività con leganti disciolti e un'elevata solubilità in acqua. Il mercurio ha una spiccata tendenza a formare complessi con Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> e con i gruppi funzionali contenenti zolfo dei composti organici e con NH<sub>3</sub>.

Il mercurio forma inoltre complessi di moderata stabilità con Br e I<sup>-</sup> e alcuni leganti azotati tipo R-NH<sub>2</sub>. I fattori che controllano la speciazione in soluzione del metallo sono pH, forza ionica, potenziale redox, la concentrazione della sostanza organica disciolta (DOM) e gli ioni disciolti, come ossigeno e solfuri.

La massima solubilità del mercurio si verifica in ambiente ossigenato (Eh 350-400 mV) che è la condizione tipica di un terreno. Le forme principali che si trovano nel terreno sono Hg(OH)<sub>2</sub> e HgCl<sub>2</sub>. Con questi ioni il metallo forma anche complessi solubili di notevole importanza ambientale perché molto mobili, mentre in ambienti anossici si formano solfuri stabili e insolubili.

Nel suolo si formano anche metilmercurio, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, e dimetilmercurio, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg, che tuttavia rappresentano mediamente meno del 2% del mercurio presente nel terreno. Questi composti, anche se a basse concentrazioni, possono provocare gravi problemi di bioaccumulo. CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> è sintetizzato dall'attività microbica (batteri e funghi) sia aerobica sia anaerobica ed è solubile in acqua formando diversi composti, come CH<sub>3</sub>HgCl, CH<sub>3</sub>HgOH e CH<sub>3</sub>HgSH. L'anione che si lega è di grandissima importanza perché determina l'uptake biologico. La speciazione dello ione CH3Hg+ è simile a quella di Hg<sup>2+</sup> e quindi i parametri che la influenzano sono gli stessi: pH, DOM e forza ionica.

La mobilizzazione del mercurio nel terreno avviene mediante la formazione di composti inorganici solubili quali HgCl<sub>2</sub> e Hg(OH)<sub>2</sub>. Il grado di mobilità di questi complessi dipende dal tipo di carica del complesso e dalle caratteristiche chimiche e fisiche dei suoli dell'area. In particolare, la presenza di ioni cloro rende estremamente mobile il metallo per la formazione di complessi molto solubili.

In presenza di elevate quantità di sostanza organica un processo altrettanto importante è la formazione di complessi organici del mercurio bivalente per l'elevata affinità dello ione Hg(II) e dei suoi composti inorganici per i gruppi funzionali contenenti zolfo.

Una parte del mercurio bivalente può essere anche complessato dalle sostanze umiche solubili, tipo acidi fulvici, e quindi può essere presente nella fase liquida del suolo.

Le perdite di mercurio dai terreni per fenomeni di run-off sono comunque da considerarsi molto ridotte rispetto al contenuto totale, motivo per cui in terreni contaminati, come nell'area di Gela, si può prevedere un rilascio per un periodo di tempo molto lungo. La contaminazione del suolo da mercurio continuerà quindi a produrre effetti negativi sull'ambiente, e di riflesso sulla salute, per molti anni.

In definitiva, la problematica ambientale riguardante i metalli pesanti è strettamente legata alle caratteristiche del suolo in quanto l'immobilizzazione, o l'eventuale assimilabilità, è regolata dai parametri specifici del suolo (pH, contenuto di argille, sostanza organica, capacità di scambio cationico) che determinano le condizioni chimico-fisiche che possono dar luogo ai fenomeni di precipitazione o di solubilizzazione, con conseguenti processi di aumento della biodisponibilità e/o di lea*ching*, con pericolo di inquinamento delle falde idriche.

#### Natura e comportamento degli inquinanti organici

Per quanto riguarda le molecole organiche presenti nei terreni, esse vengono utilizzate dai microrganismi del suolo come fonte di carbonio. Si devono quindi considerare le condizioni in grado di influenzare la capacità degradativa della microflora, che non sempre è in grado di aggredire la molecola organica e digerirla completamente, ma spesso solo di romperla parzialmente dando luogo, in taluni casi, a composti ancora più tossici di quelli di partenza.

Dei composti organici, sia naturali sia derivanti da processi produttivi, esistono notevoli conoscenze legate alla loro intrinseca tossicità e ai rischi per la salute in seguito alla loro ingestione, mentre sono meno sviluppate le conoscenze sulla potenziale contaminazione della catena alimentare (piante – animali – uomo) causata dai composti organici presenti nel terreno.

E' necessario valutare i composti organici non solo in relazione alle loro proprietà chimiche e alle relative potenzialità di assorbimento da parte delle piante, ma anche in relazione ai fenomeni legati all'influenza che le caratteristiche del terreno hanno sul loro destino ambientale; infatti, questi composti possono essere volatilizzati, assorbiti e quindi immobilizzati, o trasportati lungo il profilo del suolo anche fino alle acque

Le proprietà chimiche delle molecole organiche che più interessano per la loro potenziale trasferibilità nella catena alimentare sono: il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Kow), la costante di Henry, la solubilità, il tempo di dimezzamento e il fattore di bioconcentrazione (BFC).

Il comportamento di un contaminante organico nel suolo dipende dalle interazioni che si instaurano con le fasi solida, liquida e gassosa del terreno, e con la fase vivente; da queste relazioni si originano, infatti, i principali fenomeni che regolano il destino dei contaminanti organici come l'adsorbimento, la degradazione biotica e abiotica, il leaching e la volatilizzazione.

#### Adsorbimento e desorbimento

I processi di adsorbimento dei composti organici sulle superfici attive del suolo sono particolarmente importanti perché ritardano la loro mobilizzazione e la lisciviazione.

La distribuzione dei contaminanti tra la fase solida e quella liquida del suolo può essere descritta sinteticamente dal coeffi-

#### L'INFLUENZA DELLE CARATTERISTICHE DEI SUOLI

ciente di ripartizione (Kd), che, a sua volta, può essere espresso in funzione del carbonio organico (Koc) e del Kow. Infatti, i composti con un elevato valore di Kow e una bassa solubilità sono trattenuti in misura maggiore dalle superfici del suolo e meno disponibili per i processi ambientali.

#### Biodegradazione

La biodegradazione è il meccanismo più importante di rimozione dei composti organici nel suolo. L'azione della flora microbica è in grado di aumentare la solubilità e quindi la disponibilità di composti recalcitranti per i microrganismi del suolo. Le caratteristiche chimiche di ogni specifico composto influenzano il tempo necessario per la biodegradazione. Sono stati identificati diversi parametri che possono essere correlati con il periodo di degradazione; per esempio, per quanto concerne gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i PCB e le diossine, il periodo di dimezzamento nel suolo è inversamente correlato al Kow. Questo coefficiente è collegato anche ai processi di lisciviazione e alla persistenza nel suolo. Infatti, composti caratterizzati da un log Kow >4,0 hanno una scarsa possibilità di mobilizzazione; pertanto, gli stessi composti citati in precedenza, così come alcuni pesticidi organo-clorurati, sono molto persistenti e hanno un potenziale di lisciviazione assai ridotto, mentre i monociclici aromatici, alcuni clorobenzeni, gli alifatici a corta catena e i fenoli sono degradati in tempi brevi e più facilmente lisciviati dal suolo.

Alla scomparsa di alcuni composti organici contribuiscono anche fenomeni come la fotolisi, l'idrolisi e l'ossidazione (degradazione abiotica). Queste reazioni interessano soprattutto i composti con struttura molecolare più semplice, per esempio i fenoli e alcuni IPA con meno di quattro anelli benzenici. Si devono inoltre considerare anche i fenomeni di volatilizzazione che naturalmente hanno efficacia sulle sostanze volatili, caratterizzate, in generale, da una ridotta complessità molecolare.

#### Percorsi di contaminazione dei composti organici

In un'area con un alto grado di inquinamento, come il sito di Gela, i percorsi di contaminazione principali che coinvolgono il suolo sono, oltre al contatto dermico e all'ingestione diretta di terreno, l'assorbimento da parte delle radici e il trasferimento nella parte commestibile dei vegetali, e l'ingestione diretta di suolo da parte degli animali durante il pascolo.

#### L'assorbimento da parte delle piante

L'assorbimento da parte delle piante dei composti organici presenti nei suoli è influenzato dalle proprietà fisico-chimiche del composto, dal tipo di suolo e dalle caratteristiche della pianta, e può avvenire sia per assorbimento radicale e successiva traslocazione nell'apparato aereo, sia per assorbimento fogliare di composti volatili e di polveri contaminate.

Questi aspetti assumono particolare rilevanza a seconda del composto considerato. Infatti, le sostanze idrofobiche (PCB) possono essere assorbite sulla superficie radicale e rimanere legate ai lipidi delle membrane, il che può creare problemi rilevanti in alcune specie come le carote, che hanno un esoderma ricco in lipidi.

In definitiva, l'assorbimento da parte dei vegetali è un fenomeno complesso che può basarsi sia su un processo attivo specifico per ogni composto, sia su un processo passivo nel quale il contaminante organico viene veicolato dall'acqua di traspirazione della pianta.

Su questa base sono state individuate alcune regole schematiche per prevedere la trasferibilità dal suolo alla pianta dei composti organici. Per esempio, i composti con log Kow tra 1 e 2 sono quelli che più probabilmente verranno traslocati nell'apparato aereo dei vegetali, le sostanze con un tempo di dimezzamento inferiore a 10 giorni tenderanno a scomparire dal suolo prima di poter essere assorbite dai vegetali, al contrario di quelle più persistenti, che possono entrare nei processi nutrizionali dei vegetali. I composti più volatili, con costante di Henry >10<sup>-4</sup>, tendono a evaporare dal suolo e, per quanto non assorbiti dalle radici, potrebbero contaminare le piante attraverso le foglie, per volatilizzazione. Si tratta naturalmente di un approccio molto schematico, utilizzabile come primo screening nel caso di suoli inquinati per comprendere quali siano i pericoli più immediati.

Il passaggio di un contaminante organico dal suolo alla catena alimentare può essere descritto come una serie di reazioni consecutive di ripartizione: tra fase solida e liquida del suolo, tra la soluzione del terreno e l'apparato radicale e tra le radici e la parte aerea. Questa serie di reazioni è influenzata dalle caratteristiche dei composti organici, in particolare dal coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Kow): i composti con un basso valore di Kow possono essere traslocati più facilmente nella parte aerea delle piante; al contrario, sostanze con un valore alto di Kow (IPA, PCB, PCDD/F) sono assorbite dal suolo e, se in parte prese dalle piante, rimangono nell'apparato radicale.2 Generalmente questi composti non sono assorbiti, possono però verificarsi accumuli di alcuni di essi in colture da radice (confinati alle parti esterne delle radici, che vengono rimosse prima del consumo).

Alcuni composti chimici più volatili possono entrare nelle foglie, in particolare attraverso gli stomi, per deposizione atmosferica o per assorbimento della molecola allo stato di vapore. Per i composti semivolatili con un alto Kow la traslocazione dal sistema radicale potrebbe essere minima, cosicché l'assorbimento allo stato di vapore può diventare una fonte importante di contaminazione fogliare. Composti con elevato carattere lipofilo e alta volatilità potrebbero ritrovarsi in concentrazioni significative nelle foglie.

All'interno della pianta alcune sostanze possono essere metabolizzate in tempi brevi, altre (IPA,PCB) molto meno, anche se potrebbero essere degradate parzialmente in siti specifici; è noto per esempio che alcuni nitrobenzeni sono degradati nelle radici, mentre alcuni composti aromatici clorurati sono metabolizzati solo nelle foglie. Il metabolismo si esplica in fun-

zione della struttura chimica della sostanza contaminante e del tipo di pianta: per esempio, la degradazione aumenta diminuendo il numero degli atomi di cloro e spesso il processo è solo parziale, con formazione di intermedi.

Per quanto riguarda i composti organici alogenati, tra cui l'esaclorobenzene, uno dei contaminanti di maggiore interesse nell'area di Gela, la quantità che può essere assorbita dai vegetali dipende dalla solubilità in acqua, dalla concentrazione nel suolo e dal contenuto di sostanza organica, mentre i rischi più immediati derivano dalla capacità o meno della pianta di metabolizzare o eliminare il composto prima del raccolto e dal fatto che il composto sia traslocato o meno nella parte commestibile.

#### *L'esaclorobenzene*

L'esaclorobenzene è un prodotto che può derivare da diversi processi produttivi. E' molto stabile, non particolarmente reattivo, essendo coinvolto in fenomeni di adsorbimento sulle superfici del terreno che ne influenzano i processi di volatilizzazione e di leaching, oltre che la disponibilità per la degradazione biologica e chimica o l'uptake da parte delle piante.

Essendo un composto non ionico, è soggetto a processi di adsorbimento che coinvolgono forze di Van der Vaals, ed è strettamente legato al contenuto di sostanza organica, in particolare nei suoli con ridotto contenuto di argille. A differenza di altri clorobenzeni ha un log Kow >5,3 ed è quindi difficilmente assimilabile dai vegetali, essendo sostanzialmente immobilizzato dai processi di adsorbimento nel suolo.

La struttura molecolare è tale che i processi di lisciviazione dovrebbero essere abbastanza ridotti; tuttavia, a seconda delle caratteristiche di tessitura del terreno potrebbe essere possibile ritrovare il composto anche in falda, veicolato attraverso i pori di maggiori dimensioni o nei suoli con tendenza a formare strutture di crepacciamento profonde.

La stabilità chimica dell'esaclorobenzene rende questo composto particolarmente persistente nel suolo e resistente anche alla biodegradazione, con un periodo di dimezzamento di oltre 1.500 giorni. In generale, questa sostanza mostra una notevole permanenza in atmosfera, con una possibile formazione di radicali idrossilici, con periodo di dimezzamento di 2 anni, che possono giungere al terreno in seguito alle precipitazioni e alle deposizioni atmosferiche.

Il meccanismo di biodegradazione principale è l'ossidazione, che porta alla formazione di composti aromatici idrossilati, seguita da apertura dell'anello benzenico.

Per quello che concerne il passaggio nelle piante, l'esaclorobenzene tende ad accumularsi nelle radici e a rimanere legato ai lipidi delle membrane e alla parete cellulare, con possibilità ridotte di traslocazione a causa della modesta solubilità.

La potenziale tossicità nei confronti degli animali dell'esaclorobenzene è soprattutto legata al rischio di ingestione diretta del terreno da parte degli animali durante il pascolo o attraverso l'alimentazione col foraggio. L'esaclorobenzene è caratterizzato da un'elevata volatilità, che può divenire un importante percorso di inquinamento per assorbimento fogliare, del foraggio e, di conseguenza, degli animali.

#### Trasferibilità suolo-animali

A seconda della pratica del pascolo, della stagione e della dieta, i composti, sia organici sia inorganici, presenti in un terreno con un alto livello di contaminazione sono potenzialmente trasferibili anche agli animali. Infatti, di norma il terreno contaminato viene direttamente ingerito durante il pascolo: la quantità di suolo ingerita in media dalla maggior parte del bestiame è intorno al 6% del totale asportato (s.s.). Ciò significa, per esempio, che per un consumo bovino giornaliero tipico di 15 kg di s.s. si può arrivare fino a 0,9 kg di suolo contaminato al giorno. Nell'ipotesi che i composti organici nei suoli inquinati siano presenti in concentrazioni da 0,1 a 10 mg/kg la quantità ingerita può variare di conseguenza da 30 a 3.000 mg/anno.

I processi di bioconcentrazione sono particolarmente importanti per i composti persistenti e non polari (alto Kow e bassa solubilità). I fattori di bioconcentrazione BFC collegati alla dieta sono tuttavia difficilmente quantificabili in via sperimentale. Esistono comunque alcuni modelli che, sulla base dell'intake giornaliero del composto organico, sono in grado di fornire una previsione della possibile presenza nella carne o nel latte.

Questi composti, una volta ingeriti, possono passare attraverso la membrana gastrointestinale, entrare nel sangue o nel sistema linfatico o in alcuni organi in relazione al contenuto di lipidi e, a secondo del composto (PCB, diossine, esaclorobenzene), possono avere tempi di dimezzamento molto elevati, dell'ordine di anni.

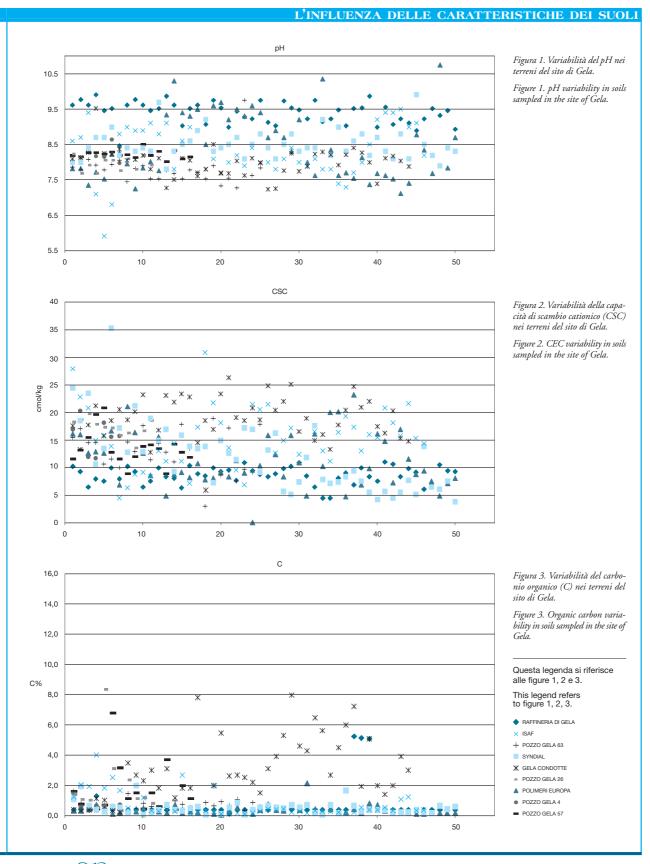
Altri composti, come gli idrocarburi policiclici aromatici, non vengono particolarmente assorbiti, possono però essere subire una degradazione parziale con formazione di prodotti intermedi molto pericolosi.

Tra gli alimenti, particolarmente sensibile ai composti organici è il latte, nel quale è possibile riscontrare notevoli variazioni di concentrazione di composti organici anche in risposta ad alterazioni nel breve periodo.

### Caratteristiche dei terreni nell'area di Gela

In precedenza si è cercato di mettere in evidenza come siano importanti le caratteristiche del suolo per definire i percorsi di contaminazione degli inquinanti e come sia complesso stabilire relazioni generali, essendo ogni suolo un individuo specifico, dotato di caratteristiche peculiari che lo differenziano dagli altri. Data la complessità della matrice, che può contenere numerosissimi contaminanti organici e inorganici, la definizione di una potenziale pericolosità basata sulle caratteristiche del suolo ha peraltro i suoi limiti, e solo attraverso una caratterizzazione approfondita dei suoli dell'area di Gela interessati dall'inquinamento sarebbe possibile fornire risposte supportate da una maggiore accuratezza. Tuttavia, vista la mole di dati prodotti nella fase di caratterizzazione del sito, si è ritenuto





opportuno valutare le caratteristiche dei suoli, ricavabili dai certificati di analisi, sulla base degli analiti valutati, e quali grandezze, tipiche del terreno e importanti per la individuazione dei percorsi di contaminazione, mancassero.

Come detto in precedenza, la pericolosità ambientale di un contaminante presente nel suolo e i possibili rischi che ne derivano per la salute umana, in particolare attraverso il percorso di esposizione suolo – catena alimentare – uomo, possono essere meglio definiti se si conoscono le caratteristiche chimico-fisiche dei suoli nei quali i contaminanti sono presenti.<sup>3</sup> E' stato eseguito un esame della documentazione relativa alla caratterizzazione del sito di Gela per verificare se, oltre ai parametri caratteristici della contaminazione, esistessero anche parametri descrittivi delle caratteristiche dei suoli che aiutassero a prevedere la mobilità ambientale e la potenziale biodisponibilità delle sostanze inquinanti presenti.

I parametri che sono stati osservati e che più frequentemente vengono riportati sono: ■ pH; ■ capacità di scambio cationico (CSC); ■ carbonio organico (C).

Queste grandezze sono fondamentali per capire che tipi di suolo si trovano nelle aree in esame e come essi interagiscono con i contaminanti presenti.

Mancano invece, pur se di fondamentale importanza, i dati di tessitura che potrebbero forse essere ricavati, anche se solo parzialmente, dalla descrizione dei carotaggi quando presenti. I dati sono riportati nelle figure 1, 2 e 3 per una più immediata visualizzazione.

#### Conclusioni

Pur in presenza della rilevante mole di dati del piano di caratterizzazione dei suoli all'interno delle varie aree industriali, a differenza di quel che succede per i metalli pesanti, per i contaminanti organici non è possibile formulare ipotesi concrete. Infatti, tra i parametri individuati emerge una certa costanza del pH, che dipende dalla natura del substrato mineralogico da cui si è originato il suolo, ed è il parametro più importante che governa la concentrazione degli elementi inorganici nella soluzione del terreno. Nei terreni dell'area di Gela quindi si dovrebbe verificare sia una ridotta mobilità dei metalli pesanti che si muovono come ioni con carica positiva (Cd, Zn, Cu, Pb) sia una loro modesta biodisponibilità. Lo stesso potrebbe valere per il mercurio, tuttavia per questo elemento la probabile presenza di elevate concentrazioni di ioni cloro può favorire notevolmente i processi di mobilizzazione e diffusione nell'ambiente, mentre possono essere ancor più facilmente mobilizzabili i metalli che si muovono come ioni con carica negativa (As, Cr). Per quanto riguarda la capacità di scambio cationico (grandezza che esprime la densità di carica sulle superfici dei colloidi del suolo), la notevole variabilità riscontrata tra un'azienda e l'altra non consente di individuare una capacità omogenea di trattenimento dei metalli nelle diverse zone indagate dell'area di Gela. Per quanto concerne i composti organici, l'importanza del pH e della CSC è inferiore rispetto ai contaminanti inorganici.

Questi parametri hanno infatti una ridotta influenza sulla mobilità dei composti organici non ionici, molto più influenzabili dal contenuto di sostanza organica, che nei terreni di questa area, pur con notevoli differenze, appare abbastanza ridotto. Questa variabilità dei valori della sostanza organica e la mancanza delle caratteristiche di tessitura dei suoli, che sono invece di primaria importanza per comprendere il comportamento dei contaminanti organici, portano a rimarcare la necessità di integrare i dati della caratterizzazione del sito con le caratteristiche dei terreni che potrebbero essere in parte ricavabili da eventuali carte dei suoli a scala provinciale o regionale.

Il suolo è un sistema complesso che ha permesso la vita sulla terra anche attraverso l'agricoltura e, oltre a essere la fonte degli elementi nutritivi essenziali, può rappresentare una fonte degli inquinanti che raggiungono l'uomo attraverso la catena alimentare e la dieta. La qualità del suolo riveste dunque un'importanza fondamentale per la salute. Il fatto che questo aspetto sia ancora poco studiato dalla comunità scientifica si deve probabilmente al fatto che l'identificazione e comprensione de meccanismi che legano qualità del suolo e salute necessitano di competenze articolate e multidisciplinari che non è facile individuare e convogliare in attività e progettualità comuni. 4,5

La strategia innovativa con cui affrontare l'argomento è quella di superare la compartimentalizzazione degli aspetti ambientali e considerare un *continuum* che vada dalla presenza di una sostanza nel suolo al suo trasferimento nella catena alimentare e agli effetti sulla salute.

I percorsi principali di trasferimento delle sostanze dal suolo all'uomo sono studiati quasi esclusivamente all'interno dei siti contaminati per i quali si assume, in termini peraltro troppo semplicistici, una correlazione diretta tra la concentrazione nel suolo di un determinato elemento (o sostanza) e l'assorbimento da parte dell'uomo. Vi è invece da considerare come, in un territorio più ampio, interessato comunque dalla contaminazione, il trasferimento di contaminanti dal suolo all'uomo segua percorsi piuttosto complessi, derivanti dalla natura fisica e chimica del suolo caratterizzata da equilibri fisici, chimici e biologici in un sistema multifasico, termodinamicamente aperto.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- Petruzzelli G, Pedron F. Meccanismi di biodisponibilità nel suolo di contaminanti ambientali persistenti. In Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (eds). Impatto sulla salute dei siti inquinati metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50. Roma, Istituto superiore di sanità, 2007.
- Genevini PL. La tossicità dei fanghi di depurazione. Milano, Fondazione Lombardia per l'ambiente, 1996.
- Deckers J, Steinnes E. State of the art on soil related geo-medical issues in the world. Adv Agron 2004; 94: 2-29.
- 4. Abrahams PW. Soils: their implications to human health. *Sci Tot Envi*ron 2001; 291: 1-32.
- Oliver MA. Soil and human health: a review. European J Soil Sci 1997; 48: 573-92.





#### CAPITOLO 7

# Lo stato dell'ambiente marino nell'area del Canale di Sicilia in prossimità del SIN di Gela

Marine environmental status in the Strait of Sicily close to the Gela reclamation site

Paolo Censi, <sup>1,2</sup> Sergio Bonomo, <sup>2</sup> Angela Cuttitta, <sup>2</sup> Salvatore Mazzola, <sup>2</sup> Bernardo Patti, <sup>2</sup> Angelo Bonanno, <sup>2</sup> Gualtiero Basitone, <sup>2</sup> Loredana A. Randazzo, <sup>1</sup> Maria Raso <sup>1</sup>

- Dipartimento Chimica e fisica della terra ed applicazioni alle georisorse ed all'ambiente, Università di Palermo, via Archirafi 36, 90123 Palermo, Italy
- <sup>2</sup> Istituto per l'ambiente marino costiero Consiglio nazionale delle ricerche, via Faro 4, 91021 Torretta Granitola, Campobello di Mazara (Tp), Italy Corrispondenza: Paolo Censi, e-mail: censi@irma.pa.cnr.it

#### Introduzione

Lo studio della distribuzione degli elementi minori e in tracce condotto sin dal 1998 da parte del Gruppo interdisciplinare di oceanografia del Consiglio nazionale delle ricerche (presso IAMC-CNR, UO di Capo Granitola) ha consentito di avere oggi un quadro sufficientemente completo, peraltro l'unico attualmente esistente, sullo stato di salute delle acque marine del bacino centrale del Mediterraneo.

A parte uno studio più dettagliato dell'area del Canale di Sicilia, indagata a più riprese dal 1998 in almeno una campagna oceanografica di campionamento annuale, sono stati raccolti, analizzati e pubblicati (o in via di pubblicazione) dati geochimici sull'area costiera della Sicilia (dalla zona di Taormina sino a Capo Passero, lungo la costa meridionale dell'Isola sino alle Isole Egadi, nel Golfo di Palermo).

In tutte queste zone lo studio condotto ha interessato la colonna d'acqua con particolare attenzione alla fase disciolta e al particolato in sospensione, mentre recentemente hanno avuto inizio studi focalizzati sulle caratteristiche dei foraminiferi rinvenuti. In taluni casi, allo scopo di caratterizzare i processi di adduzione di elementi chimici in tracce per *fall out* atmosferico e/o per rilascio dal sedimento, sono stati studiati i caratteri geochimici e la distribuzione degli elementi in tracce nel particolato atmosferico e nei sedimenti superficiali, questi ultimi campionati con *box-corer*.

Molte di queste indagini hanno dato luogo a collaborazioni con varie università italiane e straniere nel corso delle quali sono state condotte tesi di laurea e di dottorato in varie discipline.

#### Metodologie analitiche

Fase disciolta. In questi anni nella fase disciolta della colonna d'acqua sono stati indagati soprattutto gli elementi del gruppo dei lantanidi e l'ittrio perché, date le loro caratteristiche chimiche, si prestano a descrivere i processi che si realizzano all'interfaccia solido-liquido tra fase disciolta e particolato in sospensione e che sono alla base della regolazione naturale del-

la distribuzione degli elementi chimici minori e presenti in tracce nell'ecosistema marino.

Data la forza ionica dell'acqua di mare, lo studio della distribuzione dei suoi costituenti in tracce richiede un preventivo processo di separazione dalla fase disciolta del particolato in sospensione e un successivo processo di separazione dai costituenti maggiori della fase disciolta e di arricchimento degli analiti di interesse.

Nel caso specifico ciò è stato realizzato attraverso l'arricchimento di tali analiti su resina a scambio cationico CHELEX-100, con granulometria da 200 a 400 mesh, a pH 6 controllato attraverso l'uso di tampone NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO secondo una procedura ormai consolidata. <sup>1</sup> Successivamente gli analiti sono stati eluiti dalla resina a scambio cationico con una soluzione 3,5 M di HNO<sub>3</sub> ultrapuro. Le soluzioni così raccolte sono state analizzate in ICP-MS ad alta risoluzione secondo la tecnica della standardizzazione esterna, in media risoluzione, facendo uso di una soluzione di Rh come standard interno.

Sedimenti di fondale. I campioni di sedimento, prelevati con box-corer, sono stati raccolti in quattro stazioni all'interno della piattaforma continentale siciliana durante la crociera oceanografica «Bansic'06» compiuta nell'agosto 2006 a bordo della nave oceanica «Urania» del Consiglio nazionale delle ricerche. Il sedimento così raccolto è stato immediatamente congelato a una temperatura di -20°C.

Da ciascun campione sono stati prelevati e studiati esclusivamente i 2 centimetri più superficiali. Da questi 2 cm di sedimento sono stati separati 0,5 grammi di sedimento secco per lo studio della composizione in metalli pesanti (As, Cd, Cr, V, Zn, Cu, Pb, Ni, Hg, Fe), mentre la parte restante è stata utilizzata per l'analisi delle associazioni e della morfologia dei foraminiferi. Le stazioni di campionamento sono state localizzate a distanze dalla costa comprese tra 500 m (st 38) e 10 km (st 136) e ricadono all'interno di batimetrie comprese tra -10 e -84 m con temperature medie variabili tra 16 e 18°C.

I sedimenti in oggetto sono stati trattati con una miscela di acidi minerali ad alto grado di purezza in modo da ottenere la mineralizzazione dei solidi ad alta temperatura e pressione in forno a microonde secondo procedure consolidate.<sup>2</sup> Le soluzioni così ottenute sono state poi analizzate in ICP-OES e ICP-MS a seconda degli analiti esaminati.

#### **Risultati**

Vengono di seguito riportati i dati relativi alla distribuzione degli elementi in tracce raccolti lungo tutta la costa sudorientale della Sicilia e che, pertanto, interessano anche la zona costiera prospiciente i golfi di Gela e Pozzallo.

La figura 1 descrive la localizzazione delle stazioni di campionamento più vicine all'area costiera di Gela, differenziando quelle in cui sono stati raccolti campioni della colonna d'acqua da quelle in cui sono stati campionati i sedimenti del fondale.

#### Fase disciolta

La distribuzione areale della concentrazione dei lantanidi più rappresentativi, riportata in figura 2, mostra come l'area costiera indagata sia più povera in clorofilla-a rispetto alle coste del mare Ionio meridionale dove, invece, si rinvengono le acque con maggiore salinità.

Per quanto concerne la distribuzione degli elementi in tracce, i lantanidi leggeri (La-Ce) si comportano in modo differente dai lantanidi intermedi (Gd-Ho) e pesanti (Tm-Yb). In ogni caso, al centro del Mediterraneo l'origine terrigena di questi materia-li o, comunque, legata alla fascia costiera, dovrebbe essere garantita da apporti di tipo eolico e, nel caso della Sicilia, da modesti apporti rivieraschi. In particolare, l'area del Golfo di Gela mostra un contenuto mediamente più basso di questi elementi, a parte il lantanio, probabilmente a causa dell'elevata reattività superficiale dei lantanidi più leggeri, che tendono ad arricchirsi nella frazione in sospensione della colonna d'acqua.

La figura 3 descrive invece la distribuzione dei lantanidi lungo la colonna d'acqua secondo una sezione teorica con andamento da ovest verso est. Tale andamento mette in risalto la tendenza di questi elementi a essere maggiormente concentrati in superficie e sul fondo, fenomeno più evidente nei lantanidi pesanti che sono, fra gli elementi indagati, quelli più stabili in fase disciolta.

Questo fatto potrebbe indicare un rilascio di lantanidi dal particolato atmosferico e dai sedimenti di fondale nell'area indagata.



Figura 1. Stazioni di campionamento dei materiali studiati. I punti bianchi sono rappresentativi di stazioni da cui sono stati raccolti campioni della colonna d'acqua. Quelli neri di stazioni dove sono stati raccolti campioni di sedimento

Figure 1. Sampling sites of investigated materials. White circles correspond to stations where water columns were sampled. Black circles to simple sediment collections.

#### Sedimenti di fondale

L'analisi della composizione in metalli sul sedimento nelle quattro stazioni (tabella 1) ha mostrato una similitudine nelle stazioni 123 e 136 che si discosta da quella riscontrata nelle altre due stazioni in cui è stato campionato il sedimento di fondale. In generale, come nel caso dei lantanidi, non si notano valori di maggiore concentrazione degli elementi studiati in prossimità dell'area costiera di Gela, ma piuttosto nell'area prossima alla zona di Pozzallo.

### Discussione e conclusioni

I dati ottenuti dall'esame del comportamento dei lantanidi pongono l'accento sull'origine di questi elementi legata ad apporti dalle aree emerse circostanti. L'area di Gela sembra avere caratteristiche ambientali sufficientemente tipiche dell'ambiente marino da mostrare l'impoverimento in Ce in fase disciolta caratteristico dei processi di *scavenging* ossidativo di questo elemento in acqua marina «normale». D'altro canto, il lantanio mostra arricchimenti in tutta la fascia costiera che solo in par-

Stazione	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
38	63,3 (±2,6)	64,12 (±4,7)	46,8 (±1,69)	9,82 (±0,45)	47,2 (±0,5)	7,58 (±0,46)	0,58 (±0,06)	0,41 (±0,02)	11,2 (±0,31)
74	95,8 (±4,8)	76,55 (±5,8)	47,3 (±2,6)	12,2 (±1,2)	56,5 (±1,9)	8,1 (±1,1)	0,21 (±0,01)	0,07 (±0,02)	14,6 (±1,5)
123	126,4 (±2,4)	91 (±3,9)	45,6 (±1,9)	16,8 (±0,4)	79 (±7,1)	16,4 (±1,3)	0,26 (±0,01)	0,07 (±0,02)	16,3 (±0,6)
136	131,71 (±1,9)	87,55 (±3,55)	46,37 (±1,66)	14,8 (±0,9)	76,7 (±1,4)	16,84 (±4,2)	0,26 (±0,01)	0,19 (±0,01)	20,5 (±0,3)

Tabella 1. Valori medi delle concentrazioni dei metalli pesanti espressi in mg/kg di sedimento secco.

Table 1. Mean contents of investigated trace elements analysed in dried sediments. Values are given in mg/kg.

### LO STATO DELL'AMBIENTE MARINO

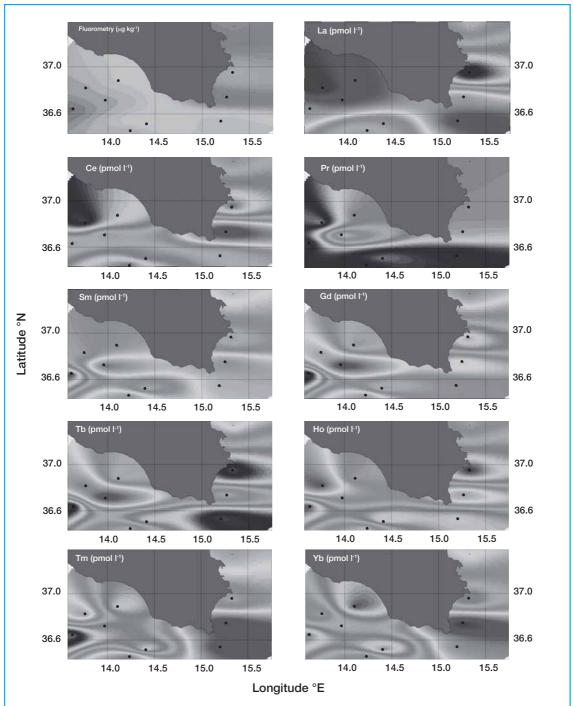


Figura 2. Distribuzione superficiale della fluorimetria e di selezionati lantanidi nelle acque del Canale di Sicilia in prossimità delle coste di Gela e Pozzallo. Il grigio più intenso rappresenta un maggiore contenuto della specie raffigurata. I cerchi neri indicano le stazioni di campionamento.

Figure 2. Distribution of fluorometry and selected lanthanides in shallow waters from the Strait of Sicily close to Gela and Pozzallo coast areas. Increasing grey darkness indicates larger contents of depicted species. Full circles indicate sampling sites.

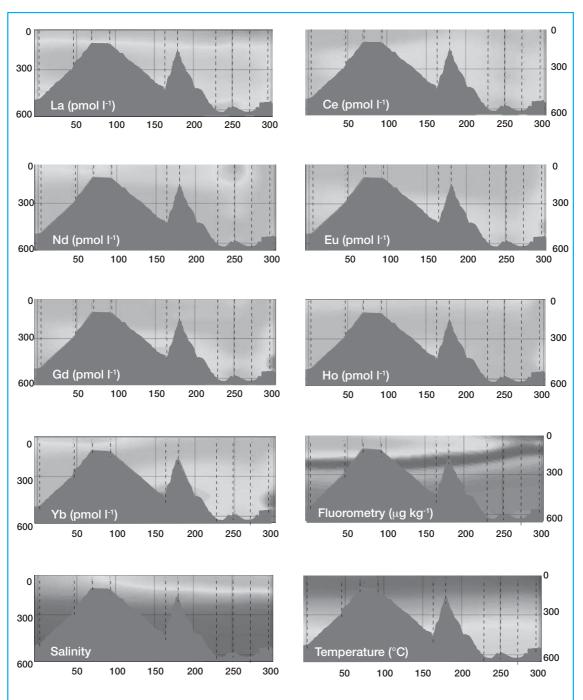


Figura 3. Distribuzione di salinità, temperatura, fluorometria e di selezionati lantanidi lungo la colonna d'acqua secondo una sezione teorica W-E da sinistra a destra, dalla zona di Licata ad ovest, sino a Capo Murro di Porco ad Est. Il grigio più intenso rappresenta un maggiore contenuto della specie raffigurata. Le rette tratteggiate indicano le stazioni di campionamento.

Figure 3. Salinity, temperature, fluorometry and selected lanthanide distributions along the water column along a West-to-East theoretical section, from Licata at west to Capo Murro di Porco at east. Increasing grey darkness indicates larger contents of depicted species. Dashed lines indicate sampling sites.

#### LO STATO DELL'AMBIENTE MARINO

te possono essere ricondotti a un arricchimento di lantanidi leggeri da leaching di prodotti litogenici, ma potrebbe essere imputato alla dissoluzione di particolato atmosferico ricco in La, quale il materiale normalmente utilizzato per produrre i catalizzatori in uso durante i processi di lavorazione degli idrocarburi,<sup>3</sup> come suggerito da dati raccolti durante la campagna BANSIC 98 nell'area costiera della Sicilia meridionale.

Nel caso dei sedimenti, allo scopo di valutare differenze di comportamento fra i vari elementi indagati, la loro distribuzione è stata trattata secondo un approccio multivariato condotto con il metodo dell'Analisi della componente principale (PCA). Esso, com'è noto, si basa sulla rappresentazione di una popolazione tanto nello spazio delle concentrazioni (nel caso di una rappresentazione del chimismo dei dati) quanto in quello, a minori dimensioni, definito dalle varianze dei dati stessi. Sebbene il numero delle stazioni sia piuttosto limitato, e quindi il significato statistico dell'approccio possa essere messo in questione, il trattamento dei dati chimici dei sedimenti secondo tale approccio ha comunque messo in luce la presenza di due raggruppamenti di elementi (figura 4) che hanno l'unica capacità di discriminare fra elementi chimici che mostrano analogie di comportamento.

Nel primo gruppo si rinvengono Cd e Hg, nel secondo V, Cr, Cu, Zn, As. Il nickel si comporta in maniera originale, lasciando intendere di possedere un'origine diversa o, altrimenti, di essere stato coinvolto in processi che lo abbiano frazionato rispetto agli altri elementi. Anche in questo caso, come per il lantanio trattato in precedenza, non è possibile escludere che il nickel, normalmente poco concentrato nei sedimenti del Mediterraneo, possa avere un'origine legata ad attività antropiche. A tale proposito, comparando i dati chimici dei sedimenti con quelli riscontrati recentemente in materiali analoghi del plateau algerino<sup>5</sup> si nota un minore contenuto in Cd dei nostri campioni, un contenuto simile in Cr e Cu e una maggiore concentrazione in Ni, Pb e Zn (figura 5). Sebbene si tratti di valori meno concentrati di quelli riportati nella composizione media della crosta terrestre, si è portati a ritenere la loro origine come antropica, anche sulla scorta dei dati di chimismo del particolato atmosferico nell'area del Golfo di Gela.<sup>6</sup>

Un'ulteriore indagine condotta in relazione al numero di specie di foraminiferi bentonici, al numero di individui per specie (percentuale di individui), per stazione e alla morfologia stessa degli individui esaminati, ha messo in luce che nelle stazioni 74 e 38, ubicate nel Golfo di Gela, sono stati individuati esemplari di Elphidium crispum e di Ammonia beccarii con malformazioni nel guscio. Considerate tutte le analisi effettuate, possiamo dedurre che l'influenza sulla distribuzione e abbondanza dei foraminiferi, nonché sulle associazioni degli stessi, è imputabile prevalentemente alle condizioni oceanografiche e all'ubicazione delle stazioni campionate a diverse batimetrie piuttosto che alla presenza di metalli che, sebbene siano in concentrazioni superiori ai valori consentiti dalle leggi, non sembrano influenzare né la composizione né l'abbondanza del biota.

Quanto sopra detto viene avvalorato dall'analisi effettuata sulle malformazioni morfologiche e dimensionali dei foraminiferi. Queste, infatti, quando trovate, sono state in misura inferiore all'1% del totale di specie per campione<sup>7</sup> non risultando significative, ma imputabili solo a cause naturali. Per ciò che riguarda le malformazioni del guscio, esse sono state riscontrate prevalentemente negli esemplari di Elphidium spp. e Ammonia spp., specie epifite, nella stazione in cui dall'ana-

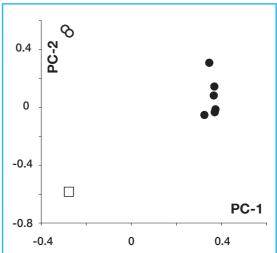


Figura 4. Risultati dell'analisi della componente principale condotta sulla composizione degli elementi in tracce presenti nei sedimenti di fondale. I cerchi neri rappresentano V, Cr, Cu, Zn, As. I cerchi bianchi rappresentano Cd e Ĥg. Il quadrato bianco rappresenta il nickel.

Figure 4. Results of principal component analysis carried out on elemental concentrations recognised in sediments. Open circles: Cd and Hg. Full circles: V, Cr, Cu, Zn, As. Open square represents nickel.

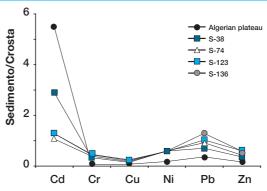


Figura 5. Andamento della distribuzione dei rapporti di concentrazione dei metalli nel sedimento rispetto alla crosta terrestre (Mason e Moor, 1991)<sup>8</sup> per i campioni di sedimenti dell'area costiera dell'Algeria e del Canale di Sicilia.

Figure 5. Elemental concentrations normalised to upper terrestrial crust (Man and Moor, 1991)<sup>8</sup> for sediments collected along Algerian coast and along the Strait of Sicily

lisi del sedimento era stata riscontrata la presenza di resti organici di tipo vegetale (stazione 74).

Un quadro di carattere più conclusivo potrebbe essere comunque tratto dopo avere effettuato analisi di elementi in tracce direttamente nel guscio degli individui, associando a queste anche indagini nella fase disciolta lungo la colonna d'acqua.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- 1. Censi P, Larocca D, Aricò P et al. Effects of alteration of volcanic ashes in seawater. I. Anomalous Y/Ho ratios in coastal waters of the Central mediterranean sea. Geochim Cosmochim Acta 2007; 71: 5405-22.
- Censi P, Mazzola S, Sprovieri M et al. Rare Earth Elements distribution in seawater and suspended particulate of the Central Mediterranean Sea. Chem Ecol 2004; 20: 323-43.

- 3. Olmez I, Sholkovitz ER, Herman D, Eganhouse RP. Rare Earth Elements in sediments off Southern California. Environ Sci Technol 1990; 25: 310-16.
- Censi P, Mazzola S, Patti B et al. Trace element distributions in the Straits of Sicily (Central Mediterranean Sea). I. Evidences of rock-water interactions and pollution. Periodico di Mineralogia 2002; 71: 255-72.
- 5. Alomary AA, Belhadj S. Determination of heavy metals (cd, cr, cu, fe, ni, pb, zn) by ICP-OES and their speciation in algerian mediterranean sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. Environ Monit Assess 2007; 135(1-3): 265-280.
- Bosco ML, Varrica D, Dongarrà G. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. Environ Res 2005; 99(1): 18-30.
- Yanko V, Ahmad M, Kaminski M. Morphological deformities of benthic foraminiferal tests in response to pollution by heavy metals: implications for pollution monitoring. *J Foramin Res* 1998; 28: 177-200.
- Mason B, Moore CB. Principles of geochemistry. New Delhi, Basic Books, 1991.



## **SEZIONE 3**

Marcatori di esposizione e di modificazione fisiologica per l'area di Gela

Markers of exposure and physiological changes in the Gela area



### Gli interferenti endocrini: dagli studi tossicologici alla caratterizzazione di biomarker

### Endocrine disrupters: from toxicological investigation to biomarker characterization

#### Cinzia La Rocca, Alberto Mantovani

Dipartimento di Sanità pubblica veterinaria e sicurezza alimentare, Istituto superiore di sanità, Roma Corrispondenza: Cinzia La Rocca, e-mail: cinzia,larocca@iss.it

#### Introduzione

La definizione adottata dalla Comunità europea per identificare una sostanza quale interferente endocrino (IE) è la seguente: «un interferente endocrino è una sostanza esogena, o una miscela, che altera la funzionalità del sistema endocrino, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure della sua progenie o di una (sotto)popolazione» (vedi area tematica dedicata agli IE del sito dell'ISS: http://www.iss.it/inte).

Gli IE rappresentano un ampio, eterogeneo e tuttora non completamente conosciuto gruppo di sostanze comprendente contaminanti ambientali persistenti, sia organici (es: policlorobifenili-PCB, diossine) sia metalli pesanti (As, Cd), composti utilizzati come fitosanitari o antiparassitari (es: dicarbossimidi), composti utilizzati in prodotti industriali o di consumo (es: ftalati) e, infine, composti naturali (es: fitoestrogeni).

L'ampia diffusione degli IE nei vari comparti ambientali, associata alla persistenza e alla capacità di bioaccumulo di molti di essi, determina l'esposizione della popolazione generale, soprattutto attraverso le catene alimentari. Tale esposizione, seppure a basse dosi per i singoli IE, avviene però generalmente per tempi prolungati e da una generazione all'altra, attraverso la placenta e anche il latte materno. Questo tipo di esposizione si associa ai potenziali effetti avversi a lungo termine degli IE (soprattutto nelle fasi dell'età evolutiva) che sono principalmente a carico del sistema riproduttivo, ma anche nervoso e immunitario.

Per la valutazione del rischio è importante sviluppare studi che integrino biomarker di esposizione, effetto e suscettibilità, secondo le raccomandazioni del primo documento ufficiale italiano. Lo sviluppo dell'uso di biomarker è infatti determinante sia per valutare la reale esposizione interna sia per ottenere indicatori precoci di possibili effetti a lungo termine; a sua volta, questo potrebbe permettere di avviare azioni di prevenzione nei confronti delle popolazioni esposte.

#### Arsenico, cadmio, PCB: dati tossicologici, meccanismi d'azione e biomarker

Nell'ambito dello studio per la valutazione della contaminazione ambientale dell'area di Gela sono stati individuati contaminanti prioritari, sia inorganici sia organici. Per tre contaminanti identificati come IE (As, Cd e PCB) vengono riportati i dati tossicologici che ne evidenziano gli effetti sul sistema endocrino, nonché sulla riproduzione e sullo sviluppo, con i possibili meccanismi d'azione e associati biomarker di effetto.

#### Arsenico

Vari studi hanno rivelato differenze di tossicità in relazione sia allo stato di ossidazione sia alla forma chimica dell'As: la forma trivalente tende a essere più tossica della pentavalente,<sup>2</sup> mentre l'As inorganico (contaminante ambientale di origine geologica o industriale) è più tossico dei composti organici dell'As. Questi ultimi, oltre a metil- e fenil-derivati utilizzati in agricoltura, comprendono le arsenobetaine e i meno noti arsenolipidi, che rappresentano la forma organica con cui l'As ambientale viene «sequestrato» negli organismi marini, come molluschi eduli e pesci.<sup>3</sup>

#### Arsenico inorganico

Un aspetto di grande interesse per la prevenzione è la correlazione fra esposizione ad As, misurata determinando i livelli urinari, e aumento dell'incidenza di diabete mellito di tipo 2, messa in luce in vari studi epidemiologici condotti principalmente in Bangladesh, in seguito a una diffusa esposizione ad acqua potabile inquinata, nonché in Messico e negli Stati Uniti. 4,5 L'associazione fra esposizione ad As, diabete di tipo 2 e, anche, ipertensione, è pienamente plausibile dal punto di vista biologico, come evidenziato da dati sperimentali;6,7 tuttavia, i dati epidemiologici non hanno identificato una chiara relazione dose-risposta.<sup>8,9</sup> E' probabile, infatti, che entrino in gioco anche altri fattori che modulano la suscettibilità, per esempio polimorfismi genetici in relazione al metabolismo dell'As, ma anche lo status nutrizionale, in particolare l'apporto di folati e di antiossidanti. 10-12

L'As inorganico attraversa la barriera placentare e si accumula nell'epitelio neuronale dell'embrione. 13 Nel topo l'As è un agente teratogeno capace di indurre difetti del tubo neurale; anche in questo caso, il potenziale teratogeno è correlato alla suscettibilità genetica dei vari ceppi murini e, anche, alla supplementazione di acido folico. <sup>14,15</sup> Non si hanno dati sull'As come fattore di rischio per i difetti del tubo neurale nell'uomo. Un altro aspetto di interesse su cui non si hanno sufficienti informazioni è la potenziale induzione di alterazioni dello svi-

luppo neurocomportamentale a livelli di esposizione inferiori a quelli che causano malformazioni del sistema nervoso.

L'importanza degli effetti a lungo termine dell'As in seguito a esposizione in gravidanza è indicata anche dagli studi sul topo. Un'esposizione nei giorni 8-18 di gravidanza (corrispondenti al periodo che va dall'organogenesi all'ultima fase fetale) ha portato nell'età adulta un'aumentata incidenza di alterazioni iperplastiche e tumorali, differenti nei due sessi: iperplasia dell'ovidotto e carcinomi dell'ovaio e utero nelle femmine, iperplasia dell'epitelio renale e carcinomi epatici nei maschi. 16

#### Arsenico organico

I composti di As organico hanno effetti diversi dall'As inorganico. A titolo di esempio, un composto utilizzato come fitosanitario, l'acido dimetilarsinico, in uno studio di tossicità cronica sul ratto ha indotto, oltre ad alterazioni del sistema escretore (nefrocalcinosi midollare, iperplasia dell'urotelio), un'ipertrofia dell'epitelio tiroideo associata alla diminuzione dei livelli ormonali. 17 Data l'importanza della tiroide per lo sviluppo pre- e post-natale, potrebbe essere importante per la valutazione del rischio avere ulteriori dati sugli effetti a lungo termine in seguito a esposizione durante lo sviluppo a composti di As organico. Rimane da chiarire in che misura gli studi sugli arsenicali organici di uso agricolo siano riportabili ai composti organici «ambientali». Benché potenzialmente importanti per l'esposizione alimentare, i pochi studi sulle arsenobetaine indicano una bassa tossicità associata a una bioaccessibilità molto limitata;<sup>3</sup> per quanto riguarda gli arsenolipidi, i dati sono troppo scarsi per una valutazione tossicologica. 18

#### Biomarker di effetto

Gli studi epidemiologici sottolineano l'importanza di valutare i marker clinici di diabete in popolazioni esposte ad As, congiuntamente a possibili marcatori di suscettibilità (polimorfismi genetici, status nutrizionale).

L'importanza degli indici di stress ossidativo e dei marker del metabolismo del glucosio è sottolineata anche dagli studi sperimentali. Ratti esposti a 3 mg As/kg p.c. die per 30 giorni hanno rilevato una riduzione nel numero di cellule pancreatiche beta con riduzione della sintesi e secrezione dell'insulina e dell'espressione degli enzimi antiossidanti e del glutatione, contrapposti a un aumento degli indicatori di stress ossidativi. Oltre a ciò, gli studi sui meccanismi di tossicità nei roditori e *in* vitro individuano negli indicatori molecolari associati all'espressione di recettori nucleari un altro gruppo di potenziali biomarker di effetto. In sistemi in vitro differenti (cellule di epatoma di ratto EDR-3, embrioni di pollo) l'As altera la trascrizione genica mediata dai recettori per i glucocorticoidi (GRs), mineralcorticoidi (MRs), progesterone (PR), androgeno (AR) e dal recettore estrogeno-alfa (ERalfa). L'effetto ha una caratteristica modalità dose-dipendente: incremento della trascrizione genica a dosi molto basse (0,01-1 microM) e soppressione a dosi più alte ma non citotossiche (2-3 microM), livelli comunque correlabili all'esposizione ambientale. L'analogia di effetti per recettori nucleari differenti suggerisce che l'As agisca anche, o soprattutto, sulla regolazione della trasduzione del segnale recettoriale. <sup>6,19</sup> Un effetto sui meccanismi importanti di regolazione endocrino-metabolica è indicato anche dai dati di tossicogenomica sul tessuto epatico di topi esposti in utero: i risultati hanno infatti dimostrato alterazioni dell'espressione di geni coinvolti nei segnali regolati dai recettori estrogeni, nonché nel metabolismo degli steroidi e della metionina. <sup>16,20</sup>

Infine, un aspetto emergente è rappresentato dalla possibile alterazione da parte dell'As inorganico di marker del sistema immunitario, in particolare relativamente al differenziamento e funzionalità dei macrofagi. <sup>21,22</sup>

#### Cadmio

Una caratteristica fondamentale nella valutazione del rischio tossicologico del Cd è la spiccata capacità di bioaccumulo, con un'emivita di circa 15-20 anni. Un altro aspetto importante è la differenza di genere nella tossicità e nel metabolismo, con capacità di accumulo maggiore nelle donne. <sup>23</sup>

Il Cd è classificato come cancerogeno per l'uomo dall'International agency for research on cancer (IARC). Studi epidemiologici hanno identificato polmoni, stomaco, prostata e reni quali organi bersaglio.<sup>24</sup>

Analogamente all'As, l'associazione fra esposizione a Cd e alterazioni su base endocrina è un dato relativamente recente ma che, tuttavia, appare di notevole importanza per la valutazione del rischio, soprattutto per le fasce di popolazione più vulnerabili. Studi su ratti esposti a dosi di Cd comprese tra 0,12 e 1,20 mg/kg p.c. riportano un'elevata azione di tipo estrogenico, con aumento del peso dell'utero, proliferazione dell'endometrio e iperplasia/ipertrofia delle ghiandole mammarie. <sup>25,26</sup>

Gli effetti endocrini del Cd sono associati a problemi riproduttivi nell'essere umano. Nella donna l'esposizione ambientale, compresa quella attraverso il fumo di tabacco, altera il ciclo ovario e la capacità di mantenimento della gravidanza, interagendo con la sintesi del progesterone. Durante la gravidanza, l'esposizione del feto attraverso la placenta provoca basso peso alla nascita o nascita prematura. <sup>27</sup> In soggetti maschi esposti professionalmente è stato osservato un aumento dei livelli di testosterone; questa alterazione è un possibile fattore di rischio per sviluppo di cancro alla prostata. <sup>28</sup>

Anche l'interazione fra ormoni tiroidei e tessuti è un possibile bersaglio del Cd. In topi esposti in periodo pre- e post-natale a dosi compatibili con esposizioni ambientali (10 mg/kg alimento) sono state osservate alterazioni nel comportamento e difficoltà di apprendimento correlate alla diminuzione dei livelli cerebrali di recettori per gli ormoni tiroidei. <sup>29</sup>

#### Biomarker di effetto

Gli studi epidemiologici indicano che le alterazioni dei livelli di ormoni steroidi (es: progesterone, testosterone) possono rappresentare un marker precoce.<sup>27,28</sup> Questo trova ulteriore ri-



#### GLI INTERFERENTI ENDOCRINI

scontro nei dati tossicologici: studi in vitro su cellule della granulosa ovarica e trofoblasti, nonché in vivo su ratti, mostrano che il Cd interferisce con la sintesi di progesterone attraverso la modulazione dell'espressione di proteine -StAR e P450scc- coinvolte nella steroidogenesi. 26,30

Oltre a questo, gli studi sui meccanismi di tossicità in vitro e in vivo evidenziano due potenziali gruppi di biomarker di effetto: indici di stress ossidativi e marker associati a ERalfa.

- Indici di stress ossidativi. Il Cd, come l'As e anche altri IE, induce un aumento dello stress ossidativo. Nel ratto, per esempio, si osserva una diminuzione dei livelli epatici degli enzimi antiossidanti (glutatione r, glutatione perossidasi e tioredossina reduttasi), degli acidi grassi e dei fosfolipidi, con aumento della perossidazione epatica, in particolare della malondialdeide.<sup>31</sup> Un aspetto interessante è l'effetto protettivo della contemporanea somministrazione di fattori nutrizionali, come il selenio e le vitamine E e C.31,32 Pertanto, lo status di determinati nutrenti può modulare la suscettibilità al Cd, analogamente a quanto riscontrato per l'As e svariati altri IE.33
- Marker associati a ERalfa. Nella linea cellulare MCF 7, derivata da carcinoma mammario umano, il Cd stimola la proliferazione cellulare e l'attivazione di ERalfa, inibendo nel contempo il legame dell'estradiolo 17-beta con il recettore.<sup>34</sup> Inoltre, la proliferazione cellulare delle cellule MCF-7 viene indotta secondo un meccanismo ERalfa-dipendente e stimolando fattori potenzialmente coinvolti nella progressione del carcinoma mammario, come fattori di crescita steroide-dipendenti (PDG-FR), chinasi regolatrici della sopravvivenza e crescita cellulare (Akt) e regolatrici di segnale (ERK1/2).<sup>35</sup>

Pertanto, la sviluppo di marker molecolari relativi alle vie regolate da ERalfa andrebbe considerato attentamente in relazione alla sorveglianza dell'esposizione a Cd.

#### **PCB**

L'elevata persistenza ambientale e la capacità di bioaccumulo nella frazione lipidica di organi e tessuti sono caratteristiche comuni ai 209 congeneri che compongono i PCB, seppur in misura diversa per i singoli composti. Pertanto il fenomeno del bioaccumulo è una caratteristica fondamentale per la valutazione del rischio dei PCB nel loro complesso, e il trasferimento dei PCB lungo la catena trofica fa sì che l'alimentazione (soprattutto determinati alimenti di origine animale come pesci, carni suine, latticini) rappresenti la principale via di esposizione umana.

D'altro canto, considerare i PCB come un tutto indifferenziato non è corretto. In relazione alla struttura chimica e al meccanismo d'azione tossicologica, i PCB sono suddivisi in diossina-simili (DL-PCB) e non diossina-simili (NDL-PCB).

#### PCB diossina-simili

I DL-PCB, comprendenti dodici congeneri non-orto e monoorto sostituiti, mostrano una capacità di legame con il recettore arilico (AhR) e uno spettro di effetti (fegato, tiroide, funzione immunitaria, riproduttiva e sviluppo neurocomportamentale) analoghi alle diossine. Ai fini della valutazione del rischio ciò ha permesso l'attribuzione ai DL-PCB di fattori di equivalenza tossicologica in relazione alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, considerato il composto più tossico nel gruppo delle diossine e composti diossina-simili.36

Come per altri IE, lo sviluppo intrauterino appare particolarmente vulnerabile. Per esempio, in ratti esposti in utero a dosi di DL-PCB (PCB 126, 169) nell'intervallo 1-30 μg/kg p.c., compatibili con esposizioni ambientali a composti diossina-simili, si sono osservate alterazioni dello sviluppo riproduttivo con una vulnerabilità maggiore delle femmine; gli effetti indicavano un'azione sia antiestrogenica sia antiandrogena. 37,38

Nell'essere umano i livelli materni di congeneri orto-sostituiti sono correlati a una ridotta capacità di crescita in termini di peso e altezza dei figli, soprattutto delle femmine.<sup>39</sup>

L'attività anti-estrogenica dei PCB, e soprattutto dei DL-PCB, è stata associata anche allo sviluppo dell'endometriosi, sebbene le evidenze non permettano ancora una conclusione. 40

#### PCB non diossina-simili

I NDL-PCB rappresentano la grande maggioranza dei 209 congeneri e comprendono i singoli composti maggiormente capaci di bioaccumulo (es: PCB 153, 180). Sorprendentemente, considerando la diffusione e i numerosi studi su questi composti, la loro caratterizzazione tossicologica non è ancora completa.

Gli studi su animali di laboratorio esposti ai principali NDL-PCB hanno mostrato effetti soprattutto su fegato, sistema riproduttivo e tiroide. Riguardo alla tiroide, è interessante notare che gli effetti sullo sviluppo riproduttivo femminile osservati nel ratto potrebbero essere mediati, almeno in parte, dall'interferenza con l'asse tiroide-gonadi.<sup>41</sup>

Di grande importanza per valutare il rischio dell'esposizione complessiva a PCB, sia DL sia NDL, sono gli effetti sullo sviluppo neurocomportamentale, sempre in seguito a esposizione prenatale, riscontrati in studi sperimentali ed epidemiologici: una rassegna esauriente della tossicologia dei PCB, con particolare attenzione ai NDL-PCB, è stata effettuata nel 2005 dalla European Food Safety Authority (EFSA). 42

Tuttavia, la produzione industriale e l'utilizzo dei PCB è avvenuto in miscele di congeneri (Arochlor) e in tale forma sono presenti nell'ambiente e negli esseri viventi. 43 Pertanto lo studio degli effetti attribuibili ai singoli gruppi di congeneri nelle situazioni reali di esposizione è complesso.

Infine, per il rischio tossicologico dei PCB occorre considerare anche i metaboliti; infatti, i metaboliti idrossilati e metilsulfonilici sono composti persistenti e capaci di indurre alterazioni endocrine, in particolare l'incremento dell'estradiolo libero in circolo mediante l'inibizione delle sulfotrasferasi<sup>42</sup> e la riduzione della sintesi di ormoni tiroidei.<sup>44</sup>

#### Biomarker di effetto

Pur rimanendo importante la distinzione fra DL- e NDL-PCB, gli studi tossicologici evidenziano due potenziali gruppi di bio-



marker di effetto, utilizzabili per valutare gli effetti in situazioni realistiche di esposizioni complessive attraverso la dieta e l'ambiente: marker ormonali e marker di espressione recettoriale.

- Marker ormonali. Poiché i PCB intervengono nell'omeostasi degli ormoni tiroidei, la valutazione dei livelli di triiodiotironina e/o tiroxina rappresenta un indicatore di effetto, come dimostrato in studi di popolazione umana esposta a bassi livelli di PCB. <sup>45</sup> Le evidenze mostrano come anche i dosaggi di ormoni steroidi possano fornire valide indicazioni. Per esempio, i ratti maschi adulti esposti in utero a PCB 126 e 169 mostravano ridotti livelli di testosterone, oltre che ridotta spermatogenesi. <sup>38</sup> Pertanto, nelle popolazioni esposte a PCB appare utile valutare un pannello ormonale completo che comprenda steroidi, ormoni tiroidei e, anche, ormoni ipofisari (es: TSH).
- Marker di espressione recettoriale. I DL-PCB attivano il recettore arilico (AhR), provocando induzione di enzimi epatici del gruppo CYP1A1/1A2/1B1.<sup>46</sup> Diversi studi indicano l'interazione tra AhR e ERalfa, quindi possono esservi modulazioni della vie metaboliche a regolazione estrogenica anche senza interazione diretta con ER.<sup>47-49</sup>

I metaboliti idrossilati dei PCB mostrano *in vitro* attività AhR-mediata e (anti)estrogenica a seconda sia dei congeneri sia se questi sono presenti singolarmente o in miscela, <sup>50,51</sup> mentre i metaboliti metilsulfonilici mostrano attività antagonista nei confronti di ERalfa. <sup>52</sup>

Potrebbe meritare ulteriore attenzione l'interazione dei metaboliti idrossilati con altri recettori nucleari, come GR.<sup>53</sup> In sintesi, i marker molecolari associati all'espressione di recettori nucleari, in primo luogo ERalfa, sono sicuramente modulati dall'esposizione a PCB; tuttavia il tipo di effetto è stret-

tamente associato alla composizione della miscela di congeneri e l'interpretazione del dato può essere difficile.

Infine, è stato dimostrato che la concentrazione di PCB nel siero di soggetti maschi è correlata con l'attività di agonismo estrogenico evidenziata *in vitro*. <sup>54</sup> Si tratta di un approccio interessante per lo screening di campioni biologici, ma che rappresenta essenzialmente un «biomarker di esposizione totale»: la dimostrazione di un'attività, per esempio, estrogenica, non ha infatti ancora quel potenziale predittivo di un possibile rischio per la salute che dovrebbe caratterizzare un appropriato biomarker di effetto.

#### Conclusioni

La misura della contaminazione ambientale e delle catene alimentari è il primo passo per la valutazione del rischio. Una valutazione accurata dell'esposizione richiede l'integrazione dei dati di presenza nelle matrici con la determinazione della dose interna attraverso opportuni indicatori. Tuttavia, l'accumularsi delle misure, ancorché accurate, ha un valore solo parziale se non accompagnato da indicatori misurabili che permettono di evidenziare se l'esposizione ha raggiunto una dose biologicamente attiva («biomarker di dose efficace») o di effettuare la predizione precoce di un possibile rischio a più lungo termine (i veri e propri «biomarker di effetto»).

I biomarker di effetto sono uno strumento efficace per la prevenzione precoce dei rischi da contaminanti chimici; tuttavia, molto rimane da fare per un loro pieno sviluppo, soprattutto per sostanze con effetti complessi come gli IE. In questo ambito, il progetto pilota PREVIENI (http://www.iss.it/prvn) rappresenta uno passo in avanti verso un approccio interdisciplinare, con l'obiettivo di legare la misura della dose interna di IE con uno spettro di biomarker potenzialmente associati all'impatto sulla salute riproduttiva.

La caratterizzazione di nuovi biomarker e la valutazione del loro potenziale predittivo si avvalgono dello sviluppo della ricerca in campo tossicologico; pertanto, i biomarker di effetto sono un importante esempio di quel processo di «prevenzione traslazionale» che mira a tradurre la ricerca sui meccanismi di tossicità in strumento per la valutazione del rischio e la prevenzione.

#### Conflitti di interesse: nessuno.

Ringraziamenti. Questo lavoro è stato elaborato nell'ambito del progetto «Studio in aree Pilota sui Riflessi ambiEntali e sanitari di alcuni contaminanti chimici emergenti (interferenti endocrini): ambiente di VIta, Esiti riproduttivi e ripercussioNI nell'età evolutiva (PREVIENI)», finanziato dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (http://www.iss.it/prvn).

#### **Bibliografia**

- Comitato nazionale biosicurezza e biotecnologie (2007). Sorveglianza dell'Esposizione a Interferenti Endocrini. http://www.iss.it/inte/.
- Maitani T, Saito N, Abe M, Uchiyama S, Saito Y. Chemical form-dependent induction of hepatic zinc-thionein by arsenic administration and effect of co-administered selenium in mice. *Toxicol Lett* 1987; 39(1): 63-70.
- Ciardullo S, Aureli F, Coni E et al. Bioaccumulation potential of dietary arsenic, cadmium, lead, mercury, and selenium in organs and tissues of rainbow trout (Oncorhyncus mykiss) as a function of fish growth. J Agric Food Chem 2008; 56: 2442-51.
- Coronado-González JA, Del Razo LM, García-Vargas G, Sanmiguel-Salazar F, Escobedo-de la Peña J. Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes mellitus in Mexico. *Environ Res* 2007; 104: 383-9.
- Navas-Acien A, Silbergeld EK, Pastor-Barriuso R, Guallar E. Arsenic exposure and prevalence of type 2 diabetes in US adults. *JAMA* 2008; 300(7): 814-22.
- Bodwell JE, Gosse JA, Nomikos AP, Hamilton JW. Arsenic disruption of steroid receptor gene activation: Complex dose-response effects are shared by several steroid receptors. *Chem Res Toxicol* 2006; 19(12): 1619-29.
- Mukherjee S, Das D, Mukherjee M, Das AS, Mitra C. Synergistic effect of folic acid and vitamin B12 in ameliorating arsenic-induced oxidative damage in pancreatic tissue of rat. J Nutr Biochem 2006; 17(5): 319-27.
- Chen CJ, Wang SL, Chiou JM et al. Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: a review. *Toxicol Appl Pharmacol* 2007; 223: 298-304.
- Yoshida T, Yamauchi H, Fan Sun G. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol Appl Pharmacol* 2004; 198(3): 243-52.
- EngstrÄm KS, Broberg K, Concha G, Nermell B, Warholm M, Vahter M. Genetic polymorphisms influencing arsenic metabolism: evidence from Argentina. Environ Health Perspect 2007; 115(4): 599-605.
- Vahter ME. Interactions between arsenic-induced toxicity and nutrition in early life. J Nutr 2007; 137(12): 2798-804.
- Zablotska LB, Chen Y, Graziano JH et al. Protective effects of B vitamins and antioxidants on the risk of arsenic-related skin lesions in Bangladesh. Environ Health Perspect 2008; 116(8): 1056-62.
- Lindgren A, Danielsson BR, Dencker L, Vahter M. Embryotoxicity of arsenite and arsenate: distribution in pregnant mice and monkeys and effects on embryonic cells in vitro. *Acta Pharmacol Toxicol* 1984; 54(4): 311-20.



#### GLI INTERFERENTI ENDOCRINI

- 14. Wlodarczyk B, Spiegelstein O, Gelineau-van Waes J et al. Arsenic-induced congenital malformations in genetically susceptible folate binding protein-2 knockout mice. *Toxicol Appl Pharmacol* 2001; 177(3): 238-46.
- 15. Spiegelstein O, Gould A, Wlodarczyk B et al. Developmental consequences of in utero sodium arsenate exposure in mice with folate transport deficiencies. Toxicol Appl Pharmacol 2005; 203(1): 18-26.
- 16. Waalkes MP, Liu J, Diwan BA. Transplacental arsenic carcinogenesis in mice. Toxicol Appl Pharmacol 2007; 222(3): 271-80.
- 17. Arnold Lora L., Michal Eldan, Abraham Nyska, Marcia van Gemert, Samuel M. Cohena Dimethylarsinic acid: Results of chronic toxicity/oncogenicity studies in F344 rats and in B6C3F1 mice. Toxicology 2006; 223: 82-100.
- 18. Schmeisser E, Rumpler A, Kollroser M, Rechberger G, Goessler W, Francesconi KA. Arsenic fatty acids are human urinary metabolites of arsenolipids present in cod liver. Angew Chem Int Ed Engl 2006; 45: 150-54.
- 19. Davey JC, Bodwell JE, Gosse JA, Hamilton JW. Arsenic as an endocrine disruptor: effects of arsenic on estrogen receptor-mediated gene expression in vivo and in cell culture. Toxicol Sci 2007; 98(1): 75-86.
- 20. Liu J, Xie Y, Cooper R et al. Transplacental exposure to inorganic arsenic at a hepatocarcinogenic dose induces fetal gene expression changes in mice indicative of aberrant estrogen signalling and disrupted steroid metabolism. Toxicol Appl Pharmacol 2007; 220(3): 284-91.
- 21. Bourdonnay E, Morzadec C, Sparfel L et al. Global effects of inorganic arsenic on gene expression profile in human macrophages. Mol Immunol 2009; 46(4): 649-56.
- 22. Lemarie A, Morzadec C, Bourdonnay E, Fardel O, Vernhet L. Human macrophages constitute targets for immunotoxic inorganic arsenic. J Immunol 2006; 177(5): 3019-27.
- 23. Vahter M, Akesson A, Lidén C, Ceccatelli S, Berglund M. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. Environ Res 2007; 104(1):
- 24. International Agency for Cancer Research (IARC). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. In IARC Monographs on the Èvaluation of Carcinogenic Risk to Humans. IARC Scientific Publications 1993; 28: 119-237.
- 25. Johnson MD, Kenney N, Stoica A et al. Cadmium mimics the in vivo effects of estrogen in the uterus and mammary gland. Nat Med 2003; 9:
- 26. Zhang W, Jia H. Effect and mechanism of cadmium on the progesterone synthesis of ovaries. Toxicology 2007; 239(3): 204-12.
- 27. Henson MC, Chedrese PJ. Endocrine disruption by cadmium, a common environmental toxicant with paradoxical effects on reproduction. Exp Biol Med 2004; 229(5): 383-92.
- 28. Telisman S, Colak B, Pizent A, Jurasoviç J, Cvitkoviç P. Reproductive toxicity of low-level lead exposure in men. Environ Res 2007; 105(2): 256-66.
- 29. Ishitobi H, Mori K, Yoshida K, Watanabe C. Effects of perinatal exposure to low-dose cadmium on thyroid hormone-related and sex hormone receptor gene expressions in brain of offspring. Neurotoxicology 2007; 28(4):
- 30. Kawai M, Swan KF, Green AE, Edwards DE, Anderson MB, Henson MC. Placental endocrine disruption induced by cadmium: effects on P450 cholesterol side-chain cleavage and 3beta-hydroxysteroid dehydrogenase enzymes in cultured human trophoblasts. Biol Reprod 2002; 67(1): 178-83.
- 31. Newairy AA, El-Sharaky AS, Badreldeen MM, Eweda SM, Sheweita SA. The hepatoprotective effects of selenium against cadmium toxicity in rats. Toxicology 2007; 242(1-3): 23-30.
- 32. Bolkent S, Sacan O, Yanardag R, Bolkent S. Effects of vitamin E, vitamin C, and selenium on gastric fundus in cadmium toxicity in male rats. *Int J* Toxicol 2008; 27: 217-22.
- 33. Baldi F, Mantovani A. A new database for food safety: EDID (Endocrine disrupting chemicals -Diet Interaction Database). Annali dell'Istituto Superiore di Sanità 2008; 44: 57-63.
- 34. Stoica A, Katzenellenbogen BS, Martin MB. Activation of estrogen receptor-alpha by the heavy metal cadmium. Mol Endocrinol 2000; 14: 545-53.
- 35. Brama M, Gnessi L, Basciani S et al. Cadmium induces mitogenic signa ling in breast cancer cell by an ERalpha-dependent mechanism. Mol Cell Endocrinol 2007; 264(1-2): 102-08
- 36. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M et al. The 2005 World Health

- Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol Sci 2006; 93(2): 223-41
- 37. Shirota M, Mukai M, Sakurada Y, Doyama A, Inoue K, Haishima A, Akahori F, Shirota K. Effects of vertically transferred 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-126) on the reproductive development of female rats. J Reprod Dev 2006; 52(6): 751-61.
- Yamamoto M, Narita A, Kagohata M, Shirai M, Akahori F, Arishima K. Effects of maternal exposure to 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB126) or 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB169) on testicular steroidogenesis and spermatogenesis in male offspring rats. J Androl 2005; 26(2): 205-14.
- Lamb MR, Taylor S, Liu X et al. Prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and postnatal growth: a structural analysis. Environ Health Perspect 2006; 114(5): 779-85.
- Hoffman CS, Small CM, Blanck HM, Tolbert P, Rubin C, Marcus M. Endometriosis among women exposed to polybrominated biphenyls. Ann Epidemiol 2007; 17(7): 503-10.
- Baldridge MG, Stahl RL, Gerstenberger SL, Tripoli V, Hutz RJ. Modulation of ovarian follicle maturation in Long-Evans rats exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs) in-utero and lactationally. Reprod Toxicol 2003; 17.567-73
- 42. European Food Safety Authority. Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain [CONTAM] related to the presence of non dioxinlike polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. The EFSA Journal 2005; 284: 1-137.
- La Rocca C, Alivernini S, Badiali M et al. TEQ(S) and body burden for PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in human adipose tissue. Chemosphere 2008; 73(1): 92-96.
- 44. Kato Y, Haraguchi K, Shibahara T, Yumoto S, Masuda Y, Kimura R. Reduction of serum thyroxine concentrations by methylsulfonyl metabolites of tetra-, penta- and hexachlorinated biphenyls in male Sprague-Dawley rats. Chemosphere 2000; 40(9-11): 1233-40.
- 45. Chevrier J, Eskenazi B, Holland N, Bradman A, Barr DB. Effects of exposure to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides on thyroid function during pregnancy. Am J Epidemiol 2008; 168: 298-310.
- Vondrácek J, Machala M, Bryja V et al. Aryl hydrocarbon receptor-activating polychlorinated biphenyls and their hydroxylated metabolites induce cell proliferation in contact-inhibited rat liver epithelial cells. Toxicol Sci 2005; 83(1): 53-63
- Matthews J, Wihlén B, Heldring N et al. Co-planar 3,3',4,4',5-pentachlorinated biphenyl and non-co-planar 2,2',4,6,6'-pentachlorinated biphenyl differentially induce recruitment of oestrogen receptor alpha to aryl hydrocarbon receptor target genes. Biochem J 2007; 406(2): 343-53.
- Mortensen AS, Arukwe A. Activation of estrogen receptor signaling by the dioxin-like aryl hydrocarbon receptor agonist, 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB126) in salmon in vitro system. Toxicol Appl Pharmacol 2008; 227(2): 313-24
- 49. Oh SM, Ryu BT, Lee SK, Chung KH. Antiestrogenic potentials of ortho-PCB congeners by single or complex exposure. Arch Pharm Res 2007; 30(2): 199-209
- Machala M, Bláha L, Vondrácek J, Trosko JE, Scott J, Upham BL. Inhibition of gap junctional intercellular communication by noncoplanar polychlorinated biphenyls: inhibitory potencies and screening for potential mode(s) of action. Toxicol Sci 2003; 76(1): 102-11.
- 51. Kitamura S, Jinno N, Suzuki T et al. Thyroid hormone-like and estrogenic activity of hydroxylated PCBs in cell culture. Toxicology 2005; 208(3): 377-
- Letcher RJ, Lemmen JG, van der Burg B et al. In vitro antiestrogenic effects of aryl methyl sulfone metabolites of polychlorinated biphenyls and 2,2bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethene on 17beta-estradiol-induced gene expression in several bioassay systems. Toxicol Sci 2002; 69(2): 362-72.
- Johansson M. Nilsson S. Lund BO. Interactions between methylsulfonyl PCBs and the glucocorticoid receptor. Environ Health Perspect 1998; 106(12): 769-72
- 54. Plísková M, Vondrácek J, Canton RF et al. Impact of polychlorinated biphenyls contamination on estrogenic activity in human male serum. Environ Health Perspect 2005; 113(10): 1277-84.





## Utilità dei valori di riferimento degli xenobiotici e dei loro metaboliti nello studio di situazioni ambientali a elevato rischio espositivo (popolazione generale)

Use of reference values to ascertain the exposure status in general population groups possibly exposed to high levels of selected environmental toxicants

#### Roberta Turci, Claudio Minoia

Laboratorio di misure ambientali e tossicologiche, Fondazione Salvatore Maugeri, Pavia Corrispondenza: Roberta Turci, e-mail: roberta.turci@fsm.it

#### Introduzione

La valutazione dell'esposizione della popolazione generale a xenobiotici richiede la disponibilità di indicatori in grado di monitorare l'evoluzione temporale dei livelli dei microinquinanti nelle diverse matrici biologiche, ambientali e alimentari.

Una classe di indubbio interesse tossicologico è quella dei composti organoclorurati (OC): a causa della loro biopersistenza, infatti, tendono ad accumularsi. Per alcuni OC (emblematico è il caso del DDT e dei PCB) è vigente il divieto di produzione industriale a livello mondiale, con l'eccezione di alcuni stati poveri, dove l'uso del DDT come antimalarico è considerato necessario. Tuttavia, la presenza di questi composti nell'ambiente è da ritenersi ubiquitaria.

Il comportamento di questi inquinanti è sostanzialmente determinato dalle loro proprietà chimiche e fisiche. 1-7 Le principali caratteristiche degli OC sono:

- elevata stabilità chimica e resistenza alla distruzione fotochimica e all'ossidazione;
- solubilità estremamente bassa in acqua;
- elevata solubilità nei solventi organici ed elevata lipofilia;
- tossicità acuta relativamente elevata negli insetti, ma bassa nell'uomo.

#### Presenza e diffusione nell'ambiente

Una volta introdotti nell'ambiente, pesticidi organoclorurati e PCB si distribuiscono nell'aria, nel suolo e nell'acqua. Sebbene a basse concentrazioni, gli OC non sembrino rappresentare un pericolo ambientale né un fattore di rischio per la salute dell'uomo, la persistenza, la mobilità ambientale, la lipofilia e la tossicità intrinseca che caratterizzano tali sostanze rappresentano elementi che devono essere accuratamente valutati, anche per i potenziali effetti endocrini che diversi studi recenti hanno ipotizzato.

I composti organoclorurati, in quanto tali, non hanno un'elevata mobilità nel suolo. Nel contempo, sono molto poco solubili in acqua: per questo motivo vengono assorbiti dal particolato e dai sedimenti presenti sul fondo delle acque.

Alcune di queste sostanze sono caratterizzate da un'emivita ele-

vata: il tempo di dimezzamento può essere anche di sei mesi. Un'altra proprietà degli inquinanti organoclorurati persistenti è la semivolatilità: questa caratteristica peculiare conferisce loro una notevole mobilità ambientale, motivo per cui possono percorrere lunghe distanze attraverso l'atmosfera.

E' inoltre necessario tenere conto delle trasformazioni che gli OC possono subire. Sono sostanzialmente possibili tre tipi di reazione:

- biotrasformazione;
- ossidazione e idrolisi abiotiche;
- fotolisi.

La relativa importanza di ciascuno di questi processi dipende sostanzialmente dalle condizioni ambientali: l'entità di ciascun tipo di trasformazione è determinata dalla struttura chimica, dalle proprietà delle sostanze e dalla loro distribuzione nei vari compartimenti.

La diffusione nell'ambiente, e dunque la mobilità degli inquinanti, è data dalle condizioni dei siti dove tali composti si vengono a trovare. Il deposito e l'accumulo di queste sostanze è influenzato principalmente dalla temperatura: basse temperature favoriscono il passaggio dalla fase vapore a quella solida, mentre temperature elevate aumentano per le stesse sostanze la capacità di evaporare e di migrare. Verosimilmente si avrà un incremento dei cicli di volatilizzazione citati con il verificarsi di altre condizioni atmosferiche, come pioggia o neve.

#### Effetti dell'esposizione sulla popolazione

E' molto difficile stabilire quali siano gli effetti avversi alla salute umana conseguenti all'esposizione a composti organoclorurati. Non è infatti possibile correlare con certezza l'esposizione a un inquinante specifico in quanto, nel caso degli OC, si tratta di una miscela di diverse sostanze chimiche che non sempre inducono effetti tossici secondo il medesimo meccanismo d'azione.8

Occorre considerare le trasformazioni selettive che i singoli pesticidi, i congeneri di PCB e gli altri contaminanti subiscono in ambiente dopo essere stati assorbiti dagli organismi. La composizione delle miscele presenti in ambiente è diversa da quel-



la delle miscele commerciali. Negli organismi, la tossicità di queste miscele dipende quindi dalla tossicità di ciascun pesticida, di ciascun congenere, dai diversi meccanismi d'azione, dalle interazioni tra tutti gli inquinanti presi in esame e da altri composti strutturalmente simili.

Studi scientifici recenti hanno messo in luce che molti OC potrebbero causare effetti avversi per la salute dell'uomo, sia a livello locale sia a livello regionale o globale mediante il trasporto eolico ad ampio raggio. Negli studi di popolazione condotti con l'impiego di biomarcatori è quindi necessario considerare la zona di residenza dei soggetti, nonché le relative variabili fisiologiche, alimentari e voluttuarie. In alcune zone geografiche, per esempio, è tuttora ammesso l'impiego degli antiparassitari organoclorurati in agricoltura e tra le mura domestiche per debellare parassiti e insetti, o si verificano smaltimenti illeciti dei PCB.

Per quanto riguarda la popolazione residente in paesi fortemente industrializzati, l'esposizione preponderante non è quella lavorativa. La principale fonte di esposizione a OC si ha attraverso la dieta, in quanto le sostanze organoclorurate, essendo inquinanti ubiquitari persistenti, si sono accumulate nella catena alimentare. In particolare, alimenti di origine animale come uova, pollame, manzo e latticini, costituiscono la principale fonte d'esposizione nell'alimentazione.

La disponibilità di un metodo in grado di assicurare la determinazione contemporanea di diverse sostanze organoclorurate persistenti a livello del compartimento sierico e dei valori di riferimento (VR) rappresenta pertanto un punto di partenza imprescindibile dell'attività di prevenzione, laddove l'indicatore biologico consente confronti statistici di dati tra gruppi di popolazione residenti in diverse aree geografiche, anche in presenza di fenomeni antropici rilevanti.

#### Significato e utilità dei valori di riferimento

I valori di riferimento (VR) caratterizzano, nell'ambiente di vita, la contaminazione di fondo riguardante l'intera popolazione. Non è proponibile, al riguardo, stabilire VR utilizzabili nelle diverse situazioni ambientali in quanto la residenza geografica, le abitudini alimentari e la presenza di sorgenti antropiche possono modificare significativamente i livelli di background di un indicatore biologico. Occorre quindi grande cautela nell'interpretazione dei dati, in particolare per analiti che possono essere introdotti con relativa facilità nella catena alimentare.

Attualmente è disponibile in letteratura un numero limitato di valori di riferimento per pesticidi e PCB nella popolazione generale dei vari paesi. Tale carenza è legata alla notevole complessità del problema, che nel corso degli anni ha assunto sfumature diverse ed è stato affrontato con strategie analitiche ed epidemiologiche differenti. I motivi di tali cambiamenti sono molteplici.

■ In primo luogo, si è modificata la composizione della popolazione sottoposta alle analisi. Inizialmente gli studi venivano effettuati sugli individui esposti per motivi professionali, in quanto tali sostanze sono unicamente un prodotto dell'uomo e non si trovano in natura. Fino a quando il loro impiego e la loro commercializzazione non sono stati vietati, l'esposizione ritenuta principale era esclusivamente di tipo professionale. Contrariamente alle aspettative, negli anni successivi al divieto l'esposizione non si è azzerata. Ciò è dovuto al fatto che l'inquinamento ambientale verificatosi negli anni precedenti al divieto continua a costituire un'importante fonte di esposizione. Da qui è nata l'esigenza di misurare il livello di esposizione e di possibile intossicazione cronica nella popolazione generale. Attualmente, i soli soggetti con un reale rischio di esposizione professionale sono gli addetti al recupero e allo smaltimento di pesticidi e PCB.

■ In secondo luogo, sono parzialmente cambiati gli inquinanti: pesticidi e PCB hanno subito modificazioni dovute all'ingresso in ambiente. Da quando è stata vietata la produzione di queste sostanze, l'esposizione è diventata di tipo ambientale e prevalgono i metaboliti e/o i congeneri con una lunga biopersistenza, i PCB coplanari e quelli con un elevato grado di clorurazione.

Inoltre, sono variati i composti da ricercare. La maggior parte delle analisi dei PCB effettuate in passato ha ricercato i PCB totali. Tale misura però non fornisce alcuna informazione circa il potenziale tossico dei vari congeneri presenti. La letteratura degli ultimi anni riporta, con frequenza crescente, studi volti a ottenere informazioni sempre più specifiche circa i livelli e il grado di tossicità dei singoli congeneri.

Le difficoltà analitiche incontrate nel dosaggio dei PCB totali, da un lato, le nuove conoscenze e possibilità strumentali, dall'altro, hanno così portato alcuni ricercatori a sostituire tale determinazione con il dosaggio dei congeneri ritenuti più significativi per tossicità e presenza nell'ambiente. Infatti, per ragioni economiche e di tempo è necessario limitare il numero di congeneri da ricercare durante lo svolgimento di analisi di routine, selezionando i composti più significativi per la salute dell'uomo.

Da una metanalisi della letteratura dell'ultimo ventennio sono emerse notevoli differenze sia nelle tecniche impiegate sia nella scelta degli analiti. Grazie all'affinamento delle tecniche analitiche e alle nuove acquisizioni in tossicologia si è progressivamente passati dal dosaggio dei PCB totali al dosaggio dei congeneri.

I congeneri 77, 126, 153 e 169 sono quelli più frequentemente indagati. Tale osservazione è in accordo con il grado di tossicità e di persistenza di questi composti nell'organismo umano. Anche i congeneri 118, 138 e 180 sono spesso presenti ne-

Infine, il confronto dei dati della letteratura ha rivelato come l'area geografica, il livello di inquinamento ambientale e l'alimentazione influenzino notevolmente l'ordine di grandezza delle concentrazioni di pesticidi e PCB nei comparti biologici. Per quanto riguarda i PCB in particolare, il confronto dei lavori più significativi disponibili in letteratura dal 1981 a oggi

ha messo in evidenza notevoli differenze nelle concentrazioni dei singoli congeneri, anche all'interno degli stessi compartimenti biologici. Tali differenze sono probabilmente dovute sia ai diversi metodi di estrazione e purificazione adottati per trattare i campioni biologici, sia alla difficoltà analitica di gestire e quantificare i 209 isomeri possibili di PCB (nel caso della valutazione dei PCB totali) o gruppi di congeneri, quando gli autori si limitano a valutare i congeneri più tossici o più presenti nel comparto biologico analizzato.

Tra i pesticidi organoclorurati, l'1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT) e i suoi metaboliti (DDE, DDD), l'esa-clorobenzene (HCB), gli isomeri dell'esaclorocicloesano ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HCH), aldrin, dieldrin, isodrin, isobenzano, heptachlor e heptachlor epossido costituiscono oggetto di studio a causa delle loro caratteristiche, simili a quelle dei PCB.

#### Sviluppo del metodo

Per caratterizzare il profilo di pesticidi e PCB nel siero umano è stato sviluppato e validato un metodo che consente la determinazione di 13 pesticidi organoclorurati e 15 congeneri di PCB.

La tecnica utilizzata è la gascromatografia abbinata a spettrometria di massa a bassa risoluzione (HRGC/EI-LRMS). Poiché l'obiettivo principale è la definizione dei valori di riferimento (VR) per le singole sostanze, è importante raggiungere limiti di rilevabilità adeguati, garantendo contemporaneamente specificità e affidabilità del metodo.

In generale, per pesticidi e PCB il limite di rilevabilità proposto nelle diverse indagini è funzione di molteplici parametri come, per esempio, la quantità iniziale del campione di sangue, il numero di congeneri cercati, il pre-trattamento subito dal campione, gli standard di riferimento e la strumentazione utilizzata.

Le caratteristiche principali del metodo di analisi ideale per la definizione dei VR sono:

- produttività (metodo di routine, costi contenuti);
- semplicità della fase preparativa;
- basso limite di rilevabilità;
- specificità;
- incertezza pari al 30% del valore minimo dell'intervallo di

Si è quindi lavorato sulle condizioni cromatografiche per ottimizzare la separazione in colonna di tutti gli analiti. Sono state effettuate le prove di estrazione utilizzando le colonnine Bond Elut-PCB, precedentemente impiegate con successo per l'analisi dei soli PCB. <sup>10-13</sup> Alcune variazioni nel solvente e nel volume di eluizione hanno permesso di ottimizzare i recuperi di estrazione anche per i pesticidi.

Per garantire la specificità del metodo, sono utilizzati come criteri di identificazione il tempo di ritenzione, il rapporto massa/carica e l'abbondanza relativa dello ione target (sul quale è effettuata la quantificazione) rispetto a un secondo ione, usato per conferma qualitativa.

#### Studio di validazione del metodo

Per valutare l'accuratezza e la precisione della procedura analitica, si è impiegato un *pool* di sieri provenienti da soggetti non professionalmente né accidentalmente esposti agli analiti di interesse.

Quindi sono state preparate le curve di calibrazione in quattro giorni non consecutivi e i controlli di qualità a quattro diverse concentrazioni (0,25 - 3,125 - 6,25 - 12,5 ng/ml). I dati ottenuti sono stati processati con un programma apposito secondo le norme di validazione della *Eurachem guide*. <sup>14</sup> L'esattezza è definita come la differenza percentuale tra la media delle concentrazioni misurate e i valori nominali corrispondenti.

Il limite di quantificazione (LOQ) è definito come la più bassa concentrazione che può essere determinata con un errore relativo e precisione minori o uguali al 20%. Il limite di rilevabilità (LOD) è la concentrazione per la quale si ha un segnale di intensità pari a tre volte il valore del bianco.

#### Calcolo dell'incertezza di misura

Per garantire una buona affidabilità delle misure è opportuno calcolare l'incertezza di misura, che deve risultare inferiore al 30% del valore più basso dell'intervallo considerato. 15

L'incertezza può essere intesa come la stima dell'intervallo dei valori entro cui cade il valore vero di una misura. Ogni processo di misurazione fornisce la migliore stima del valore vero. Il risultato analitico non può quindi considerarsi completo, né interpretabile, né confrontabile con valori di riferimento, se non è accompagnato dall'incertezza del risultato stesso. Questa indica il grado di fiducia attribuito alla misura, cioè la qualità del risultato al quale è associata.

In pratica, vi sono molte fonti di incertezza (campionamento, effetto matrice, interferenze, approssimazioni nel processo di misura ecc.) ed è molto importante la loro individuazione. Ogni fonte di incertezza deve essere trattata separatamente per ottenere il contributo fornito (componente dell'incertezza). L'incertezza totale (o composta) è di fatto una deviazione standard ottenuta combinando tutte le componenti.

In chimica analitica spesso si utilizza l'incertezza estesa, che fornisce un intervallo entro il quale si ritiene possa cadere il valore del misurando con un alto livello di confidenza. L'incertezza estesa si ottiene moltiplicando l'incertezza composta per un fattore di copertura K, il cui valore dipende dal livello di confidenza desiderato.

Per le misure effettuate nel corso dello studio dei VR dei pesticidi organoclorurati e dei PCB nel siero, K è stato assunto circa uguale a 2, corrispondente a un livello di confidenza del 95%. Lo studio dell'incertezza di misura conferisce una aumentata significatività e validità ai fini della definizione dei VR e consente di individuare le fasi critiche del metodo analitico impiegato.

Il calcolo delle componenti dell'incertezza di misura e dell'incertezza estesa per sei congeneri di PCB e per tre pesticidi, selezionati in base al significato tossicologico e alla frequenza con



#### GLI XENOBIOTICI E I LORO METABOLITI

cui sono determinati nel siero della popolazione generale, ha permesso di verificare l'affidabilità del metodo sviluppato per consentire la determinazione simultanea di 15 PCB e 13 pesticidi organoclorurati. Contemporaneamente, il calcolo ha consentito di individuare le fasi critiche della procedura. In particolare, si è ipotizzata l'opportunità di effettuare la taratura per i congeneri comunemente presenti in concentrazioni elevate (es: 153, 138, 180), utilizzando curve in solvente, e non in matrice. Il calcolo di esattezza e incertezza è infatti complicato dalla risposta strumentale relativa al bianco. In questo caso, l'esattezza dovrebbe essere verificata mediante analisi di materiali di controllo, purtroppo di difficile reperibilità e di costo elevato. Un fattore non trascurabile che incide sull'esattezza delle misure, pur utilizzando uno standard interno, è il diverso comportamento degli analiti nei campioni reali rispetto ai cam-

Un altro problema è costituito dalla differenza del fattore di risposta per le diverse classi di clorurazione. Si ritiene che l'utilizzo di miscele di standard marcati possa migliorare l'esattezza del metodo, ma l'elevato costo rende il loro utilizzo sconsigliabile per analisi di routine. Peraltro, l'utilizzo dei congeneri CB46 e CB143 si è rivelato appropriato. L'incertezza estesa è infatti risultata sempre inferiore al 30%.

Sulla base dei risultati ottenuti, il metodo è risultato affidabile, sensibile e specifico in modo tale da poter essere applicato alla valutazione dei livelli di fondo (valori di riferimento) di PCB e pesticidi organoclorurati nella popolazione generale.

Al riguardo, va precisato che con un'unica corsa cromatografica si sono determinati 31 composti. Ciò implica una diminuzione della sensibilità rispetto a quella ottenibile con due corse cromatografiche distinte per PCB e pesticidi. Sono possibili entrambi gli approcci: iniettando una sola volta si perde in sensibilità, ma si ha un metodo con costi e tempi più bassi, caratteristica non trascurabile per un metodo di applicazione routinaria. In caso contrario, si possono allungare i tempi (e quindi anche i costi di esercizio della strumentazione impiegata) effettuando due corse cromatografiche separate, con una conseguente diminuzione dei limiti di rilevabilità. E' compito dell'analista trovare il giusto compromesso che meglio si adatta alle esigenze di laboratorio.

Validare un metodo significa infatti non solo determinare i parametri che definiscono l'affidabilità della procedura analitica, ma anche verificare l'applicabilità e la praticabilità del metodo all'interno di ogni singolo laboratorio in particolari condizioni lavorative.

#### Studio di popolazione

Il metodo precedentemente descritto e validato secondo i protocolli dell'Eurachem è stato applicato alla definizione dei valori di riferimento per due gruppi di popolazione residenti nella provincia di Pavia e a Novafeltria. 16

Il gruppo di Pavia (Lombardia, Nord Italia) era costituito da 36 uomini e 23 donne (età media: 41,7 anni). I soggetti residenti a Novafeltria (Marche, Italia centrale) erano 19 di sesso maschile e 17 di sesso femminile (età media: 42,3 anni). Nessuno dei volontari partecipanti allo studio era stato precedentemente esposto a PCB e pesticidi organoclorurati, né professionalmente né accidentalmente.

Ciascun soggetto ha compilato un questionario dettagliato in modo da fornire tutte le informazioni utili per porre in correlazione le variabili demografiche e voluttuarie con la concentrazione dei singoli analiti.

Sono risultati sempre inferiori al LOD: α-HCH, γ-HCH, aldrin, dieldrin, isodrin, isobenzano, heptachlor, heptachlor epossido, così come i congeneri CB 77, 126, 128 e 169.

HCB è risultato invece presente nel 100% dei campioni in entrambi i gruppi.

Tra i pesticidi rilevati più comunemente c'è il p,p'-DDE, presente in concentrazioni relativamente elevate, con una mediana di 0,685 e 0,27 µg/l, rispettivamente per Novafeltria e

L'isomero di esaclorocicloesano più abbondante si è rivelato il β-HCH, con una concentrazione mediana pari a 0,075 μg/l per il gruppo di Novafeltria e 0,49 µg/l per il gruppo di Pavia, dove è stato rilevato al di sopra del LOD in tutti i campioni

p,p'-DDT e o,p'-DDE erano presenti in pochi campioni, mentre o,p'-DDT e i DDD sono stati rilevati in un maggior numero di soggetti, anche se con concentrazioni mediane molto basse.

In tutti i casi, la concentrazione di p,p'-DDE è risultata significativamente più elevata rispetto a p,p'-DDT, il che indica che l'esposizione a DDT non era recente, bensì indiretta (attraverso la dieta) o storica.

Per quanto riguarda i PCB, i congeneri più abbondanti sono risultati, come atteso, 153, 180 e 138, seguiti da 170, 52, 31, 28 e 105. I congeneri 101 e 118 sono stati rilevati in un'elevata percentuale di campioni provenienti da Novafeltria, mentre nel gruppo di Pavia erano presenti in pochissimi campioni, con concentrazioni mediane prossime al LOD.

Per valutare le differenze tra le aree geografiche, e tra maschi e femmine, è stato utilizzato il test di Mann-Whitney per gruppi indipendenti. Le differenze più significative (p <0,01) sono state osservate per HCB, p,p'-DDE, o,p'-DDD e per i congeneri CB 138 (p <0,01) e CB 180 (p <0,05). Tali variazioni possono essere ricondotte alle diverse abitudini alimentari o alle differenti caratteristiche del gruppo campione nelle due popolazioni.

Non è stata osservata invece alcuna influenza del sesso sui valori riscontrati. Al contrario, come ci si aspettava, la variabilità può essere correlata con l'età, come è risultato dal calcolo del coefficiente di correlazione dei ranghi di Spearman. Si è osservata infatti una correlazione altamente significativa (99%) con l'età per HCB, p,p'-DDE, CB 153, 138 e 180, così come per CB170 (95%). Come è noto, il metabolismo dei PCB dipende dal grado di clorurazione. Pertanto, i composti più persistenti si accu-

mulano nell'organismo umano, il che spiega la mancanza di correlazione tra i PCB con un minore grado di clorurazione e l'età.

Lo sviluppo e la validazione di una procedura rapida e affida-

#### Conclusion

bile per la determinazione di 16 pesticidi organoclorurati e 15 congeneri di PCB nel siero umano ha permesso di definire i valori di riferimento (VR) per due gruppi di popolazione residenti a Pavia (Nord Italia) e Novafeltria (Italia centrale). In totale, sono stati analizzati 95 campioni e i dati ottenuti hanno confermato, come già dimostrato per altri inquinanti persistenti, che la disponibilità di indicatori biologici (nel siero, ma anche nel latte materno) può risultare estremamento in la confermato di confermato di confermato di confermato di confermato di confermatori di confer

ro, ma anche nel latte materno) può risultare estremamente utile per una valutazione complessiva dell'esposizione. In altri termini ciò significa che, per un parametro come i PCB, la ricerca analitica non può esaurirsi con un valore della concentrazione totale dei congeneri presenti, ma deve necessariamente essere estesa ai singoli congeneri.

Analogamente, nel caso del DDT e dei suoi metaboliti, o dell'HCB, la disponibilità di serie storiche di valori di riferimento permetterà nei prossimi anni di stabilire se i valori attualmente misurabili sono esclusivamente riferibili a un'esposizione pregressa oppure se sussistano altre sorgenti, sicuramente più contenute rispetto al passato, come la via alimentare e, per quanto riguarda i neonati, l'allattamento.

Senza dubbio, i dati presentati non possono ritenersi rappresentativi dell'intera popolazione italiana, come confermano le differenze significative osservate tra gruppi residenti in diverse aree geografiche. Ulteriori indagini consentiranno di stabilire una relazione più puntuale tra i livelli sierici di OC e PCB e altre possibili variabili, come lo stile di vita, le abitudini alimentari e le condizioni di salute di diversi gruppi di popolazione generale.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). Public Health Statement for Aldrin and Dieldrin. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta.
- 2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). Public Health

- Statement for Endrin. U.S. Department of Health and Human Services,
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). Public Health Statement for Heptachlor and Heptachlor Epoxide. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). Public Health Statement for Hexachlorocycloexane. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). Toxicological Profile for Hexachlorobenzene. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta.
- Ritter L, Solomon KR, Forget J, Stemeroff M, O'Leary C. A review of selected persistent organic pollutants. DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated biphenyls, Dioxins and Furans. The International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), 1995.
- Turci R, Turconi G, Comizzoli S, Roggi C, Minoia C. Assessment of dietary intake of polychlorinated biphenyls from a total diet study conducted in Pavia, Northern Italy. Food Addit Contam 2006; 23(9): 919-38.
- Turci R, Angeleri F, Minoia C. A rapid screening method for routine congener-specific analysis of polychlorinated biphenyls in human serum by high-resolution gas chromatography with mass spectrometric detection. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2002; 16(20): 1957-64.
- Turci R, Mariani G, Marinaccio A et al. Critical evaluation of a high-throughput analytical method for PCBs in human serum: which detector for the establishment of the reference values? *Rapid Commun Mass Spec*trom 2004; 18: 421-34.
- Turci R, Finozzi E, Catenacci G, Marinaccio A, Balducci C, Minoia C. Reference values of coplanar and non-coplanar PCBs in serum samples from two Italian population groups. *Toxicol Lett* 2006; 162(2-3): 250.55
- Turci R, Marinaccio A., Balducci C, Catenacci G, Finozzi E, Minoia C. Livelli serici di policlorobifenili in due gruppi di popolazione italiana: distribuzione dei congeneri e correlazione con l'età. *Epidemiol Prev* 2006; 30(2); 100-07.
- 14. The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide, First Edition, Teddington, UK, 1998. www.eurachem.ul.pt.
- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM Guide, Second Edition, Teddington, UK, 2000. www.eurachem.ul.pt.
- Turci R, Balducci C, Brambilla G. et al. A simple and fast method for the determination of selected organohalogenated compounds in serum samples from the general population. *Toxicol Lett* 2009; doi:10.1016/j.toxlet 2009.04.011



#### **CAPITOLO 10**

### La valutazione del rischio per esposizioni multiple e fattori metabolici di suscettibilità

Risk assessment for human health associated to combined exposures and metabolic factors of individual susceptibility

#### Emanuela Testai

Dipartimento Ambiente e connessa prevenzione primaria-Reparto meccanismi di tossicità, Istituto superiore di sanità, viale Regina Elena 299, 00161 Roma Corrispondenza: emanuela.testai@iss.it

#### Introduzione

In una situazione di esposizione multipla, come quella della popolazione residente nell'area di Gela, la valutazione del rischio per la salute è particolarmente complessa, dovendo tener conto di un insieme di caratteristiche interconnesse. L'esposizione multipla infatti non è limitata alla presenza di miscele di sostanze chimiche di origine industriale e agricola in campo ambientale, alle quali si può essere esposti attraverso varie vie, ma può più spesso verificarsi per esposizioni a sostanze singole tanto ravvicinate nel tempo da far presupporre la presenza concomitante nell'organismo sia delle sostanze sia dei loro effetti.

Una miscela è definita come l'insieme di sostanze chimiche e altri fattori di rischio che nel loro insieme contribuiscono al-l'induzione di effetti tossici in una popolazione esposta. All'esposizione ambientale, alla quale concorre anche il consumo di acque e alimenti potenzialmente contaminati, come vegetali e prodotti ittici, è necessario aggiungere inoltre l'assunzione di farmaci, spesso in multiterapia, eventuali esposizioni professionali, abbinate ad abitudini voluttuarie, come fumo o consumo di alcol, e comunque alla maggior parte delle attività della vita quotidiana.

Il quadro è ulteriormente complicato dalle possibili differenze interindividuali nella risposta agli agenti tossici, in gran parte determinate da differenze nel comportamento cinetico delle sostanze chimiche nell'organismo dovute a fattori quali l'età, il sesso, la presenza di patologie, a fattori socio-ambientali come le abitudini voluttuarie e gli stili di vita, ma anche a caratteristiche intrinseche dell'individuo legate al suo patrimonio genetico, riconducibili alla presenza di polimorfismi degli enzimi che metabolizzano gli xenobiotici, che svolgono un ruolo cruciale nella tossicità delle sostanze chimiche.

## La valutazione del rischio associata a esposizioni multiple

Nonostante l'esposizione combinata a un elevato numero di sostanze chimiche rappresenti in genere una regola più che una eccezione, gli approcci convenzionali per la protezione della salute e dell'ambiente al momento attuale prevedono valutazioni del rischio di singole molecole.

Negli ultimi anni l'attenzione per le esposizioni multiple è notevolmente cresciuta. Ciononostante, a oggi il 95% delle risorse della ricerca tossicologica continua a concentrarsi su singoli composti. D'altra parte, è noto che le miscele di origine ambientale non hanno caratteristiche costanti, in quanto la loro composizione può variare quali/quantitativamente nel tempo: ne deriva l'impossibilità di saggiare direttamente gli effetti di tutte le possibili combinazioni di xenobiotici in miscela, considerando ciascuna miscela come un singolo fattore di rischio. Ciò mette in luce l'inadeguatezza dell'approccio tradizionale per valutare i rischi per la salute. Per questo motivo la ricerca e le autorità regolatorie si sono progressivamente orientate allo sviluppo di approcci che potessero permettere una stima dei potenziali effetti dovuti a esposizioni multiple, sempre partendo comunque dalla conoscenza delle proprietà tossicologiche dei singoli componenti.

#### Approccio «component-based»

Questo approccio, definito «component-based», prevede che i dati relativi ai singoli componenti vengono combinati tra loro ed è il più frequentemente utilizzato quando si tratta di valutare il rischio dovuto a esposizione a miscele. A tale proposito è necessario distinguere tra miscele semplici, caratterizzate da un numero limitato di componenti in rapporti fissi tra loro, per cui la tossicità della miscela può essere ragionevolmente dedotta e caratterizzata dalla combinazione del contributo relativo alla tossicità dei singoli componenti, e miscele complesse, per le quali ogni stima basata sulla tossicità dei singoli ha scarsa validità a causa dell'elevato numero di componenti.

Il razionale scientifico sul quale si è basato, almeno parzialmente, l'approccio di valutare i rischi per la salute considerando l'esposizione a singole sostanze deriva dai risultati di alcuni studi appositamente disegnati per identificare i rischi dovuti a esposizione a miscele di xenobiotici. Tali studi indicavano che a concentrazioni dei singoli componenti della miscela rappresentative dell'esposizione ambientale, generalmente inferiori o vicini al valore del NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), le interazioni erano assenti o trascurabili. Infatti, effetti dovuti a eventuali interazioni tra i vari componenti veni-

vano riportati solo a concentrazioni dei singoli vicine o superiori al valore del LOAEL (*Low Observed Adverse Effect Level*). <sup>1</sup> Negli ultimi anni sono stati però riportati dati relativi a miscele di pesticidi e di sostanze ormonalmente attive, in grado di produrre disturbi al sistema endocrino, a concentrazioni di singoli componenti vicine ai valori dei NOAEL, <sup>2,3</sup> sottolineando perciò la necessità di sviluppare approcci metodologici in grado di permettere valutazioni del rischio per esposizioni multiple.

#### Additività di dose o di risposta

Sulla base delle conoscenze disponibili, i modelli che sono stati finora sviluppati per valutare la tossicità di miscele di sostanze chimiche si sono focalizzate principalmente sulla descrizione/quantificazione di scenari di non interazione tra cui la additività di dose o di risposta è quello più frequentemente utilizzato negli Stati Uniti dalla Environmental Protection Agency (EPA).<sup>4</sup>

L'approccio dell'additività di dose si applica a sostanze chimiche che abbiano lo stesso meccanismo di azione, lo stesso bersaglio tossicologico e/o proprietà tossicocinetiche comparabili. L'applicazione dell'additività di dose si basa sull'assunzione che i diversi componenti si comportino come se rappresentassero diluizioni diverse dello stesso xenobiotico producendo il medesimo effetto, sullo stesso organo bersaglio, attraverso un identico meccanismo.

La dose di ogni singolo componente viene normalizzata partendo dai valori di riferimento disponibili come ADI (*Acceptable Daily Intake*), ARfD (*Acute Reference Dose*), TLV (*Threshold Level Value*), utilizzati per determinare la potenza relativa dei composti, comparando i valori rispetto a quelli di uno dei componenti selezionato come rappresentativo e/o rilevante della composizione della miscela e ben caratterizzato dal punto di vista tossicologico.

L'additività di risposta si applica invece a singoli componenti che abbiano effetti sullo stesso bersaglio prodotti da meccanismi del tutto indipendenti, e generalmente è utilizzata per miscele di sostanze cancerogene e tossiche per la riproduzione. I due fenomeni principali che determinano una deviazione rispetto all'additività di dose e costituiscono esempi di interazioni tra le sostanze sono la sinergia e l'antagonismo. Nel primo caso la risposta è maggiore di quella prevista dall'approccio tipico dell'additività di dose, mentre effetti antagonisti determinano una risposta globale all'esposizione alla miscela inferiore a quella attesa, ottenibile dalla somma degli effetti dovuti a ogni singolo componente.

I metodi che applicano l'additività di dose e che sono più frequentemente utilizzati sono il *Relative Potency Factor* (RPF), il *Toxic Equivalent Factor* (TEF) e *l'Hazard Index* (HI).

#### Fattore di potenza relativa (RFP)

L'approccio del fattore di potenza relativa (RFP) è stato proposto e utilizzato negli Stati Uniti per calcolare il rischio cumulativo da esposizione a pesticidi organofosforici (OPT),<sup>5</sup> come richiesto dal *Food Quality Protection Act*.<sup>6</sup>

Tutti i composti del gruppo agiscono attraverso l'inibizione dell'acetilcolinesterasi (AChE). Per calcolare la potenza relativa dei singoli componenti, il chlorophos e la sua potenza inibitoria nei confronti della AChE sono presi come composto ed effetto critico di riferimento. La somma delle potenze relative equivale all'attività inibitoria totale della miscela di OPT, che può successivamente essere considerata come un singolo prodotto. Gli effetti neurotossici sono i principali responsabili della tossicità acuta e ripetuta degli OPT e dipendono direttamente dall'attività anticolinesterasica per cui il modello è risultato prevalentemente valido.

Tuttavia, alcuni dati ottenuti *in vivo* hanno suggerito alcuni importanti limiti alla generalizzazione dell'approccio RFP. Infatti, dopo somministrazioni di miscele di chlorpyrifos e parathion a roditori sono stati dimostrati effetti superiori agli attesi (calcolabili dalla somma degli effetti dei singoli), indicando la presenza di interazioni di tipo sinergico. <sup>7,8</sup> Risultati simili sono stati ottenuti con cinque diversi OPT in miscele in cui il rapporto tra i diversi componenti singoli fosse rappresentativo dell'esposizione umana della popolazione generale attraverso la dieta. <sup>9,10</sup> In particolare, la tossicità è fortemente influenzata dalla sequenza temporale di somministrazione a causa di interazioni a livello tossicocinetico (come la deplezione/inibizione di alcune esterasi aspecifiche causata da alcuni OPT) che sono coinvolte nelle reazioni di detossificazione di altri pesticidi della stessa classe.

### Fattore di tossicità equivalente (TEF)

Il TEF, il cui principio di base è molto simile a quello visto per l'RFP, è stato usato nella valutazione di miscele di composti organici organoclorurati, tra cui i composti diossina-simili e miscele di congeneri di policlorobifenili (PCB). Questa classe di composti persistenti, presenti anche nel territorio di Gela, ha la capacità di legarsi al recettore arilico (*Ah-receptor*). La potenza di legame della 2,3,7,8-TCDD (tetra-cloro-dibenzo-diossina), la più tossica del gruppo, viene presa come valore di riferimento e posta uguale a 1.<sup>11</sup> Il valore di TEF degli altri congeneri è stimato per confronto con quello del congenere di riferimento e la tossicità della miscela si ottiene sommando i prodotti ottenuti moltiplicando i TEF relativi a ciascun componente per la sua concentrazione in miscela.

Il modello, generalmente valido, ha comunque diverse limitazioni. La sua predittività dipende fortemente dall'end-point considerato e dalla specie in cui è stato ottenuto. La maggior parte dei valori di TEF disponibili deriva da studi *in vitro* che misurano la potenza di legame al recettore arilico, e solo in minor misura da studi *in vivo* a breve termine (al massimo studi di tossicità sub-cronica, poco adatti agli effetti a lungo termine di cui questi composti sono responsabili). In questo modo eventuali differenze nella tossicocinetica dei vari congeneri, che possono fortemente influenzare la dose al bersaglio e, in

#### VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER ESPOSIZIONI MULTIPLE

ultima analisi, la tossicità, sono ignorate. Un'ulteriore limitazione deriva dal fatto che l'attività di alcuni PCB non è mediata dal legame con il recettore arilico.<sup>12</sup>

#### Indice di pericolo

Quando non siano disponibili dati meccanicistici sufficienti all'applicazione dei due approcci fin qui descritti è possibile applicare il modello dell'HI, o indice di pericolo, un numero adimensionale, corrispondente alla somma dei rapporti tra la concentrazione nella miscela e i valori di riferimento disponibili relativi alla tossicità (NOAEL, ADI, RfD) di ciascun componente, che rappresentano la potenza relativa secondo la formula:

$$HI = \sum_{j=1}^{n} Conc_{j} / RfD_{j}$$

Un valore di HI >1 è un campanello di allarme ed è necessario porre particolare attenzione agli effetti della miscela per capire se ci possano essere problemi sanitari legati alla presenza di componenti che interagiscono tra di loro.

La derivazione dell'HI è stata più volte revisionata dall'EPA per poter incorporare eventuali informazioni disponibili su interazioni tra composti chimici diversi.

Sulla base di adeguate evidenze sperimentali (WoE, Weight of Evidence) è possibile modificare il calcolo di HI introducendo un fattore che rappresenti una stima qualitativa (o semiquantitativa) dell'interazione osservata. Le conoscenze disponibili sono tradotte dal valutatore in un fattore numerico (WoE) sulla base del principio dell'expert judgement, seguendo le indicazioni di specifiche tabelle elaborate dall'EPA che tengono in considerazione la natura dell'interazione (sinergia o antagonismo), la qualità dei dati disponibili, la plausibilità biologica dell'interazione nelle reali condizioni di esposizione e la rilevanza per la salute. Il valore di HI modificato può essere calcolato secondo la formula:

$$HI_{int} = HI \cdot UF^{WoEn}$$

dove il fattore WoE è negativo per interazioni di tipo antagonista e positivo per gli effetti sinergici.

Al valore dell'esponente WoE concorrono gli HI relativi ai componenti coinvolti nell'interazione e un coefficiente B che esprime l'influenza che in una miscela binaria x+y il componente x ha sulla tossicità di y. Il valore di B varia tra -1 e +1. Se B=0 si ha semplice additività di dose.

UF (Uncertainty Factor) è un fattore di incertezza, il cui valore di default è 10, e riflette la qualità dell'evidenza sperimentale per l'interazione. Per evidenze deboli, UF serve a ridurre l'influenza dell'interazione e HI<sub>int</sub> si avvicina a HI.

L'EPA ha progressivamente modificato la formula per ottenere HI<sub>int</sub>, a seguito della disponibilità di dati sulle interazioni e al miglioramento delle conoscenze in merito.

In primo luogo, è possibile diminuire l'incertezza del calcolo di HI considerando, anziché la dose esterna di esposizione, la dose interna (sperimentale o calcolata con modelli physiologically-based-pharmacokinetic, PB-PK) del componente da cui dipende l'interazione (inibizione/induzione del metabolismo) e la specie tossicologicamente rilevante (parentale vs. metabolita). L'implementazione del modello si basa sull'osservazione che la grande maggioranza delle interazioni descritte negli studi sperimentali è dovuta ad alterazioni della tossicocinetica di uno o più componenti, che determina cambiamenti nella dose interna della specie tossica nel sito di azione.

In secondo luogo, si considera che se uno dei componenti dà un contributo dominante alla tossicità complessiva (per concentrazione e/o hazard relativo) l'influenza delle interazioni dovute ad altri componenti è minore e quindi si «pesa» la rilevanza dei singoli componenti. Inoltre, è possibile introdurre un fattore di quantificazione dell'interazione (fattore M), non considerato nella formula dell'HI<sub>int</sub> che si ottiene dal rapporto tra la dose effettiva (ED) osservata e quella attesa considerando una semplice additività di dose: ED<sub>int</sub>/ED<sub>add</sub>. 13 Nonostante il raffinamento, l'HI fornisce comunque solo un'indicazione numerica del grado di rischio potenziale della tossicità dovuto a esposizioni combinate ed è un valore fortemente affetto da valutazioni soggettive. Inoltre, il calcolo prevede l'uso di NOAEL e RfD che al loro interno contengono fattori di incertezza, i quali vengono combinati con fattori di incertezza di natura diversa (es: qualità dei dati sulle interazioni), amplificandoli in direzioni diverse e ponendo dubbi sulla loro plausibilità. Ciononostante, lo sviluppo dei vari modelli per la valutazione del rischio delle miscele ha avuto il pregio di aver messo in evidenza la problematica a livello regolatorio e aver dato inizio al processo, sottolineando la limitatezza delle informazioni disponibili e la necessità di reperirle.

#### La banca dati HazDaT

Uno dei maggiori problemi riguarda la limitata disponibilità dei dati sperimentali sulle interazioni, che spesso si limitano a descrivere effetti di miscele binarie, in esperimenti in vitro o in vivo a breve termine a concentrazioni elevate, poco rappresentative delle condizioni di reale esposizione umana.

A questo proposito, l'uso di modellistica appropriata come quella relativa ai modelli PB-PK può aiutare, come suggerito anche dalla statunitense Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) nel suo documento Guidance document for the assessment of joint action of chemical mixtures, 14 risultato di un progetto partito nel 1994 allo scopo di sviluppare metodi per determinare gli effetti sulla salute di sostanze in combinazione con altre con le quali possono comunemente essere trovati in normali pattern di esposizione.

Nel documento si raccomanda l'uso della metodologia WoE per la valutazione delle interazioni, applicata all'approccio «component-based»; si forniscono diagrammi di flusso (flow *chart*) per guidare attraverso un approccio sequenziale alla più

plausibile valutazione di tossicità da esposizioni combinate; si suggerisce l'uso di modelli PB-PK dei singoli componenti, utili soprattutto in assenza di informazioni sperimentali e per identificare i data gap, in modo da definire un piano strategico per la ricerca finalizzata; tutto ciò con l'obbiettivo di sviluppare regole generalizzabili per valutare la tossicità di varie miscele cui l'uomo è esposto e migliorare i metodi per la valutazione del potenziale di tossicità di miscele.<sup>13</sup>

Uno dei primi passaggi indicati per il raggiungimento dell'obiettivo previsto dal piano strategico dell'ATSDR e quello di identificare liste di priorità delle combinazioni da prendere in esame, basate sia sull'hazard sia sul potenziale di esposizione della popolazione; successivamente, per le combinazioni prioritarie andranno analizzati i dati disponibili e identificati i data gap per indirizzare la produzione di dati attraverso la ricerca (TK, meccanismo di azione, biomarcatori). I dati ottenuti verranno successivamente utilizzati in modelli matematici come i PB-PK (ma non solo): infatti i modelli permettono l'identificazione di possibili interazioni non deducibili dalla tossicità dei singoli (deviazioni significative del modello dai dati sperimentali implicano spesso presenza di interazione).

Seguendo questo percorso l'ATSDR ha creato HazDaT, una banca dati on line contenente informazioni sulla contaminazione ambientale di oltre 2.000 siti sui quali ATSDR ha condotto valutazioni per la protezione della salute pubblica. La consultazione di HazDaT permette l'identificazione dei contaminanti ambientali più frequentemente presenti in contemporanea nei vari comparti (acqua, aria, suolo) o nei siti a rischio. Inoltre, l'ATSDR ha anche preparato, secondo i criteri descritti nel Guidance manual for preparation of an interaction profile, 14 una serie di profili di interazione (IP) di miscele di particolare interesse per la salute pubblica ambientale, tra cui:

- IP per contaminanti persistenti dei prodotti ittici e nel latte materno (diossina-simili, DDE, HCB, PCBs, metilmer-
- IP per 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloroetano, tricloroetilene e percloroetilene;
- IP per benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX);
- IP per Cu, Pb, Mn, Zn e per Cd, As, Cr, PB;
- IP per atrazina, simazina, desetilatrazina, diazinon e nitrati. I quattro componenti della miscela BTEX, frequentemente trovata nei siti contaminati nei comparti acqua, suolo e aria, sono compresi anche tra i contaminanti presenti nell'area di Gela e considerati come prioritari.

I dati sperimentali disponibili per la miscela sono limitati e, quando presenti, sono relativi a miscele binarie. I dati meccanicistici relativi a metabolismo e tossicocinetica disponibili per i singoli e per le combinazioni binarie sono stati utilizzati in modelli PB-PK, che hanno permesso la stima della concentrazione plasmatica nell'uomo dei quattro componenti<sup>16</sup> e l'identificazione del meccanismo plausibile per l'interazione nell'inibizione metabolica competitiva.

L'uso del modello ha evidenziato chiaramente l'esistenza di in-

terazioni dovute a inibizione competitiva della detossificazione, ma a dosi relativamente alte.

Le interazioni infatti risultavano trascurabili a concentrazioni ≤20 ppm per ciascuno dei quattro componenti: la soglia per l'interazione è generalmente al di sopra delle esposizioni ambientali, per cui quando le concentrazioni nel sito di interesse sono al di sotto della soglia non è necessario utilizzare modelli diversi dalla semplice additività di dose (ammesso che i bersagli della tossicità siano gli stessi e, quindi, che siano verificate le condizioni per cui un'additività di dose è attesa). Quando invece l'esposizione fosse a concentrazioni >20 ppm si avrebbe un aumento più che additivo della concentrazione plasmatica dei composti parentali e, conseguentemente, un potenziamento della loro neurotossicità. La stima del modello PB-PK è stata supportata da dati sperimentali, ma la sua solidità per concentrazioni >200 ppm non è stata provata. 16

Al momento attuale, a livello europeo non è stato definito né raccomandato un approccio specifico per la valutazione di rischio di miscele o per esposizioni multiple e generalmente si segue un approccio caso-per-caso, in relazione alle informazioni disponibili sulle sostanze identificate come componenti della miscela in esame.

Questo tipo di conclusione è contenuto anche in un parere dello SCHER (Scientific committee on health and environmental risks della DG SANCO) relativamente alla valutazione di rischio dell'aria indoor, che può contenere un elevato numero di contaminanti di varia natura<sup>17</sup> e che conseguentemente può essere esteso a tutte le esposizioni a miscele complesse. Nello stesso parere si enfatizza la necessità di produrre dati relativi alla combinazione di sostanze chimiche che plausibilmente siano presenti in vari scenari di esposizione reale e di sviluppare e implementare l'uso di modelli matematici che possano rappresentare un valido aiuto nella valutazione.

#### Alcuni aspetti critici nella valutazione del rischio associata a esposizione a PCB

Come descritto in precedenza, i PCB sono tra i composti presenti come contaminanti prioritari nell'area di Gela e, a causa della loro persistenza ambientale, rappresentano sicuramente una delle classi di composti sui quali porre l'attenzione per le opere di bonifica e per la valutazione dei rischi per la popolazione e per l'ambiente.

I PCB sono presenti nell'ambiente come miscele di congeneri la cui composizione può variare in modo significativo nel tempo. La variabilità della miscela tecnica al sito di rilascio rappresenta solo un fattore parzialmente responsabile della variazione; la maggior parte del fenomeno è infatti legata a modifiche nel tempo della ripartizione nei vari comparti ambientali, alle reazioni di (bio)trasformazione e alle cinetiche di (bio)-accumulo differenziale diverse da congenere a congenere, determinando nel tempo pattern e livelli di esposizione diversi, anche nello stesso sito. Ciò implica che una misura quantitativa dei livelli di esposizione, possibilmente legati alla dose interna

#### LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER ESPOSIZIONI MULTIPLE

attraverso studi di biomonitoraggio, sia un passaggio cruciale per affrontare una valutazione appropriata dei rischi.

La maggior parte dei dati è disponibile per i PCB coplanari, la cui presenza veniva tradizionalmente testata a causa della loro presunta maggiore tossicità (correlata al legame con il recettore Ah e alla somiglianza strutturale con le diossine). La consapevolezza dell'importanza di altri end-point tossicologici ha dato un nuovo impulso all'identificazione dello spettro completo del pattern di esposizione ai PCB, anche in conseguenza dei progressi nelle tecniche analitiche che permettono oggi di avere un quadro completo dei vari congeneri. Per quanto il carico corporeo (body burden) sia oggi considerato la misura più attendibile di esposizione ai PCB, è necessario comunque tenere presente che, come nei comparti ambientali, anche nei tessuti animali e umani i PCB sono presenti in miscele complesse la cui composizione quali/quantitativa è variabile nel tempo in relazione alla diversa tossicocinetica dei vari congeneri, responsabile dell'arricchimento percentuale di alcuni congeneri e della scomparsa di altri.

Nonostante la notevole quantità di dati tossicologici disponibili sui PCB, l'hazard relativo ai congeneri più frequentemente trovati nel plasma della popolazione generale è limitato. Infatti, spesso i dati si riferiscono a miscele tecniche (rendendo i dati dei singoli componenti indisponibili e non utili per miscele con composizione diversa) o sono limitati ai diossina-simili, dando enfasi solo agli effetti mediati dal legame con il recettore Ah. In molti casi si conosce il meccanismo molecolare del legame recettoriale ma non si dispone di NOAEL adeguati per gli effetti rilevanti, né il pattern di biotrasformazione nell'uomo, o l'attività biologica dei metaboliti dei PCB identificabili nei tessuti umani (generalmente prodotti di idrossilazione formati per attività mediata dal citocromo P450 o CYP), senza contare l'assenza di informazioni relative a eventuali interazioni tra congeneri diversi.

L'interferenza con il sistema enzimatico del metabolismo degli xenobiotici è stato studiato relativamente all'induzione dei CYP, e meno frequentemente rispetto alla glucuronil-trasferasi (UDPGT). Sulla base della capacità e della potenza nell'indurre i vari CYP è possibile dividere i PCB in varie categorie. I congeneri coplanari (#77, #126 e #169), i mono-orto e alcuni di-orto derivati (#105, #118, #138, #156) hanno un'affinità di legame elevata per il recettore Ah e sono potenti induttori del CYP1A1/2. I congeneri non coplanari (#52, #99, #153, #155, #184) inducono altri CYP come i CYP2B e 3A, mentre altri PCB non inducono affatto. 18,19

Poiché il CYP1A1 è molto conservato tra le specie, l'induzione di questa isoforma è stata utilizzata come un potente e utile biomarcatore per la contaminazione da PCB<sup>20</sup> ma, come abbiamo visto, solo di un numero limitato di congeneri.

Inoltre, partendo dal fatto che i PCB coplanari sono biotrasformati molto lentamente da CYP1A1/2, spesso si assume che il metabolismo dei PCB sia lento, ma oltre all'informazione che i non coplanari sono più facilmente idrossilati da altri CYP, uno studio sistematico del metabolismo umano dei PCB, mediato anche da altri enzimi, che permetta di trarre conclusioni basate su dati sperimentali solidi, non è a oggi disponibile.

Questo dovrebbe essere un punto molto importante sul quale raccogliere informazioni, dal momento che differenze nella competenza metabolica può risultare in pattern di bioaccumulo preferenziali e a diversa suscettibilità individuale agli effetti tossici indotti dai PCB e da altri contaminanti. Tali differenze possono essere dovute sia a fenomeni di induzione/inibizione determinate dalla esposizione agli stessi contaminanti, sia a differenze nel corredo genetico degli enzimi del metabolismo (polimorfismo genetico) coinvolti nella biotrasformazione dei PCB. Inoltre, l'idrossilazione mediata dai CYP almeno per alcuni congeneri (#52 e #153) procede attraverso la formazione di epossidi<sup>21</sup> in grado di legarsi covalentemente alle macromolecole cellulari, causando danni maggiori del composto parentale.

L'attività biologica di alcuni metaboliti dei PCB è anche supportata dalla dimostrazione che alcuni prodotti idrossilati (PCB-OH) sono xeno-estrogeni più potenti del composto parentale da cui derivano, altri hanno attività antiestrogenica, mentre in molti casi perdono totalmente l'attività biologica del PCB da cui derivano. <sup>22</sup> L'idrossilazione quindi in alcuni casi agisce come *pathway* detossificante, mentre in altri casi determina una bioattivazione, rendendo estremamente incerte, in assenza di informazioni congenere-specifiche, le valutazioni di rischio di miscele di PCB, come evidenziato anche nelle limitazioni precedentemente descritte relative all'applicazione del TEF.

# Il polimorfismo genetico e la suscettibilità individuale

Da quanto descritto è evidente che la conoscenza dei fattori che possono influenzare l'insorgenza di effetti tossici diventa un elemento cruciale per la conduzione di una accurata valutazione del rischio.

E' stato fin qui dimostrato che le differenze nella fase tossicocinetica, e in particolare nel metabolismo, sono di gran lunga la principale causa di interazioni tra sostanze chimiche in miscela o durante esposizioni combinate, e che la loro conoscenza è fondamentale per poter utilizzare modelli predittivi come i modelli PB-PK, che permettono di estrapolare dai dati dei singoli componenti di una miscela ciò che presumibilmente avviene quando siano contemporaneamente presenti.

Un aspetto non meno importante a dimostrazione dell'importanza dei dati tossicocinetici è che sono la causa principale anche della variabilità tra le specie (essenziale nel processo di estrapolazione di dati ottenuti su modelli animali all'uomo) e intraspecifica, per cui soggetti diversi hanno reazioni individuali a parità di esposizione, come esemplificato dalla possibilità di avere pattern di accumulo e biotrasformazione diversi in caso di esposizione a PCB.

Le differenze nei livelli e nell'attività degli enzimi che metabolizzano gli xenobiotici sono dovute a fattori sia genetici sia

socio/fisiologico/ambientali. I primi caratterizzano stabilmente ciascun individuo, facendo parte del suo patrimonio genetico, mentre i secondi possono modificarsi nel tempo e quindi influenzano solo temporaneamente i livelli di espressione dell'enzima.

#### Fattori genetici

I fattori genetici sono dovuti al polimorfismo degli enzimi del metabolismo, per il quale uno stesso gene può presentarsi in diverse forme alleliche che codificano per uno stesso enzima, con frequenza nella popolazione >1%. Le forme varianti di uno stesso gene, che determinano genotipi diversi, codificano proteine strutturalmente diverse; se la differenza strutturale si traduce in una diversa funzionalità si manifesteranno anche fenotipi diversi.

Le forme varianti di un enzima possono presentare livelli di attività enzimatica ridotta o aumentata rispetto alla forma wild type, in modo tale che all'interno di una popolazione possono essere identificati gruppi di individui con distinte caratteristiche metaboliche, dando luogo a una distribuzione bi- o pluri-modale (figura 1).

Si possono quindi distinguere metabolizzatori lenti (Poor Metabolizers, PM), con un'attività enzimatica ridotta o assente rispetto ai metabolizzatori veloci, che rappresentano la maggior parte della popolazione (Extensive Metabolizers, EM); la capacità metabolica particolarmente elevata dei metabolizzatori ultrarapidi (Ultrarapid Metabolizers, UM) è causata generalmente dalla duplicazione del gene in un numero n di copie.

Nell'uomo la distribuzione complessiva dei principali alleli relativi alle diverse forme enzimatiche differisce notevolmente tra gruppi etnici. Per esempio, gli alleli del CYP2D6 responsabili del fenotipo PM rappresentano il 7-8% della popolazione caucasica, ma soltanto lo 0,5-0,9% nelle popolazioni orientali; analogamente, circa il 60% dei caucasici è classificabile come acetilatore lento, rispetto alla attività della N-acetiltransferasi, mentre solo l'8% dei giapponesi presenta queste caratteristiche.

La variabilità della risposta a un agente chimico può quindi essere estremamente diversa tra gli individui a causa delle loro diverse caratteristiche tossicocinetiche.

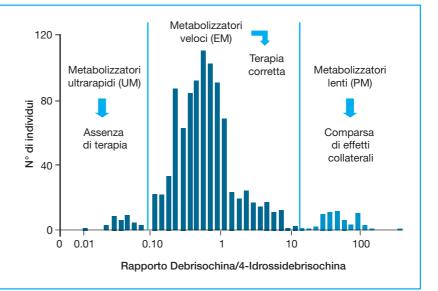
Molti dei polimorfismi metabolici conosciuti sono stati identificati a causa delle notevoli conseguenze cliniche nell'uso terapeutico dei farmaci che tali polimorfismi comportano. Supponendo che una molecola farmacologicamente attiva venga trasformata in un metabolita inattivo, si potranno verificare tre diverse situazioni nei tre fenotipi identificabili dal polimorfismo genetico dell'enzima (come esemplificato nelle figure 1 e 2) dal farmaco debrisochina, metabolizzata dal CYP2D6.

Nei soggetti wild type (o EM, portatori di due copie funzionanti dell'enzima) la concentrazione sanguigna del farmaco a seguito della somministrazione di una dose standard supererà la soglia di efficacia, attestandosi all'interno della finestra terapeutica e producendo l'effetto desiderato, per poi decrescere al di sotto della soglia di efficacia entro 24 ore a causa della formazione del metabolita farmacologicamente non attivo, quando si avrà una eventuale seconda somministrazione.

In risposta alla stessa dose terapeutica, i PM (che hanno un'attività ridotta e metabolizzano il farmaco molto lentamente), avranno concentrazioni ematiche superiori alla soglia di tossicità, con comparsa di effetti collaterali. In caso di una seconda somministrazione alle 24 ore gli effetti saranno ulteriormente aggravati, poiché la seconda dose si somma alla concentrazione del farmaco che è ancora elevata.

Figura 1. Rappresentazione schematica della distribuzione del rapporto tra il farmaco debrisochina e il suo metabolita 4-idrossidebrisochina nella popolazione, con identificazione di metabolizzatori lenti (PM) e ultrarapidi (UM) per i quali si hanno alterazioni nella risposta all'attività farmacologica.

Figure 1. Schematic distribution of the ratio between the parent drug debrisoquine and its metabolite 4-hydroxy-debrisoquine within a population: identification of poor metabolizers (PM) and ultrarapid metabolizers (UM) for which alterations in the therapeutic action of the drug are expected.



#### VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER ESPOSIZIONI MULTIPLE

Al contrario, gli UM (che producono il metabolita molto efficientemente) avranno concentrazioni circolanti di farmaco al di sotto della soglia di efficacia, con conseguente assenza di terapia.

Analogamente alla risposta ai farmaci, è facile prevedere che anche l'insorgenza degli effetti tossici sia variabile nella popolazione in dipendenza dal polimorfismo degli enzimi del metabolismo, per cui è possibile identificare gruppi di individui a maggior rischio di contrarre una patologia a eziologia ambientale.

Come precedentemente riportato, questo può influenzare significativamente anche il pattern di bioaccumulo di sostanze diversamente persistenti nell'organismo a causa di pathway metabolici diversi, come nell'esempio dei PCB.

#### Fattori socio-ambientali e stili di vita

Oltre ai fattori genetici, le capacità metaboliche possono essere influenzate non stabilmente da fattori socio-ambientali e dagli stili di vita, che possono contribuire significativamente alla variabilità individuale nella capacità metabolica.

Tra questi sono particolarmente rilevanti le esposizioni a inquinanti ambientali, quelle legate allo stile di vita (alimentazione, uso di farmaci, uso di prodotti voluttuari) e le esposizioni professionali a sostanze chimiche che possono alterare la regolazione dell'espressione genica attraverso fenomeni di induzione e/o inibizione enzimatica.

In molti casi infatti gli xenobiotici sono in grado di indurre gli stessi enzimi responsabili della loro biotrasformazione, come nel caso di PCB o diossine, induttori di vari CYP, o dell'alcol, induttore del CYP2E1, l'enzima responsabile della sua trasformazione soprattutto a concentrazioni circolanti elevate, in grado di saturare l'enzima alcol-deidrogenasi. E' proprio il fenomeno di induzione del CYP2E1, che aumenta progressivamente la capacità metabolica, a determinare il fenomeno dell'assuefazione, per cui sono necessarie dosi progressivamente maggiori per raggiungere lo stato di ebbrezza.

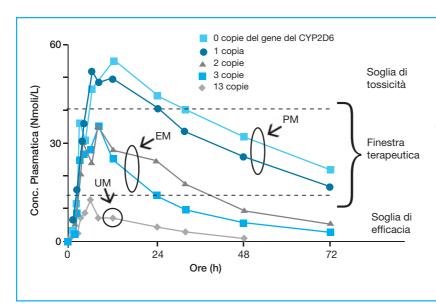
Altri fattori che possono influenzare la capacità metabolica di un individuo sono la presenza di patologie che alterano parametri tossicocinetici (es: disfunzioni epatiche e renali) e, infine, particolari condizioni fisiologiche che caratterizzano l'individuo stabilmente (es: sesso) o temporaneamente (età, stato di gravidanza).

L'identificazione di gruppi nella popolazione soggetti a maggior rischio di contrarre una patologia a eziologia ambientale è subordinata alla conoscenza di un opportuno biomarcatore di suscettibilità metabolica individuale, costituito generalmente dall'enzima che catalizza i passaggi più rilevanti nella biotrasformazione dello xenobiotico responsabile dell'effetto tossico nella specie umana. Il biomarcatore può essere identificato attraverso un approccio sperimentale integrato che utilizzi test in vitro con enzimi umani. In questo modo è possibile determinare e caratterizzare i parametri cinetici della reazione di biotrasformazione.

Il passo successivo consiste nella genotipizzazione (e/o fenotipizzazione) di gruppi di popolazione esposti e soggetti alla patologia (casi) e individui sani (controlli) in un tipico disegno di epidemiologia molecolare, per stabilire o meno una correlazione tra la presenza di una determinata variante allelica e l'insorgenza della patologia.

#### Conclusioni

Tenendo conto di quanto esposto, appare chiaro che l'identificazione e la valutazione del rischio sanitario legato all'esposizione ambientale della popolazione nell'area di Gela sia-



igura 2. Esempio delle conseguenze del polimorfismo degli enzimi del metabolismo (CYP2D6) sulla concentrazione plasmatica del farmaco debrisochina

Figure 2. An example of the consequences of drug metabolism enzyme polymorphism (CYP2D6) on the plasmatic concentration of the drug de-

no particolarmente complesse, vista la quantità di sostanze chimiche diverse presenti e, in molti casi, la limitatezza delle informazioni utili disponibili.

Abbiamo visto infatti come la sola dose ambientale spesso non sia rappresentativa della dose interna per definire le condizioni di esposizione reale, complicando così anche l'interpretazione di eventuali dati epidemiologici; come siano affetti da incertezze e/o inadeguatezza i vari approcci per la stima del rischio derivante da esposizioni combinate; come anche per composti molto studiati manchino dati utili da poter utilizzare con eventuali modelli matematici per formulare stime predittive delle condizioni reali.

Tuttavia, partendo dalle raccomandazioni fatte dalla ATSDR, l'agenzia che maggiormente si è occupata della valutazione di rischio dei siti contaminati, vale a dire:

- armonizzare i piani di ricerca per colmare i data gap nell'identificazione:
  - dei livelli espositivi,
- dei meccanismi di tossicità,
- delle relazioni dose-risposta a concentrazioni reali di esposizione (presumibilmente basse e vicine al NOAEL),
- di popolazioni suscettibili;
- studiare le interazioni gene-ambiente;
- sviluppare tecnologie *high-throughput* attraverso l'introduzione progressiva di modellistica, robotica, «*omics*»;
- promuovere collaborazioni interdisciplinari.

risulta evidente che l'azione del gruppo interdisciplinare si sta muovendo nella direzione giusta allo scopo di dare un indirizzo strategico alla raccolta e all'interpretazione dei dati disponibili, alla produzione di nuovi dati, ove necessario, per dare risposte alla popolazione e identificare misure correttive da proporre ai legislatori per la protezione della salute e la prevenzione rispetto ad altri possibili rischi futuri.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- Cassee F, Groten J, van Bladeren J, Feron V. Toxicological evaluation and risk assessment of chemical mixtures Crit Rev Toxicol 1998; 28: 73-101.
- Cavieres MF, Jaeger J, Porter W. Developmental toxicity of a commercial herbicide mixture in mice: I. Effects on embryo implantation and litter size. Environ Health Perspect 2002; 110: 1081-85.
- Welshons W, Thayer KA, Judy BM, Taylor JA, Curran EM, vom Saal FS. Large effects from small exposures. I. Mechanisms for endocrine-disrup-

- ting chemicals with estrogenic activity. Environ Health Perspect. 2003, 111: 994-1006
- US EPA. Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures 1986. EPA 630/R-98/002.
- US EPA, Office of Pesticide Programs (2001). Preliminary cumulative risk assessment of organophosphorous pesticide.
- 6. FQPA (1996). Food Quality Protection Act, Public Law n. 104-170.
- Karanth S, Olivier Jr K, Liu J, Pope C. In vivo interaction between chlorpyrifos and parathion in adult rats: sequence of administration can markedly influence toxic. *Toxicol. Appl Pharmacol* 2001; 177: 247-55.
- Karanth S, Liu J, Olivier Jr K, and Pope C. Interactive toxicity of the organophosphorus insecticide chlorpyrifos and methyl chlorpyrifos in adult rats. *Toxicol Appl Pharmacol* 2004; 196: 183-90.
- Moser VC, Casey M, Hamm A, Carter WH Jr, Simmons, JE, Gennings C. Neurotoxicological and statistical analyses of a mixture of five organophosphorus pesticides using a ray design. *Toxicol Sci* 2005; 86(1): 101-15.
- Moser VC, Simmons JE, Gennings C. Neurotoxicological interaction of five-pesticide mixture in preweanling rats. *Toxicol Sci* 2006; 92(1): 235-45.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld B et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, and PCDFs for humans and wildlife. Environ Health Perspect 1998; 106: 775-92.
- Seed J, Brown RP, Olin SS, Foran JA. Chemical Mixtures: current risk assessment methodologies and future directions Reg. *Toxicol Pharmacol* 1995; 22: 76-94.
- US EPA, Risk Assessment Forum (2000). Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. EPA 630/R-00/002.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). Guidance Manual for the assessment of joint toxic action of chemical mixture. http://www.atsdr.cdc.gov
- De Rosa CT, El-Masri HA, Pohl H, Cibulas W, Mumtaz MM. Implications of chemical mixtures in public health practice. J Toxicol Environ Health B Crit Rev 2004; 7: 339-50.
- Haddad S, Charest-Tardif G, Krishnan K. Validation of a physiological modelling framework for simulating toxicokinetics of chemicals in mixtures. *Toxicol. Appl Pharmacol* 2000; 161: 249-57.
- Commissione europea, Comitato scientifico sui rischi per la salute e l'ambiente (SCHER). Opinion on risk assessment on indoor air quality. http://ec.europa.eu/health/ph\_risk/committees/04\_scher/docs/scher\_o\_055.pdf
- Lambert GH, Needham LL, Turner W, Lai TJ, Patterson DG Jr, Guo YL. Induced CYP1A2 activity as a phenotypic biomarker in humans highly exposed to certain PCBs/PCDFs. Environ Sci Technol 2006; 40: 6176-80.
- Kania-Korwel I, Xie W, Hornbuckle KC, Robertson LW, Lehmler HJ. Enantiomeric enrichment of 2,2',3,3',6,6'-hexachlorobiphenyl (PCB 136) in mice after induction of CYP enzymes. Arch Environ Contam Toxicol 2008; 55: 510-17.
- Smith PN, Bandiera SM, Skipper SL, Johnson KA, McMurry ST. Environmental polychlorinated biphenyl exposure and cytochromes P450 in raccoons (Procyon lotor). Environ Toxicol Chem 2003; 22: 417-23.
- Schnellmann RG, Putnam CW, Sipes IG. Metabolism of 2,2',3,3',6,6'-hexachlorobiphenyl and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl by human hepatic microsomes. *Biochem Pharmacol* 1983; 32: 3233-39.
- Connor K, Ramamoorthy K, Moore M et al. Hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) as estrogens and antiestrogens: structure-activity relationships. *Toxicol Appl Pharmacol* 1997; 145(1): 111-23.



# **SEZIONE 4**

# Risultati utili alla definizione dello stato di salute nell'area di Gela

Results relevant to the definition of health status in the Gela area



# Studio della componente occupazionale e residenziale del rischio nella coorte dei lavoratori del Petrolchimico di Gela

# Study of occupational and residential risks in workers of the Gela petrochemical plant

#### Roberto Pasetto, 1 Roberta Pirastu, 2 Amerigo Zona, 1 Pietro Comba 1

- <sup>1</sup> Dipartimento di ambiente e connessa prevenzione primaria, Istituto superiore di sanità, Roma
- <sup>2</sup> La Sapienza Università di Roma, Dipartimento di biologia animale e dell'uomo Corrispondenza: Roberto Pasetto, e-mail: roberto.pasetto@iss.it

#### Introduzione

L'obiettivo iniziale dello studio della coorte dei lavoratori del Petrolchimico di Gela è stato verificare gli eventuali rischi conseguenti alle esposizioni presenti nel contesto lavorativo. La stessa base dello studio è stata utilizzata per valutare il rischio associato alla residenza a Gela.

I dettagli del ciclo di studi sono riportati in diverse pubblicazioni alle quali si rimanda per gli approfondimenti. 1-5 Nel presente contributo si riportano le caratteristiche principali della metodologia e i risultati ottenuti, che verranno discussi nel quadro della caratterizzazione epidemiologica dell'area di Gela.

La coorte arruolata è costituita dai lavoratori assunti al Petrolchimico a partire dalla sua apertura, nell'anno 1960, fino al 31 gennaio 2002. E' stata studiata la mortalità identificando i decessi negli anni dal 1960 al 2002. Inoltre, sono state sviluppate le procedure per lo studio dei ricoveri ospedalieri nel periodo dal 2001 al 2006 per i soli lavoratori nati in Sicilia.

#### Caratteristiche della coorte

La coorte arruolata è costituita dai lavoratori dipendenti delle società che hanno lavorato all'interno del petrolchimico, escludendo le ditte che hanno svolto attività in regime di appalto. La storia lavorativa è stata ricostruita a partire da 20 libri matricola. La coorte iniziale è risultata di 7.147 soggetti (6.961 uomini e 186 donne). Per lo studio della mortalità la coorte è stata ristretta agli uomini assunti fino al 31.12.1993 sulla base del criterio di una durata minima di follow-up di 10 anni.<sup>6</sup> La coorte in studio è risultata composta da 6.458 uomini. Non è stato possibile ricostruire la durata lavorativa.

Per lo studio della morbosità sono stati considerati solo gli uomini, nati in Sicilia, assunti tra il 01.01.1960 e il 21.12.2000, risultati vivi all'accertamento dello stato in vita, non persi al follow-up. Utilizzando questi criteri, la coorte che verrà analizzata è costituita da 5.219 soggetti. Saranno analizzati i ricoveri avvenuti nel periodo 2001-2006, anni per i quali la Regione Siciliana ha la disponibilità delle schede di dimissione ospedaliera (SDO).

I lavoratori del Petrolchimico hanno rappresentato una popolazione eterogenea soprattutto negli anni a ridosso dell'apertura. Un esempio è fornito dai dati anagrafici, che indicano indirettamente un fenomeno diffuso di immigrazione lavorativa. Come indicato in alcune fonti documentali<sup>7,8</sup> e confermato in uno studio sociologico qualitativo,<sup>5,9</sup> la mano d'opera assunta nei primi anni era in parte costituita da operai specializzati provenienti dal Nord Italia. Inoltre, una buona quota di operai, soprattutto fino agli anni Novanta, proveniva da comuni diversi da Gela, dove si recava ogni giorno.

Nella tabella 1 è descritta la provenienza dei lavoratori (definita indirettamente sulla base del luogo di nascita) in funzione del periodo di assunzione. La proporzione di lavoratori provenienti da comuni non siciliani assunti nei primi due anni dall'avvio delle attività del Petrolchimico è del 19%. Nel totale della coorte il 26% dei lavoratori risulta nato a Gela, l'11,5% in comuni fuori Sicilia, il 61% in altri comuni siciliani (per circa l'1,5% dei lavoratori non era disponibile l'informazione sul luogo di nascita).

#### Valutazione del rischio occupazionale tramite confronto esterno

Il rischio occupazionale è stato studiato selezionando le cause tumorali di maggior interesse a priori in base alle evidenze del-

Luogo di nascita	n. (%) per periodo di assunzione							
	1960-1961	1962-1970	1970-1993	totale				
Gela	59 (21)	627 (18)	1.000 (37)	1.686 (26)				
altri comuni siciliani	151 (56)	2.267 (66)	1.527 (56)	3.945 (61)				
comuni fuori Sicilia	51 (19)	497 (14)	184 (7)	732 (11,5)				
dato mancante	11 (4)	58 (2)	26 (1)	95 (1,5)				
totale [%]a	272 [4]	3.449 [53,5]	2.737 [42,5]	6.458				
<sup>a</sup> percentuale di	<sup>a</sup> percentuale di riga							

Tabella 1. Numero e proporzione degli uomini assunti nel periodo 1960-1993

Table 1. Number and proportion of men hired in the period 1960-1993 by birthplace.



la letteratura peer-reviewed, soprattutto epidemiologica.<sup>3</sup> Le sedi selezionate sono le seguenti:

- primitivo del fegato;
- polmone;
- pleura;
- cute;
- vescica;
- rene e altri organi urinari non specificati;
- encefalo;
- sistema linfoematopoietico.

L'analisi della mortalità è stata eseguita tramite un confronto esterno calcolando per l'intera coorte i rapporti standardizzati di mortalità (RSM) avendo come riferimento i tassi di mortalità della Regione Sicilia. La precisione delle stime puntuali degli RSM è valutata tramite il calcolo del loro intervallo di confidenza (IC) al 90%. I decessi con causa di morte mancante sono stati attribuiti alle diverse cause selezionate in proporzione ai decessi osservati in ogni singola categoria rispetto al totale.<sup>6</sup>

#### Risultati

I risultati dell'analisi di RSM sono mostrati in tabella 2. Gli RSM sono in eccesso rispetto all'atteso per le sole cause del tumore primitivo del fegato, della pleura, del rene e altri non specificati organi urinari, ma le stime puntuali risultano poco precise e il limite inferiore degli IC non supera mai l'unità. RSM inferiori all'unità con limite superiore dei limiti di confidenza al di sotto dell'unità si evidenziano per la mortalità per tutte le cause, tutti i tumori maligni e i tumori del sistema linfoematopoietico.

## Componente occupazionale e residenziale del rischio cancerogeno: analisi per qualifica e verosimiglianza di residenza a Gela

L'analisi di mortalità interna alla coorte è stata eseguita per le cause tumorali di interesse *a priori* sul versante occupazionale e residenziale: i tumori del sistema linfoematopoietico e i tumori polmonari. <sup>10</sup>

Per tali analisi sono stati esclusi dalla coorte i lavoratori provenienti da regioni diverse dalla Sicilia poiché, da evidenze di studi qualitativi, risultavano avere caratteristiche peculiari rispetto ai lavoratori siciliani per comportamenti e abitudini personali e per compiti nell'ambito delle attività lavorative; 5,7,9 si trattava generalmente di lavoratori qualificati che avevano lavorato al Petrolchimico di Gela per brevi periodi, formando le maestranze locali, spostandosi poi in altre sedi sul territorio nazionale per lavorare presso altri impianti petrolchimici.

La coorte studiata con l'analisi interna è risultata composta da 5.621 lavoratori nati in Sicilia, di cui erano disponibili informazioni sul luogo di nascita e sulla qualifica.

Per quanto riguarda la componente occupazionale, è stato possibile distinguere i lavoratori in base alla sola qualifica nell'ambito della loro storia occupazionale all'interno del Petrol-

Cause di morte (IX ICD)	oss	ATT	RSMa	IC 90%
tutte le cause (001-999)	662	947,49	0,70	0,66-0,74
tumori maligni (140-208)	210	297,41	0,76	0,68-0,85
fegato primitivo (155.0)	14	11,23	1,34	0,82-2,06
polmone (162)	66	97,0	0,73	0,59-0,88
pleura (163)	4	2,31	1,86	0,59-3,96
cute (173)	1	1,05	1,03	0,05-4,52
vescica (188)	6	11,0	0,59	0,24-1,08
rene (189)	7	5,62	1,34	0,58-2,34
encefalo (191)	8	11,31	0,76	0,35-1,28
linfoema- topoietico (200-8)	17	27,26	0,67	0,43-0,98

<sup>a</sup>RSM calcolato attribuendo proporzionalmente i 50 decessi con causa mancante alle diverse categorie di decesso in proporzione ai decessi osservati rispetto al totale.

Tabella 2. Mortalità per le cause tumorali di interesse a priori. Popolazione di riferimento: Regione Sicilia. Coorte uomini assunti 1960-1993.

Table 2. Cancer mortality, causes of a priori interest. Cohort of men hired in the period 1960-1993.

chimico desunta dai libri matricola. In base alle informazioni sulla qualifica, i lavoratori sono stati classificati in tre categorie per aver avuto:

- la sola qualifica di impiegato;
- sia la qualifica di operaio sia quella di impiegato;
- ■la sola qualifica di impiegato.

Per questa sottocoorte di lavoratori nati in Sicilia non è stato possibile definire specifiche esposizioni residenziali, così come non è stato possibile valutare la durata di residenza a Gela. I lavoratori sono stati classificati in base alle informazioni sul luogo di nascita e applicando un modello di pendolarismo verso Gela sviluppato *ad hoc.* <sup>4</sup> La classificazione si è basata sulle seguenti assunzioni:

- i lavoratori nati a Gela verosimilmente sono stati residenti a Gela durante il periodo lavorativo;
- i lavoratori nati in altri comuni siciliani possono essere stati residenti a Gela ovvero pendolari su Gela durante il periodo lavorativo.

#### RISCHIO OCCUPAZIONALE E RESIDENZIALE NEI LAVORATORI DEL PETROLCHIMICO

Cause	ICD IX		qualifica o impiegati)	RR <sup>b</sup> per residenza (riferimento «possibili pendolari»)			
		impiegati e operai <sup>c</sup> (IC 90%)	operai (IC 90%)	> 116 Km da Gela (IC 90%)	Gela (IC 90%)		
tutte le cause	001-999	0,79 (0,64-0,98)	0,99 (0,85-1,15)	0,98 (0,80-1,21)	0,89 (0,76-1,05)		
tumori maligni	140-208	0,89 (0,62-1,28)	0,90 (0,68-1,19)	1,19 (0,84-1,70)	1,15 (0,87-1,53)		
trachea, bronchi e polmone	162	0,50 (0,23-1,09)	0,96 (0,59-1,56)	1,68 (0,90-3,13)	1,69 (1,03-2,79)		
sistema linfo- ematopoietico	200-208	2,08 (0,59-7,33)	1,63 (0,53-4,96)	4,06 (1,56-10,53)	1,01 (0,32-3,25)		

Tabella 3. Rate ratio di mortalità per qualifica e verosimiglianza di resi denza a Gela. Coorte degli uomini nati in Sicilia assunti nel periodo 1960-1993.

Table 3. Mortality Rate Ratio by work qualification and likelihood of residence in Gela. Cohort of men, born in Sicily, hired in the period 1960-1993.

- <sup>a</sup> RR aggiustato per età, periodo di calendario e residenza <sup>b</sup> RR aggiustato per età, periodo di calendario e qualifica
- c a tale categoria appartengono i lavoratori che risultano aver avuto sia la qualifica di operaio sia quella di impiegato

Queste assunzioni sono state integrate dall'identificazione di un cut-off per la *verosimiglianza* del pendolarismo su Gela. E' stato definito un modello degli spostamenti sistematici su Gela sulla base di informazioni censuarie, che ha identificato la distanza di 116 km da Gela come il limite al di là del quale risultano inverosimili spostamenti quotidiani per lavoro. Sulla base di tali informazioni sono state definite le seguenti categorie:

- «possibili pendolari»: lavoratori nati in comuni distanti da Gela meno di 116 km;
- «possibili trasferiti»: lavoratori nati in comuni distanti da Gela più di 116 km;
- «probabili residenti»: lavoratori nati a Gela.

#### Risultati

La tabella 3 illustra i risultati dell'analisi interna alla coorte, espressi intermini di Rapporto tra tassi (RR) di mortalità. La mortalità è simile nelle categorie a confronto per tutte le cause e tutti i tumori. Si registra un eccesso per il tumore al polmone nelle categorie di residenza «possibili trasferiti» (RR 1,68) e «probabili residenti» (RR 1,69) rispetto al riferimento («possibili pendolari»); le stime puntuali di RR risultano abbastanza precise e il limite inferiore degli IC risulta superiore all'unità nella categoria dei «probabili residenti».

Per i tumori del sistema linfoematopoietico si registrano eccessi sia nei confronti per qualifica sia in quelli per verosimiglianza di residenza a Gela. Gli RR sono in eccesso nelle categorie di coloro che hanno avuto la qualifica sia di operaio sia di impiegato (RR 2,08) sia quella di solo operaio (RR 1,63) rispetto al riferimento degli impiegati, ma le stime puntuali sono imprecise. Nei confronti per verosimiglianza di residenza a Gela emerge un eccesso nella categoria dei «possibili trasferiti» (RR 4,06): anche in questo caso la stima è imprecisa, anche se il limite inferiore dell'IC è superiore all'unità.

## Prospettive dello studio

L'analisi della morbosità fornirà elementi di valutazione per patologie caratterizzate da bassa letalità e/o da cronicità. Il tempo necessario per la comparsa e la diagnosi di una patologia derivante da un'esposizione a fattori di rischio (latenza) non è sempre noto, e può essere molto lungo. Per questo motivo aggiornamenti periodici dei dati sulla mortalità e sulla morbosità, anche in considerazione della giovane età della coorte, possono essere uno strumento utile per avere un quadro più ampio e completo degli effetti sulla salute delle esposizioni professionali e ambientali che i lavoratori studiati hanno sperimentato.

#### **Discussione**

Per quanto riguarda i risultati ottenuti in termini di RSM (con confronto esterno) va sottolineato quanto segue.

L'osservazione, nella coorte dei dipendenti del Petrolchimico di Gela assunti dal 1960 al 1993, di una diminuita mortalità per tutte le cause, a cui contribuisce il deficit per le malattie dell'apparato circolatorio, respiratorio e digerente<sup>2</sup> rientra molto probabilmente nel fenomeno comunemente definito «effetto lavoratore sano» (ELS), che può essere spiegato con processi selettivi e autoselettivi all'accesso al lavoro, e con una permanenza al lavoro con modalità che selezionano i soggetti con un migliore stato di salute.6

I risultati dell'indagine mostrano una mortalità inferiore all'attesa anche per le cause neoplastiche, in riferimento alle quali la valutazione dell'ELS è più articolata. 11-17 Nel complesso, l'ELS riferito alle neoplasie può essere considerato di varia entità in relazione alle specifiche patologie considerate e alle caratteristiche proprie della popolazione lavorativa, che sono tuttavia difficilmente deducibili dai dati generalmente disponibili e raccolti per le coorti professionali.

Nel contesto specifico di Gela l'interpretazione dell'ELS è resa complessa anche per il fatto che il personale assunto all'apertura dello stabilimento e nel periodo immediatamente successivo era in parte costituito da manodopera specializzata proveniente da regioni diverse dalla Sicilia, in particolare dal Nord Italia. A tale riguardo va sottolineato come i risultati ottenuti utilizzando i tassi di riferimento della popolazione nazionale non abbiano mostrato differenze sostanziali.

La diminuita mortalità per tutte le cause è in accordo con i risultati della più recente metanalisi relativa agli addetti dell'industria chimica negli Stati Uniti e in Europa<sup>18</sup> e, per le cause

neoplastiche, con i risultati della rassegna epidemiologica degli studi condotti nell'industria petrolifera di Stati Uniti, Gran Bretagna, Canada, Australia, Finlandia, Svezia e Italia. 19 Ciò è legato anche ai limiti intrinseci allo studio del rischio cancerogeno nell'industria petrolifera, che non costituisce un rischio unico ma un insieme composito di esposizioni a idrocarburi del petrolio che variano come composizione in miscela, per intensità e durata.<sup>20</sup>

La presenza di circa l'8% di cause di morte mal definite<sup>2</sup> potrebbe contribuire alla sottostima degli SMR, in modo particolare per le cause di decesso rare, come quelle identificate come più consistenti a priori (tumore della cute e del sistema linfoematopoietico). Inoltre, va sottolineato che i tumori della cute risultano avere una bassa letalità<sup>21</sup> e, quindi, lo studio della mortalità non è il modo più efficiente per identificare eventuali aumenti di rischio.

Alla luce dei limiti dello studio risulta difficile commentare i risultati relativi alle singole sedi. Inoltre, mancando informazioni specifiche sulle esposizioni in ambito lavorativo, difficilmente lo studio epidemiologico della coorte potrà fornire ulteriori contributi all'analisi del rischio lavorativo. Tuttavia, approfondimenti effettuati con la metodologia della ricerca qualitativa hanno permesso di identificare un possibile rischio in un sottogruppo di lavoratori.

La tecnica utilizzata è stata quella del *focus group* effettuato con un gruppo di operai. Durante l'attività, guidata da un sociologo con la supervisione di un epidemiologo e di un medico legale, è stato possibile evidenziare alcuni rischi professionali nel reparto cloro-soda operativo all'interno del petrolchimico nel periodo 1970-1994.<sup>5</sup>

Per quanto riguarda le analisi interne alla coorte, va osservato quanto segue.

Le analisi per tumore al polmone non sono controllate per il fumo a causa della mancanza di informazioni riguardo le abitudini al fumo. Tuttavia, almeno nelle analisi per verosimiglianza di residenza a Gela, il controllo per qualifica potrebbe indirettamente consentire l'aggiustamento per abitudini al fumo o altre dimensioni dello stato socioeconomico. Infatti, di solito gli operai appartengono a un livello socioeconomico inferiore e fumano con maggiore frequenza rispetto agli impiegati,<sup>22</sup> cosicché il controllo per la qualifica può almeno parzialmente consentire l'aggiustamento per il fumo di sigaretta.

La mancanza di informazioni sulla durata del lavoro e quella della residenza rappresentano un altro importante limite nell'interpretazione dei risultati. Tuttavia, al di là di tali limiti, i risultati ottenuti sono suggestivi di un possibile rischio di tumore al polmone nei residenti a Gela. Tali risultati sono anche coerenti con le osservazioni nelle analisi ecologiche del rischio nella popolazione residente a Gela che, per gli ultimi anni, indicano un rischio in eccesso non solo negli uomini, ma anche nelle donne, suggerendo così indirettamente un effetto da esposizioni ambientali. 23,24

#### Considerazioni conclusive

I risultati ottenuti vanno visti nell'ambito della caratterizzazione epidemiologica<sup>25</sup> del sito inquinato di Gela rispetto agli obiettivi di:

- valutazione di impatto sanitario (VIS) retrospettiva;
- contributo alla definizione delle priorità per le bonifiche;
- definizione di programmi di sorveglianza epidemiologica. Per quanto riguarda la VIS retrospettiva, i dati del ciclo di studi della coorte del petrolchimico suggeriscono che gli eccessi di tumore al polmone tra le generazioni più giovani osservati nella popolazione residente nel comune di Gela<sup>26</sup> potrebbero essere associati a esposizioni più di tipo ambientale che professionale. Vanno in tal senso anche le osservazioni tra i residenti di eccessi per le malattie respiratorie acute e croniche, compresa l'asma infantile. 23,24

I risultati fin qui ottenuti suggeriscono l'opportunità di approfondimenti sull'inquinamento dell'aria da emissioni industriali e sul relativo impatto sanitario. Tale priorità risulta anche dalla considerazione che, nell'attuale inquadramento normativo, le bonifiche si basano sui dati dell'inquinamento del suolo e della falda,<sup>27</sup> e non su quelli dell'aria. In casi come quello di Gela, il medesimo impianto industriale determina anche emissioni in aria (per esempio quelle derivanti dal pet coke, residuo dei processi produttivi utilizzato come combustibile per la produzione di energia elettrica), rispetto alle quali i limiti di legge e quindi, auspicabilmente, quelli di controllo, sembrano associati alla tipologia produttiva, piuttosto che alle possibili conseguenze di ordine sanitario (si vedano per esempio le differenze nei limiti legge per le emissioni tra gli inceneritori e le raffinerie - DLgs 133/05 e DLgs 152/06 parte quinta e relativi allegati). <sup>28,29</sup>

In definitiva, il ciclo di studi sin qui svolto sulla coorte del Petrolchimico di Gela ha dimostrato un incremento del rischio di morte per malattie neoplastiche, e in particolare per tumore polmonare, fra i lavoratori nati a Gela rispetto ai «possibili pendolari» (secondo la definizione operativa adottata nel presente contributo). Questo risultato suggerisce un ruolo eziologico dell'inquinamento atmosferico a Gela per il cancro del polmone.

Dallo studio emerge anche la segnalazione di un significativo incremento della mortalità per tumori maligni del sistema linfoematopoietico fra i lavoratori del Petrolchimico nati a oltre 116 km da Gela e per i quali si ritiene probabile il trasferimento nel territorio comunale di Gela; non ci sono per ora elementi per interpretare questo dato.

Se il dato specifico relativo al tumore polmonare fra i nati a Gela, che appare corroborato dal corrispondente dato sui «possibili trasferiti», non può che contribuire all'istanza di pervenire a un'adeguata conoscenza dell'inquinamento atmosferico a Gela precedentemente richiamata, le altre osservazioni emerse dallo studio richiedono, per essere valutate, il proseguimento del percorso della caratterizzazione epidemiologica. Più in generale, si ritiene utile una lettura integrata dell'insie-

#### RISCHIO OCCUPAZIONALE E RESIDENZIALE NEI LAVORATORI DEL PETROLCHIMICO

me dei risultati ottenuti anche con metodologie di studio diverse, per giungere alla comprensione dei determinanti ambientali del carico di malattia osservato nella popolazione gelese, al fine di mettere in opera appropriati interventi preventivi e cautelativi.

Conflitti di interesse: gli autori Pietro Comba e Roberta Pirastu hanno svolto lo studio sulla coorte del petrolchimico in qualità di CTU su incarico della Procura della Repubblica di Gela

#### **Bibliografia**

- 1. Pasetto R. Studio della mortalità dei lavoratori del petrolchimico di Gela: uno studio di coorte occupazionale in un sito inquinato. Tesi di master in Epidemiologia. Torino, 2007. http://www.iss.it/binary/epam/cont/Pasetto\_TESI%20MASTER%20\_short.1170764750.pdf
- Pasetto R, Biggeri A, Comba P, Pirastu R. Mortalità nella coorte dei lavoratori del petrolchimico di Gela 1960-2002. Epidemiol Prev 2007; 31(1): 39-45.
- Pasetto R, Comba P, Pirastu R. Lung cancer mortality in a cohort of workers in a petrochemical plant: occupational or residential risk? Int J Occup Environ Health 2008; 14(2): 124-28.
- Signorino G, Pasetto R, Mucciardi M, Gatto E, La Rocca M, Mudu P. Commuting and health: the definition of "risk areas", mobility patterns of population and epidemiological cohort studies – the case of Gela. Proceedings European Regional Science Association Conference. Culture, Cohesion and Competitiveness: Regional Perspectives. Liverpool 23-31.08.2008.
- Pasetto R, Saitta P, Bracci C. Sviluppo di un'indagine epidemiologica in un sito inquinato: il contributo imprevisto della sociologia e della medicina legale. Epidemiol Prev 2008; 32(6): 325-28.
- Checkoway H, Pearce N, Kriebel D. Research Methods in Occupational Epidemiology. 2nd edition. Oxford, Oxford University Press, 2004.
- Hytten E, Marchioni M. Industrializzazione senza sviluppo. Gela: una storia meridionale. Milano, Franco Angeli, 1970.
- Vasta C. Gela ... e poi venne il petrolchimico. Caltanissetta, Tipografia Lussografica, 1998.
- Saitta P. Capitale, rischio e sviluppo a Gela: uno studio qualitativo sull'industria petrolchimica e il suo impatto sulla società locale. Rapporto di ricerca, Roma, OMS-Ufficio regionale europeo, 2008.
- 10. Pirastu R, Marinaccio A, Pasetto R. Residenza in prossimità di industrie petrolchimiche: componente ambientale e occupazionale del rischio cancerogeno. In Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (eds). Impatto sulla salute dei siti inquinati: metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50. Roma, Istituto superiore di sanità, 2007.
- 11. Sterling T, Weinkman J. Extent, persistence, and constancy of the healthy person effect by all and selected causes of death. J Occup Med 1986; 28:
- 12. Monson RR. Observations on the healthy worker effect. J Occup Med 1986; 28: 425-33.
- 13. Carpenter LM. Some observations on the healthy worker effect. Br J Ind Med 1987; 44: 289-91
- 14. Axelson O. Views on the healthy worker effect and related phenomena.

- In: Report to the Workers' Compensation Board on the Healthy Worker Effect. Industrial Disease Standards Panel. IDSP Report n. 3. Toronto, Ontario, 1988
- 15. Howe GR, Chiarelli AM, Lindsay JP. Components and modifiers of the healthy worker effect: evidence from three occupational cohorts and implications for industrial compensation. Am J Epidemiol 1988;
- 16. Choi BCK. Definition, sources, magnitude, effect modifiers, and strategies of reduction of the Healthy worker effect. J Occup Med 1992; 34:
- 17. Simonato L. Occupational factors. In Higginson J, Muir CS, Muñoz N. Human Cancer. Epidemiology and environmental causes. Cambridge, Cambridge University Press, 2004.
- 18. Greenberg RS, Mandel JS, Pastides H, Britton NL, Rudenko L, Starr TB. A Meta-Analysis of Cohort Studies Describing Mortality and Cancer Incidence among Chemical Workers in the United States and Western Europe. Epidemiology 2001; 12: 727-40.
- 19. Wong O, Raabe GK. A critical review of cancer epidemiology in the petroleum industry, with a meta-analysis of a combined database of more than 350,000 workers. Regul Toxicol and Pharmacol 2000; 32: 78-98.
- 20. Kriebel D, Wegman DH, Moure-Eraso R, Punnett L. Limitations of meta-analysis: cancer in the petroleum industry. Am J Ind Med 1990; 17:
- 21. AIRT Working Group. Tumori della cute non melomatosi. Epidemiol Prev 2006; 30(1 suppl 2): 54-55.
- Stellman SD, Resnicow K. Tobacco smoking, cancer and social class. In Kogevinas M, Pearce N, Susser M, Boffetta P (eds). Social inequalities and cancer. IARC Scientific Publications n. 138, 1997: 229-50.
- 23. Fano V, Cernigliaro A, Scondotto S et al. Stato di salute della popolazione residente nelle aree ad elevato rischio ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia. O.E. Notiziario dell'Osservatorio epidemiologico regionale, Regione Siciliana, numero monografico 2005.
- 24. Cernigliaro A, Pollina Addario S et al. Stato di salute nelle aree a rischio ambientale della Sicilia. O.E. Notiziario dell'Osservatorio epidemiologico regionale, Regione Siciliana, numero monografico 2008
- 25. Pasetto R, Benedetti M, Fazzo L, Iavarone I, Trinca S, Comba P. Impatto sanitario nei siti inquinati: caratterizzazione epidemiologica e ruolo delle ipotesi a priori. In Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (eds). Impatto sulla salute dei siti inquinati: metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50. Roma, Istituto superiore di sanità, 2007
- 26. Martuzzi M, Biggeri A, Terracini B, Bertollini R. Ambiente e stato di salute nella popolazione delle aree ad alto rischio di crisi ambientale in Italia. Epidemiol Prev 2002; 26(suppl): 1-53.
- 27. Musmeci L, Bellino M, Beccaloni E, Falleni F, Cicero MR, Scaini F. Rischi sanitario e ambientale asociato ai siti inquinati. In Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R (eds). Impatto sulla salute dei siti inquinati: metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50. Roma, Istituto superiore di sanità, 2007
- 28. Decreto Legislativo n. 133 11.05.2005. Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti. G.U. n. 163
- 29. Decreto Legislativo n. 152, parte quinta, 03.04.2006. Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera. G.U. n. 88





# L'esperienza dell'Osservatorio epidemiologico della Sicilia nello studio dello stato di salute della popolazione nell'area a rischio di Gela

The experience of the Sicilian epidemiology observatory in studying health status of population resident in Gela risk area

Achille Cernigliaro, Sebastiano Pollina Addario, Giovanna Fantaci, Elisa Tavormina, Gabriella Dardanoni, Salvatore Scondotto Dipartimento per le attività sanitarie e osservatorio epidemiologico, Assessorato sanità, Regione Siciliana, via Mario Vaccaro 5, 90146 Palermo Corrispondenza: Achille Cernigliaro, email: achille.cernigliaro@doesicilia.it

#### Introduzione

Negli ultimi anni l'attenzione delle popolazioni residenti in prossimità dei poli industriali è andata sempre più crescendo, e sono molteplici le ragioni che portano a una maggiore richiesta di soddisfacimento del bisogno informativo.

Sebbene siano noti da tempo gli effetti sulla salute derivanti dall'esposizione agli inquinanti di origine industriale, le evidenze derivanti dalla disponibilità di nuove fonti informative sul territorio con l'avvio di ulteriori indagini ha consolidato la percezione del rischio nella popolazione.

Tra i poli industriali della Sicilia il Petrolchimico di Gela è stato uno dei primi a essere impiantato nel territorio e ha visto negli anni l'avvicendarsi di numerose attività produttive. Il polo di Gela nasce nel dopoguerra in ragione di politiche economiche nazionali caratterizzate dalla ricerca della massima autosufficienza energetica e a seguito dell'applicazione di una legge nazionale che incentivava le imprese a partecipazione statale a localizzare quasi la metà degli investimenti nel Mezzogiorno.<sup>1</sup> Tra l'altro, la grande industria, soprattutto nei settori ritenuti di interesse nazionale (siderurgia, chimica, petrolchimica, energetica eccetera) prescindeva dalle logiche localizzative e dai vantaggi competitivi determinati da esse, tipiche delle imprese commerciali, rispondendo a più ampie spinte politiche, mosse il più delle volte da ragioni occupazionali, di competitività internazionale e di interesse strategico per l'approvvigionamento delle risorse energetiche.<sup>2</sup>

Il settore industriale del petrolchimico prevede la produzione di combustibili liquidi ottenuti dalla lavorazione del greggio e la lavorazione di una molteplicità di materie prime derivanti dalla raffinazione del greggio, il cui indotto porterebbe vantaggi occupazionali per le popolazioni del territorio limitrofo.<sup>3</sup> Anche per questo si è portati a localizzare gli impianti in aree a forte ritardo di sviluppo economico, in modo da generare non solo i vantaggi diretti sull'insediamento (occupazione, investimenti, infrastrutture eccetera), ma anche i vantaggi indiretti per le lavorazioni delle materie prime<sup>4</sup> e per l'incremento delle «rendite da posizione».5

Pertanto, se da un lato la presenza di un polo petrolchimico creerebbe le premesse per generare quel circolo virtuoso che porta allo sviluppo del territorio, la presenza di altri fattori, come le emissioni dei determinanti, può generare effetti sulla salute delle popolazioni residenti nell'area tali da incrementare la spesa pubblica necessaria per il soddisfacimento dell'emergenza sanitaria sopravvenuta.

Il polo industriale di Gela insiste nel territorio comunale di Gela, in provincia di Caltanissetta. La zona dichiarata «area ad elevato rischio di crisi ambientale» comprende, oltre al comune di Gela, anche quelli di Butera e Niscemi, e contava 111.881 abitanti al censimento del 2001.6

Il polo industriale, che cade all'interno dell'area perimetrata dal sito di bonifica, è costituito da grandi insediamenti produttivi con impianti di raffinazione ed estrazione del greggio e altri stabilimenti legati al settore petrolchimico. Si effettuano produzioni di polietilene, zolfo fuso, acido solforico e acido fosforico, ammoniaca e concimi complessi. All'interno dell'area sono presenti inoltre centri di stoccaggio di olii con relative pipeline e una discarica di rifiuti industriali.

L'analisi ambientale contenuta nel «Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della Provincia di Caltanissetta - Sicilia Orientale» ha messo in luce, per quanto riguarda lo stato dei suoli, la presenza di siti potenzialmente contaminati, tra cui uno interno allo stabilimento Enichem e uno costituito dalla discarica autorizzata nell'area industriale di Gela. Sono state segnalate inoltre aree adibite all'estrazione non regolamentata di inerti che possono rappresentare zone di deposito incontrollato di rifiuti e di conseguente dissesto idrogeologico localizzato.

Lo stesso Piano, inoltre, non esclude fenomeni di inquinamento localizzato delle acque sotterranee, e riconduce l'inquinamento dei corpi idrici superficiali prevalentemente al recapito di reflui civili non depurati e di liquami zootecnici, nonché al dilavamento di terreni agricoli sottoposti a trattamenti con pesticidi, erbicidi e fertilizzanti.

Infine, sono stati segnalati fenomeni di inquinamento dell'ambiente marino costiero nel Golfo di Gela riconducibili allo scarico di acque di processo della produzione industriale, alle attività portuali, al recapito di reflui civili scarsamente o per nulla depurati e allo scarico di acque di dilavamento dei terreni agricoli.

In questi anni l'Osservatorio epidemiologico regionale (DOE)



della Regione Siciliana ha prestato particolare attenzione alla sorveglianza epidemiologica delle popolazioni residenti in prossimità dell'area industriale di Gela, aggiornando e integrando le informazioni disponibili sul quadro di salute attraverso l'uso di diverse fonti informative per la stima di numerosi indicatori statistici di mortalità e di morbosità, con differenti livelli di disaggregazione.<sup>6,7</sup>

Sono stati pertanto aggiunti ulteriori contributi alla sorveglianza per la lettura integrata dello stato di salute delle popolazioni, integrando nuove evidenze per la tutela della salute pubblica e per la caratterizzazione dei siti per gli interventi di bonifica. L'obiettivo del presente contributo è quello di fornire una breve rassegna su alcune evidenze sullo stato di salute della popolazione residente in prossimità del polo industriale di Gela. In base alle indagini svolte a livello regionale si integrano le stime di mortalità e di morbosità prodotte dagli studi precedenti condotti in queste aree con un maggiore dettaglio territoriale, per particolari gruppi di popolazione ritenuti più suscettibili, ovvero con un maggiore livello di dettaglio nella selezione delle cause in studio.

#### Analisi sulla popolazione generale

Utilizzando il flusso informativo sulla mortalità per il periodo 1995-2002 fornito dall'Istat e il flusso informativo sui ricoveri ospedalieri per gli anni 2001-2007, gestito a livello centrale dal DOE, sono stati calcolati i rapporti standardizzati di mortalità (SMR) e di ospedalizzazione (SHR) per la popolazione residente nei tre comuni dell'area a rischio (Gela, Butera, Niscemi). I rapporti standardizzati, per età e distinti per sesso, sono stati calcolati sulla base del confronto locale definito nell'ambito degli studi precedenti<sup>6-9</sup> in quest'area e costituito dalla popolazione residente nei comuni limitrofi all'area in studio (raggio di 40 Km con centro nel comune di Gela). 10

Le analisi sono state eseguite, oltre che per le cause indagate negli studi precedenti, anche per alcune delle cause per le quali esistono prove della plausibilità tra esposizione ed esito.

Le tabelle 1 e 2 riportano gli SMR e gli SHR (in termini di individui ricoverati) per i quali sono stati trovati degli eccessi in almeno uno dei due sessi, o in almeno uno degli indicatori di esito considerati.

Nell'area in studio si osserva una mortalità generale e per tutti i tumori significativamente più elevata sia negli uomini sia nelle donne. L'analisi per le malattie tumorali nelle specifiche sedi rivela per entrambi i generi un aumento statisticamente significativo per i tumori di trachea, bronchi e polmoni. Eccessi si osservano solo negli uomini anche per i tumori dello stomaco, della laringe e della pleura, mentre solo nelle donne per i tumori del colon e retto.

L'analisi dei ricoveri mostra un aumento nella frequenza delle persone ricoverate per tumori totali in entrambi i generi e, solo nelle donne, per tutti i tumori a 0-14 anni. L'analisi per le specifiche sedi tumorali rivela, sia negli uomini sia nelle donne, eccessi statisticamente significativi per la laringe e la vescica. Negli uomini si osserva un aumento dei tumori maligni delle ossa e del connettivo, del melanoma, del tumore della prostata e del mieloma multiplo. Nelle sole donne si osserva un aumento dei tumori del colon e retto, dei tumori maligni di trachea, bronchi e polmoni, del sistema nervoso centrale, della tiroide e dei linfomi non Hodgkin.

L'analisi della mortalità per le malattie non tumorali mette in luce eccessi statisticamente significativi in entrambi i generi per malattie psichiatriche e per sintomi, segni e stati morbosi maldefiniti mentre, solo negli uomini, per traumatismi e avvelenamenti. L'analisi dei ricoveri per le malattie non tumorali mostra in entrambi i generi eccessi statisticamente significativi per le malattie infettive, per le malattie del sangue e degli organi ematopoietici, per le malattie del sistema nervoso, del sistema circolatorio (in particolare per le malattie ischemiche del cuore), per le

Cause tumorali	Мо	orti	Ricov	verati			
	uomini	donne	uomini	donne			
tutti i tumori	+	+	+	+			
tutti i tumori (0-14 anni)				+			
maligno dello stomaco	+						
maligno del colon e retto		+		+			
maligno del fegato e dotti extraepatici			-				
maligno della laringe	+		+	+			
maligno della trachea, bronchi e polmoni	+	+		+			
maligno della pleura	+			+			
maligno delle ossa e del connettivo			+				
sarcomi	•	•	+				
melanoma			+				
maligno della mammella	•		•				
maligno dell'utero	•		•	•			
maligno del collo dell'utero	•	•	•				
maligno del corpo dell'utero	•	•	•				
maligno dell'ovaio	•	-	•	-			
maligno della prostata		•	+	•			
maligno del testicolo		•		•			
maligno della vescica			+	+			
maligno del sistema nervoso centrale				+			
maligno della tiroide				+			
maligno del sistema linfoematopoietico							
linfomi non Hodgkin				+			
morbo di Hodgkin							
mieloma multiplo			+				
leucemie				-			
*p-value<0,05 + = SMR>100							

Tabella 1. Mortalità e morbosità nell'area di Gela. Cause tumorali di morte e di ricovero per le quali sono stati osservati rapporti standardizzati indiretti (SMR e SHR) significativi\* sul confronto locale.

Table 1. Mortality and morbidity in Gela risk area. Death and hospital admission for neoplastic causes that showed significant\* standardized mortality ratios (SMR) and standardized hospitalization ratios (SHR) compared to local reference

malattie dell'apparato respiratorio (in particolare per le malattie respiratorie acute), l'asma (in particolare l'asma a 0-14 anni), per le malattie dell'apparato digerente, dell'apparato urinario (in particolare per l'insufficienza renale) e infine per i sintomi, segni e stati morbosi maldefiniti e per i traumatismi e avvelenamenti. Solo negli uomini, eccessi statisticamente significativi sono stati osservati per le malattie croniche dell'apparato respiratorio e la pneumoconiosi, mentre solo nelle donne per le malattie della tiroide e il diabete mellito.

Accanto agli aumenti di mortalità e di morbosità è opportuno anche notare i difetti, specie quando questi raggiungono la significatività statistica. Per quanto riguarda la mortalità, frequenze più basse si osservano per le malattie ischemiche del cuore e per le malattie acute dell'apparato respiratorio, mentre solo negli uomini per le malattie croniche dell'apparato respiratorio e per la pneumoconiosi, nelle donne per il tumore maligno dell'ovaio e per le malattie del sistema nervoso.

Cause non tumorali	Mo	orti	Ricoverati		
	uomini	donne	uomini	donne	
tutte le cause	+	+	+	+	
m. infettive e parassitarie			+	+	
m. delle ghiandole endocrine	•	•	•	•	
m. della tiroide	•	•		+	
diabete mellito				+	
m. del sangue e degli organi ematopoietici	•	•	+	+	
m. psichiatriche	+	+	+	+	
m. del sistema nervoso		-	+	+	
m. del sistema circolatorio			+	+	
m. ischemiche del cuore	-	-	+	+	
m. cerebrovascolari			+	+	
m. dell'apparato respiratorio	-		+	+	
m. acute dell'apparato	-	-	+	+	
respiratorio					
m. croniche dell'apparato	-		+		
respiratorio					
asma			+	+	
asma (0-14 anni)	•	•	+	+	
pneumoconiosi	-		+		
m. dell'apparato digerente			+	+	
cirrosi epatica			-		
m. dell'apparato urinario			+	+	
nefrosi	•	•	-		
insufficienza renale	•	•	+	+	
sintomi, segni maldefiniti	+	+	+	+	
traumatismi e avvelenamenti	+		+	+	
overdose	•	•	-	-	
*p-value<0,05 + = SMR>100 -= SMR<100 •= S	MR non st	imato			

Tabella 2. Mortalità e morbosità nell'area di Gela. Cause non tumorali di morte e di ricovero per le quali sono stati osservati rapporti standardizzati indiretti (SMR e SHR) significativi\* sul confronto locale.

Table 2. Mortality and morbidity in Gela risk area. Death and hospital admission for non neoplastic causes that showed significant\* standardized mortality ratios (SMR) and standardized hospitalization ratios compared to local reference.

Per quanto riguarda la morbosità, si osservano frequenze di ricoveri più basse negli uomini per il tumore maligno del fegato, la cirrosi epatica, le nefrosi e l'overdose. Nelle donne frequenze più basse si osservano per il tumore maligno dell'ovaio, le leucemie e l'overdose.

## Analisi di mortalità per comune

La distribuzione degli SMR calcolati su base comunale (tabella 3) ha rivelato eccessi principalmente nel comune di Gela: in entrambi i sessi per tutti i tumori e per i tumori di trachea, bronchi e polmone; negli uomini per la mortalità generale, per i tumori dello stomaco, della laringe e della pleura; nelle donne per il tumore del colon e retto.

Si devono segnalare SMR particolarmente elevati per il tumore della laringe nei maschi a Gela e a Niscemi.

Tra le malattie non tumorali, in entrambi i sessi si osservano SMR in eccesso nel comune di Gela per le malattie psichiatriche e nel comune di Niscemi per le malattie del sistema circolatorio.

#### Analisi per coorti di nascita

Dall'analisi della mortalità per coorti di nascita emerge una distribuzione dei rischi relativamente omogenea tra le coorti di nascita indagate, a eccezione dei tumori dello stomaco, della laringe, di trachea, bronchi e polmoni e delle malattie respiratorie, i cui eccessi sono registrati tendenzialmente solo nelle coorti di popolazione più anziana (tabella 4). Non si riscontrano differenze di rischio tra le coorti per quanto riguarda i ricoveri ospedalieri (tabella 5).

#### La spesa sanitaria per l'assistenza ospedaliera

La spesa sanitaria per l'assistenza dei cittadini residenti attraverso il ricovero ospedaliero rappresenta il costo omnicomprensivo delle prestazioni usufruite dai malati per il mantenimento e il recupero della salute.

Data la diversa distribuzione delle malattie lungo l'arco della vita, la spesa sanitaria è crescente in funzione dell'età; peraltro, un ristretto numero di assistiti concentra su di sé larga parte della spesa. Aggiungere questo tipo d'informazione allo stato di salute della popolazione potenzialmente esposta agli inquinanti contribuisce alla caratterizzazione dell'area.

L'indice di concentrazione della spesa dei ricoveri ospedalieri è un indicatore della tipologia di assistenza offerta in un territorio. 12 La curva di Lorentz (figura 1), che descrive la distribuzione della spesa nella popolazione residente nell'area di Gela, mostra un sostanziale scostamento della curva di concentrazione della spesa per l'assistenza ospedaliera rivolta all'intera popolazione regionale. Il calcolo della spesa è stato corretto per l'età. L'avvicinarsi della curva di distribuzione della spesa alla retta di equidistribuzione (retta ideale che indica il medesimo ricorso alle cure ospedaliere da parte di tutti i singoli cittadini) indica un potenziale aumento del ricorso al ricovero ospedaliero a bassa complessità nell'area.

#### L'ESPERIENZA DELL'OSSERVATORIO EPIDEMIOLOGICO DELLA SICILIA

Cause	But	tera	Ge	ela	Nisc	emi
	uomini	donne	uomini	donne	uomini	donne
tutte le cause			+		+	
tutti i tumori	_		+	+		
maligno dello stomaco			+			-
maligno del colon e retto				+		
maligno della laringe			+		+	
maligno della trachea, bronchi e polmoni			+	+		
maligno della pleura			+			
malattie psichiatriche			+	+		
malattie del sistema circolatorio					+	+
malattie dell'apparato respiratorio			-			-
sintomi, segni maldefiniti	+	+	+	+	+	+
traumatismi e avvelenamenti			+			
*p-value<0.05 + = SMB>100 - = SMB<100						

Tabella 3. Mortalità nei comuni dell'area a rischio di Gela. Cause tumorali e non tumorali per le quali sono stati osservati napporti stan-dardizzati indiretti (SMR) signi-ficativi\* sul confronto locale.

Table 3. Mortality in the municipalities of the Gela risk area. Neoplastic and non neoplastic causes that showed significant\* standardized mortality ratios (SMR) compared to local reference.

Cause		5-24	192	5-34	193	5-44 1945-54		5-54	1955-64	
	uomini	donne	uomini	donne	uomini	donne	uomini	donne	uomini	donne
tutte le cause	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
tutti i tumori	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
maligno dello stomaco	+		+		+					
maligno del colon e retto	+	+	+	+	+	+	+	+		+
maligno della laringe	+	-	+		+	-		-		_
maligno della trachea, bronchi e polmoni	+	+	+	+	+	+	+			-
maligno della pleura		-			-		-	-	-	_
malattie psichiatriche	+						-		-	_
malattie del sistema circolatorio	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
malattie dell'apparato respiratorio	+	+	+	+						
sintomi, segni maldefiniti	+	+	+		+	+		-		
traumatismi e avvelenamenti	+	+	+	+	+	+	+		+	
*p-value<0,05 += SMR>100 -= SMR<100										

Tabella 4. Mortalità nell'area a rischio di Gela rilevata nell'analisi per coorti di nascita (1915-24, 1925-34, 1935-44, 1945-54, 1955-64). Cause tumorali e non tumorali per le quali sono stati osservati rapporti standardizzati indiretti (SMR) significativi\* sul confronto locale.

Table 4. Mortality in Gela risk area by birth cohort (1915-24, 1925-34, 1935-44, 1945-54, 1955-64). Neoplastic and non neoplastic causes that showed significant\* standardized mortality ratios (SMR) compared to local reference.

Cause	191	5-24	192	5-34	193	5-44	194	5-54	195	5-64
	uomini	donne								
tutte le cause	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
tutti i tumori		+	+	+		+	+	+	+	+
maligno dello stomaco										
maligno del colon e retto						+		+		
maligno della laringe				+				-		_
maligno della trachea, bronchi e polmoni		+	+	+	+	+	+			_
maligno della pleura		-		-				-		-
malattie psichiatriche	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
malattie del sistema circolatorio	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
malattie dell'apparato respiratorio	+	+	+	+	+	+	+	+		+
sintomi, segni maldefiniti		+	+	+	+	+	+	+	+	+
traumatismi e avvelenamenti	+	+	+	+	+	+	+		+	
*p-value<0,05 += SMR>100 -= SMR<100										

Tabella 5. Morbosità nell'area a rischio di Gela rilevata nell'analisi per coorti di nascita (1915-24, 1925-34, 1935-44, 1945-54, 1955-64). Cause tumorali e  $non\ tumorali\ per\ le\ quali\ sono\ stati\ osservati\ rapporti\ standardizzati\ indiretti\ (SHR)\ significativi* sul\ confronto\ locale.$ 

Table 5. Morbidity in Gela risk area by birth cohort (1915-24, 1925-34, 1935-44, 1945-54, 1955-64). Neoplastic and non neoplastic causes that showed significant\* standardized hospitalization ratios (SMR) compared to local reference.

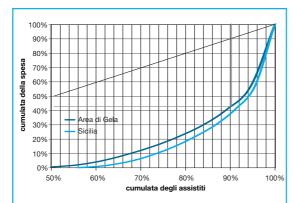


Figura 1. Distribuzione della spesa per l'assistenza ospedaliera dei residenti nei comuni dell'area a rischio di Gela. Confronto con la spesa per la popolazione regionale (anni 2004-2006).

Figure 1. Spending distribution on hospital care of residents in the municipalities of the Gela risk area, compared to regional reference (years 2004-2006).

Dall'analisi della spesa per l'intero territorio regionale risulta che il 44% della popolazione ha avuto necessità di assistenza ospedaliera, mentre per l'area di Gela il 50% ha usufruito di almeno un ricovero ospedaliero. Inoltre, il 10% della popolazione regionale assorbe il 62% della spesa per ricoveri ospedalieri mentre il 10% della popolazione residente nell'area in studio assorbe il 58% della spesa totale, indicando che la spesa sanitaria nell'area si distribuisce in maniera più omogenea di quanto non avvenga nell'intera regione.

E' pertanto evidente che interventi mirati su specifici gruppi di popolazione determinerebbero una riduzione significativa del consumo di risorse e che una maggiore sensibilizzazione da parte degli operatori sanitari sulla popolazione porterebbe a un più mirato ricorso alle cure mediche presso le strutture ospedaliere.

#### Conclusioni

La diffusione, tra la popolazione dell'area di Gela, dell'attenzione per i possibili rischi per la salute derivanti dall'esposizione ai determinanti industriali ha fatto sì che la sorveglianza epidemiologica abbia assunto un ruolo sempre più importante, finalizzando le proprie attività sia alla tutela della salute sia alla caratterizzazione del sito.

Sono stati illustrati i risultati delle analisi di mortalità e di morbosità derivanti dall'uso dei principali flussi informativi sanitari messi a punto nella nostra Regione. Le statistiche calcolate con diversi livelli di disaggregazione di popolazione e spaziale mostrano alcune alterazioni del profilo di salute. Tali informazioni risultano utili sia alla cittadinanza sia agli operatori di sanità pubblica e agli amministratori locali.

Per quanto riguarda gli aspetti di morbosità nell'area di Gela, i numerosi eccessi rilevati spesso non sono confermati dall'analisi di mortalità, soprattutto per quanto riguarda le patologie non tumorali indagate, che tendenzialmente sono caratterizzate da una più alta frequenza di ricovero e da una bassa letalità rispetto alle malattie tumorali.

Va inoltre indagato il contesto dal quale sono rilevati i dati: aspetti come la percezione del rischio, il diverso ricorso al ricovero ospedaliero inteso anche come appropriatezza, e lo stile di codifica possono in qualche modo contribuire a una diversificazione dell'entità della morbosità rispetto alla mortalità. Inoltre, rispetto ad alcune cause indagate appaiono apparentemente poco probabili alcuni difetti nella mortalità e nella morbosità nella popolazione potenzialmente esposta. E' tuttavia possibile che le popolazioni sottoposte a una maggiore pressione ambientale sperimentino una mortalità e una morbosità selettive, con addensamenti di eccessi su alcune patologie, per cui aspetti competitivi possono portare a non lasciar spazio all'espressione di altre malattie.

Si sottolinea infine che il disegno dello studio utilizzato in queste esperienze prevede il confronto di gruppi di popolazioni e non considera alcuni aspetti individuali, soprattutto per molte delle patologie indagate in cui la multifattorialità dell'eziologia è molto forte. Pertanto, questa tipologia di indagini non pretende di indagare sui nessi di causalità con le possibili esposizioni agli inquinanti: mette solo in luce possibili rischi di salute i cui specifici legami eziologici con i determinanti ambientali devono essere valutati attraverso disegni di studio analitici più appropriati.

Conflitti di interesse: nessuno.

#### **Bibliografia**

- D'Antone L. L'intervento dello stato. Cliomedia Officina, 2003. http://clio-mediaofficina.it/7lezionionline/indicelezioni.html; ultima consultazione 02.06.09.
- Pollina Addario S. La localizzazione dei poli petrolchimici in Sicilia. Una valutazione economica degli effetti sulla salute nelle popolazioni limitrofe. Tesi di laurea in Economia e Commercio.
- 3. G. Calabrò. Merceologia. Scuderi, Messina Edizione, 1999.
- 4. Camagni R. Economia Urbana. Roma, NIS, 2003.
- Losch A. The New Economics of Location. New Haven, Yale University Press, 1954
- Fano V, Cernigliaro A, Scondotto S, et al. Stato di salute della popolazione residente nelle aree ad elevato rischio ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia, analisi della mortalità (aa. 1995-2000) e dei ricoveri ospedalieri (aa. 2001-2003). O.E. Notiziario, Osservatorio epidemiologico regionale, Regione Siciliana, numero monografico luglio 2005.
- Cernigliaro A, Pollina Addario S, Cesaroni G, et al. Stato di salute nelle aree a rischio ambientale della Sicilia. Aggiornamento dell'analisi delle mortalità (anni 1995-2002) e dei ricoveri ospedalieri (anni 2001-2006). O.E. Notiziario, Osservatorio epidemiologico regionale, Regione Siciliana, supplemento monografico, luglio 2008.
- Martuzzi M, Mitis F, Biggeri A et al. Ambiente e stato di salute nella popolazione delle aree ad alto rischio di crisi ambientale in Italia. *Epide*miol Prev 2002; 26(6 suppl): 1-53.
- ENEA, Ministero dell'ambiente, Regione Sicilia. Artemisia 2. Uno Strumento per valutare gli effetti ambientali e sanitari degli inquinanti aeriformi emessi da insediamenti produttivi e per indirizzare la scelta di nuovi siti, Applicazione all'area di Milazzo. Roma, ENEA, 2003.
- 10. http://www.demo.istat.it.
- Mapelli V. Bisogni sanitari, consumi e spesa nella base dati di un'Asl lombarda. In Fiorentini G. (eds). I servizi sanitari in Italia. 2004. Bologna, Edizioni Il Mulino, 2004.
- Berk ML, Monheit AC. The concentration of health care expenditures, revisited. Health Aff (Millwood) 2001; 20(2): 9-18.



# **SEZIONE 5**

Metodi, strumenti e modelli per studi su ambiente e salute nell'area di Gela

Methods, tools and models for studying environment and health in the Gela area



# Prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento atmosferico a Gela: analisi del ciclo di vita e modelli di dispersione per inquinanti atmosferici

Integrated reduction and prevention of air pollution in Gela: life cycle analysis and dispersion models

Wataru Machida, Michele Faberi, Pierpaolo Mudu, Gaetano Settimo<sup>3</sup>

- <sup>1</sup> Istituto studi avanzati (SSAV), Venice international university (VIU), Venezia
- <sup>2</sup> Organizzazione mondiale della sanità, Roma

Corrispondenza: Wataru Machida, e-mail: wma@ecr.euro.who.int; Pierpaolo Mudu, e-mail: pmu@ecr.euro.who.int

#### Introduzione

Per affrontare i complessi sistemi industriali e l'inquinamento che ne deriva, da tempo ci si muove verso lo sviluppo di approcci integrati. Quello che interessa maggiormente è l'integrazione della sequenza «produzione - emissioni - inquinamento - esposizione - effetti sulla salute e impatti ambientali». E' allora interessante considerare le modalità di sviluppo verso approcci integrati nel caso complesso dell'attività petrolchimica. In questo studio considereremo la Direttiva europea del 1996, «Prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento», 1 nota come IPPC, recepita in Italia nel 2005, alcune sue prospettive e implicazioni. Per fare ciò è stata utilizzata la metodologia dell'analisi del ciclo di vita (LCA)<sup>a</sup> come strumento di analisi, integrato con modellistica di dispersione di inquinanti e valutazione del rischio.

## La direttiva IPPC

La direttiva IPPC è una delle misure legali più ambiziose che l'Unione europea ha sviluppato per applicare il principio di precauzione per le attività industriali.<sup>2</sup> Essa menziona due tipi di integrazioni.

La prima può essere definita come integrazione «orizzontale». Questo tipo di integrazione riguarda il considerare nelle valutazioni tutte le sostanze chimiche, tutti gli elementi (aria, acqua e suolo) e tutti gli impatti ambientali. Su questo la direttiva afferma che «un approccio integrato della riduzione dell'inquinamento serve a prevenire, ovunque sia possibile, le emissioni nell'aria, nell'acqua o nel suolo, tenendo conto della gestione dei rifiuti».

Il secondo tipo di integrazione può essere definito come «verticale», dato che riguarda la necessità di integrare il processo di produzione e le emissioni conseguenti. Su questo punto la direttiva dichiara: «Valori limite di emissione, parametri o misure tecniche equivalenti dovrebbero basarsi sulle migliori tecniche disponibili, senza imporre l'uso di una tecnica o di una tecnologia specifica, tenendo invece presenti le caratteristiche tecniche dell'impianto in questione, la sua posizione geografica e le condizioni ambientali locali». Bisogna inoltre tenere presente che «ogni tre anni la Commissione pubblicherà i risultati dell'inventario».<sup>3</sup> Il testo di riferimento per le migliori tecniche disponibili, il BREFs (Best available techniques reference) per i processi produttivi, e il registro per le emissioni, EPER (European pollutant emission register), costituiscono i due documenti chiave dell'IPPC.

Bisogna aggiungere che la direttiva IPPC suggerisce non solo un'attenzione alle emissioni ma a tutta la catena «produzioneemissioni-inquinamento-esposizione-effetti sulla salute e possibili impatti ambientali»: viene infatti affermata l'opportunità di portare avanti tutte quelle misure necessarie per «prevenire, ridurre e, per quanto possibile, eliminare l'inquinamento intervenendo innanzitutto alla fonte nonché garantendo una gestione accorta delle risorse naturali, nel rispetto del principio "chi inquina paga" e del principio della prevenzione».

#### **EPER e INES**

Come previsto dalla IPPC, a livello nazionale deve essere stabilito un inventario delle emissioni e delle loro sorgenti, richiesta che in Italia è stata soddisfatta con l'istituzione dell'Inventario nazionale delle emissioni e delle loro sorgenti (INES). L'INES fa parte dell'EPER. L'EPER e l'INES contengono informazioni qualitative e quantitative sulle emissioni in aria e acqua originate dai principali settori produttivi industriali dei grandi stabilimenti.

A livello europeo, gli ultimi aggiornamenti riguardano il regolamento UE n. 166/2006 con cui si è istituito un registro integrato delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti, sotto forma di banca dati elettronica accessibile al pubblico (E-PRTR). Questo regolamento stabilisce le modalità per attuare il protocollo UNECE e facilitare la partecipazione del pubblico al processo decisionale in materia ambientale nonché contribuire alla prevenzione e alla riduzione dell'inquinamento ambientale. Tale regolamento ha modificato le direttive 91/689/CEE e 96/61/CE. L'E-PRTR, che sostituirà l'EPER, mira a migliorare l'accesso al-

<sup>3</sup> Istituto superiore di sanità, Roma

le informazioni ambientali attraverso l'istituzione di un PRTR europeo integrato e coerente, fornendo i dati ai responsabili delle politiche ambientali nonché facilitando la partecipazione del pubblico al processo decisionale in materia ambientale. Gli ultimi dati disponibili a livello nazionale italiano si riferiscono all'anno 2004 e si è in attesa dell'aggiornamento dati.

#### Costruire approcci integrati

Il tentativo di integrare diverse catene di effetti genera un insieme di problemi che devono essere affrontati. Sollevare problemi è il primo, fondamentale, passo da intraprendere per definire un approccio integrato. <sup>4</sup> Abbiamo tradotto alcuni punti fondamentali in una lista di controllo (vedi tabella 1).

La questione S1 riguarda sia il problema dell'identificazione delle aree a rischio<sup>5</sup> sia un ben noto problema, quello delle unità areali modificabili (MAUP) che, se non considerato, può comportare risultati in qualche modo distorti.

La serie di dati temporali a disposizione è rilevante in particolare se si considerano i tempi di latenza di molte patologie. Sia la scala spaziale sia quella temporale (T1 e T2) devono essere considerate in modo interrelato e una soluzione ai potenziali problemi legati agli effetti di cambio di scala può essere cercata in una chiara analisi delle scelte di scala fatte e degli effetti possibili, tenendo presente quanto i risultati possono variare a seconda dei mutamenti delle dimensioni delle aree studiate e dei tempi per una valutazione dei possibili effetti cumulativi.<sup>6</sup> Sugli altri punti torneremo in seguito. Vi è solo da aggiungere che un modo interessante di integrare metodologie differenti può avvenire tramite l'uso dei sistemi informativi geografici (GIS). L'integrazione della valutazione del rischio e della pianificazione attraverso i GIS può migliorare l'efficienza nella gestione di aree contaminate.<sup>7</sup> La valutazione dei rischi potenziali associati alle attività industriali esistenti presuppone un ingente lavoro di importazione ed esportazione di dati prodotti con strumenti separati oppure l'applicazione di una piattaforma integrata degli strumenti di analisi del rischio, per esempio attraverso il GIS.<sup>8</sup>

#### Un caso studio: Gela

La zona di Gela, con un agglomerato industriale insediato approssimativamente a una distanza di meno di un chilometro dall'abitato, comprende sia impianti di raffinazione e di petrolchimica, sia impianti per la produzione di energia elettrica (con una centrale termoelettrica di potenzialità complessiva di 252 MW a 15 kV). Nella zona non sono presenti altre attività industriali di rilevanza.

La raffineria di Gela, entrata in funzione nel 1962, è collocata nel comune di Gela, sesto comune per numero di abitanti in Sicilia, che si trova nella provincia di Caltanissetta e si sviluppa su una superficie di 5 km². La raffineria è autorizzata a lavorare oltre 5 milioni di tonnellate/anno di petrolio greggio e residui. Il greggio viene trasformato in diversi prodotti: carburanti e combustibili (benzine, kerosene, GPL, gasolio, olio combustibile). Le benzine prodotte in raffineria sono costituite mediamente da:

- ■2-5% in volume di MTBE;
- ■5-10% in volume di isopentani;
- ■10-20% in volume di reformata;
- ■20-30% in volume di alchilata;
- ■35-50% in volume di naphtha da cracking catalitico FCC (LCN).

La raffineria ricade nel campo di applicazione della direttiva IPPC. «L'attività primaria della raffineria consiste nella separazione del grezzo nei suoi componenti base per la formulazione di carburanti, combustibili e lubrificanti. La lavorazione avviene mediante l'impiego di processi specifici tipici dell'industria di raffinazione».

#### Scala spaziale

S1 Problemi di scala geografica: come è stata identificata l'area a rischio?

## Scala temporale

- T1 Da quale anno devono essere raccolti i dati?
- T2 Sono considerati i flussi annuali e gli andamenti nel tempo degli inquinanti nelle diverse matrici ambientali?

#### Integrazione verticale

- V1 E' chiaramente compreso il meccanismo tra produzione, tecnologia ed emissioni?
- V2 E' chiaramente definita la relazione tra emissioni e concentrazioni degli inquinanti nelle diverse matrici ambientali?
- V3 E' possibile definire l'esposizione di popolazioni dai dati di concentrazione?
- V4 Può l'esposizione spiegare eventuali effetti sulla popolazione (es: in termini di effetti sulla salute)?

#### Integrazione orizzontale

- H1 Sono considerate tutte le sorgenti locali (es: sorgenti puntiformi, diffuse)?
- H2 Sono considerate tutte le emissioni dei diversi inquinanti?
- H3 Sono esaminate tutte le differenti vie di diffusione nelle diverse matrici (es: aria, acqua e suolo)?
- H4 Sono considerati tutti i diversi rischi per ciascun potenziale recettore (es: popolazione, terreni agricoli)?
- H5 Sono considerati simultaneamente spazi, tempi, inquinanti, vie di diffusione e potenziali recettori?

H6 Sono prese in considerazione possibili reazioni sinergiche o antagoniste dei diversi inquinanti?

Tabella 1. Lista di questioni generali per i problemi di integrazione nella valutazione del rischio.

Table 1. List of general questions regarding integration in risk assessment



#### PREVENZIONE E RIDUZIONE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

La zona di Gela negli anni è stata oggetto di indagini che hanno fornito un quadro di compromissione ambientale estremamente grave. 10 L'impatto sul territorio di questi cicli tecnologici e delle relative emissioni sono stati estremamente gravi, tanto che nel 1990 una deliberazione del Consiglio dei ministri dichiarava l'area in cui ricadono i comuni di Gela, Butera e Niscemi «a elevato rischio ambientale», ai sensi dell'art. 7 della Legge 349/86, come modificato dall'art. 6 della Legge 305/1989. A seguito di tale dichiarazione è iniziata una serie di attività e con DPR del 17.01.1995 è stato approvato un Piano di risanamento ambientale dell'area con atto di indirizzo e di coordinamento per le amministrazioni statali anche a ordinamento autonomo, gli enti pubblici anche economici, la Regione Sicilia e gli enti locali.

#### Le emissioni della raffineria

Se si considera un generico ciclo industriale si hanno due tipi di emissioni: le emissioni convogliate (es: camini) e le emissioni diffuse.

Nella zona industriale in oggetto sono presenti 22 punti di emissioni convogliate relative alle varie lavorazioni di raffinazione presenti. Le emissioni diffuse invece a bassa quota contribuiscono a volte sensibilmente all'incremento di alcuni inquinanti. Ciò può comportare una disparità tra i dati di immissione legati al ciclo e quelli misurati. Nel caso della raffineria le fonti principali sono: gli impianti di produzione di

#### Inquinanti in aria

materiale particellare totale (PTS), PM10, CO, NOx, SOx, PCDD/F, metalli e composti (Cu, Pb, As, Ni, Cd, Zn, Cr, Hg, Sn), H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, VOC, benzene

#### Inquinanti in acqua

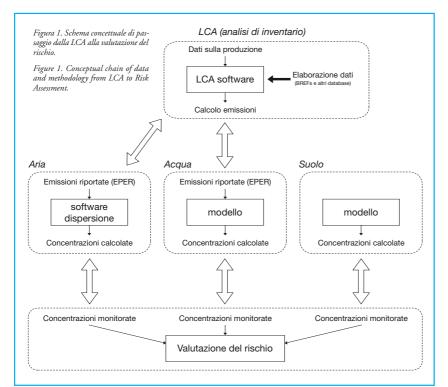
solidi sospesi, COD, BOD, TOC, azoto totale, fosforo totale, metalli e composti, idrocarburi, fenolo, benzene, cianuri,

Tabella 2. Inquinanti provenienti dalla raffineria selezionati per le analisi. Table 2. Pollutants originated by oil refineries selected for analysis.

energia (elettrica e termica), i forni e l'unità di cracking catalitico, la rigenerazione dei catalizzatori (FCC con CO Boiler), lo stoccaggio, la movimentazione (caricamento, movimentazione e trasferimento prodotti), apparecchiature e componenti (flange, valvole, tenute, drenaggi eccetera).

A differenza di altre tipologie industriali, gli impianti che costituiscono la raffineria non sono autorizzati con limiti specifici (valore limite emissione) ma hanno l'obbligo di legge di rispettare un limite complessivo, detto bolla di raffineria, che riguarda gli ossidi di zolfo, di azoto e il materiale particellare. In un complesso industriale di questo tipo è necessario un esame approfondito e dettagliato del ciclo tecnologico al fine di individuare tutte le operazioni che possano dar luogo a emissioni sia convogliate sia diffuse. Nel caso di Gela la scelta degli inquinanti da monitorare risulta di partico-

> lare interesse; infatti vanno privilegiati quei composti che presentano un interesse igienico sanitario o che comunque possano, per la loro concentrazione o per le loro caratteristiche di persistenza, costituire un problema ambientale. Nel nostro studio l'attenzione è stata indirizzata, oltre che al materiale particellare, anche ad alcuni microinquinanti, organici e inorganici. La tabella 2 riporta alcuni selezionati inquinanti legati al ciclo tecnologico della raffineria per i comparti aria e acqua.



## Metodi

L'idea di base di questo breve studio è stata quella di cercare di produrre alcune valutazioni di rischio partendo da una LCA<sup>b</sup> (figura 1). I dati a disposizione riguardavano il periodo 2003-2005.

#### Scala spaziale

L'area selezionata che riguarda le attività industriali a Gela è quella dell'Eni (altre aree industriali non sono state considerate) L'area industriale è chiaramente delimitata da un parco naturale, un'autostrada, un fiume e il mare.

- T1 Sono stati utilizzati i dati disponibili 2002-2005 (le emissioni di anni precedenti non sono state considerate).
- T2 Dati storici sugli inquinanti ambientali non sono stati rinvenuti.

#### Integrazione verticale

- Sono stati utilizzati i dati di processo da Ecoinvent per la catena produzione-emissioni, vista la carenza di dati disponibili
- V2 E' stato utilizzato il modello di dispersione in atmosfera (non considerando acqua o suolo) METI-LIS con i dati di emissione
- E' stata identificata la localizzazione della popolazione. E' possible una certa esposizione a inquinanati atmosferici. Con i dati disponibili è difficile determinare l'esposizione a inquinanati presenti in acqua, suolo e cibo.
- V4 Non sono stati considerati gli effetti sulla salute.

#### Integrazione orizzontale

- H1 Sono state considerate le sorgenti convogliate dichiarate in EPER, ma non sorgenti lineari (es: traffico).
- H2 Nella LCA si può simulare l'intera emissione degli inquinanti selezionati. Dall'EPER sono stati selezionati 50 inquinanti, con l'esclusione del V che non è registrato. Il sistema di monitoraggio dell'aria-ambiente effettuato con stazioni fisse copre pochi inquinanti (es: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)
- H3 Il comparto interessato per la diffusione è stato quello atmosferico, mentre non sono stati considerati acqua e suolo.
- H4 E' stato considerato solo il rischio per la popolazione.
- H5 Sono stati considerati simultaneamente 13 inquinanti atmosferici
- H6 Non sono state prese in considerazione reazioni sinergiche o antagoniste.

Tabella 3. Check lists per l'IPPC, applicata al caso di Gela. Tabella 3. Check lists for IPPC, applied to the Gela case.

In una situazione come quella di Gela, con un numero di emissioni convogliate e a diverse altezze, lo studio appare di notevole complessità. Si devono tipizzare le emissioni, valutare gli aspetti meteorologici, lo scenario degli insediamenti e l'area interessata agli eventi emissivi.

Nel nostro studio sono state effettuate tre analisi:

- un'analisi del ciclo di vita (LCA) con i dati del 2003-2005;<sup>11</sup>
- un confronto tra le emissioni calcolate con la metodologia LCA e quelle presenti nell'EPER;
- lo studio delle ricadute utilizzando un modello matematico per sorgenti puntiformi, METI-LIS.

Occorre ricordare che il modello non sostituisce il rilevamento sul campo, ma permette in via preventiva di conoscere gli ordini di grandezza delle concentrazioni e di pianificare correttamente una campagna di rilevamento.

La LCA è uno strumento quantitativo che permette un'analisi sistematica dei flussi di materia ed energia durante tutta la vita di un prodotto o di un servizio, comprendendo l'estrazione delle materie prime, la sua produzione e consumo e, infine, l'eliminazione del prodotto come rifiuto. 12 La LCA rappresenta una metodologia interessante per il controllo della produzione di sostanze chimiche. 13,14 La LCA è stata effettuata usando il programma CMLCA sviluppato dall'università di Leiden in Olanda, e il database Ecoinvent de per i dati di processo. Sono stati usati dati sul quantitativo di prodotti finali diffusi dalla divisione Eni Refining & Marketing (2007). Il confronto tra le emissioni calcolate dal modello e quelle dell'EPER è stato effettuato selezionando gli inquinanti provenienti da trattamenti termici e chimici quali: CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, benzene, fenolo, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, V. Tra queste,

solo il vanadio (V) non è incluso nelle 50 sostanze registrate dall'EPER. Le elaborazioni effettuate con la LCA hanno invece suggerito di includere anche il V in considerazione delle materie prime utilizzate e del possibile impatto. Altri microinquinanti, come per esempio le PCDD/F e i PCB diossina-simili, non sono stati purtroppo considerati per l'assenza di dati disponibili.

Il modello di dispersione ha utilizzato i dati dell'EPER, quelli generati dalla LCA e, per i dati meteorologici, quelli rilevati in loco dalle stazioni di monitoraggio disponibili nell'anno 2004. La tabella 3 riporta in sintesi le scelte fatte per cercare di integrare le analisi.

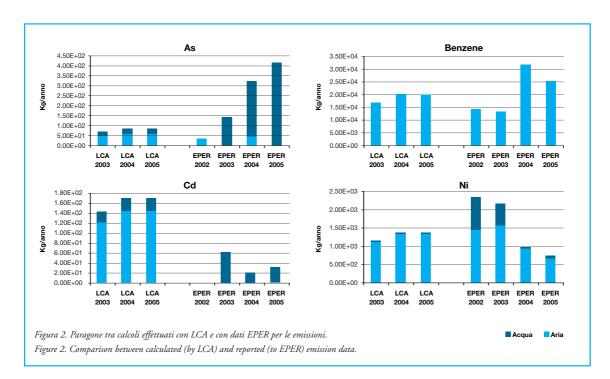
## **Discussione**

Il confronto effettuato tra i risultati ottenuti con la metodologia LCA e quelli presenti nel registro EPER (figura 2), ha fatto emergere una notevole differenza che indicherebbe, alla luce dei censimenti delle emissioni EPER, una situazione che nel corso degli anni ha subito sostanziali variazioni per quanto riguarda gli inquinanti studiati, nonostante la produzione della raffineria sia stata relativamente stabile nello stesso periodo (e infatti la LCA risulta molto più stabile e senza grosse variazioni).

In particolare, per quanto riguarda i metalli, le emissioni di As risultano in rapido aumento mentre quelle di Ni sono in diminuzione. Per gli inquinanti organici, le emissioni di benzene hanno subito fluttuazioni in questi anni.

Attualmente lo sforzo che deve essere fatto nel confronto tra LCA ed EPER, è quello relativo alla conoscenza più approfondita dei valori utilizzati, che dovrebbero essere forniti con maggiore dettaglio. Lo studio LCA infatti necessita di una

#### PREVENZIONE E RIDUZIONE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO



base dati di partenza robusta e aggiornata anche con i dati delle tecnologie più innovative.

Prendendo come riferimento le emissioni in atmosfera elaborate dalla LCA (il 100% in ordinata) si può avere un'idea della corrispondenza con i dati dell'EPER. Come si nota in figura 3, tale corrispondenza non è stata riscontrata per quasi tutti gli inquinanti considerati nello studio.

Infine, per calcolare la tossicità delle emissioni (dall'EPER), è stato impiegato il potenziale di tossicità umana<sup>e</sup> HTP<sub>inf</sub>. <sup>15,16</sup> Una sintesi dei risultati (figura 4) suggerisce per cinque inquinanti (As, benzene, Cd, Ni, V) emessi in aria il contributo tossico potenziale più alto.

Le elaborazioni del modello di dispersione METI-LIS hanno indicato, per le sorgenti considerate, le maggiori ricadute nelle zone a nord-est della raffineria, aree in gran parte a vocazione agricola.

Alla luce di quanto sopra esposto rimane quindi la necessità di interventi atti a favorire la messa in atto di piani di sorveglianza ambientale che considerino diverse matrici.

## Conclusioni

Attraverso un caso studio a Gela sono stati affrontati tre aspetti collegati alla direttiva IPPC: accesso e uso di dati pubblici, possibile inconsistenza dei dati per le diverse matrici ambientali, problemi che riguardano l'inquinamento atmosferico e i sistemi di sorveglianza ambientale nell'area considerata.

L'applicazione del metodo di valutazione utilizzato nel nostro studio va intesa come traccia di carattere generale che

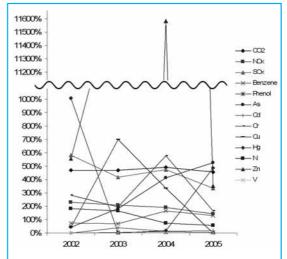


Figura 3. Fluttuazioni annuali dei dati dell'EPER per gli inquinanti selezionati e differenza con la LCA (=100%)

Figure 3. EPER's data yearly fluctuation and difference from LCA's analysis (=100%), for each pollutant.

ha portato alle seguenti osservazioni:

- la LCA rappresenta un'interessante metodologia per il controllo della produzione di sostanze chimiche e per la valutazione dell'impatto ambientale;
- l'applicazione del modello di ricaduta permette di avere in-

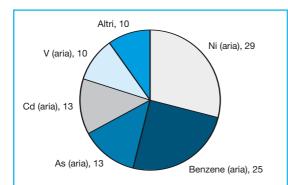


Figura 4. Contributo (%) di ciascuna emissione dalla raffineria alla tossicità umana calcolata usando i risultati della LCA.

Figura 4. Contribution (%) of each emission from the refinery to human toxicity, calculated by LCA methodology.

dicazioni orientative per i successivi interventi tecnici o di

- esiste un problema di raccolta e controllo dei dati dell'EPER. Il lavoro svolto suggerisce la necessità di interventi atti a favorire la messa a punto di un piano di sorveglianza ambienta-
- interventi per la messa a punto di un piano di censimento di tutte le emissioni presenti sul territorio;
- una disciplina nell'uso dei combustibili;
- una limitazione delle concentrazioni al livello del suolo degli inquinanti definiti POP (inquinanti organici persistenti);
- una pianificazione territoriale (es: piani regolatori industriali, urbani e rurali, idonea collocazione) integrata con le esigenze della salute della popolazione.

Il processo di integrazione di lunghe catene di azioni ed effetti è una costruzione sociale molto interessante in cui l'evidenza scientifica, gli interessi dell'industria, il quadro legislativo e il dibattito politico si devono incontrare e negoziare soluzioni o conflitti. Il prerequisito fondamentale per un processo di partecipazione pubblica non può essere che una produzione trasparente e accessibile di dati. 17, f

#### Conflitti di interesse: nessuno.

Ringraziamenti. Un ringraziamento all'ufficio Aree speciali della Regione Siciliana, in particolare ad Antonino Cuspilici, per l'appoggio accordato.

- L'United Nations Environment Programme (UNEP) e la Society for Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) hanno lanciato recentemente una iniziativa chiamata Life Cycle Initiative, per promuovere l'utilizzo nel mondo delle pratiche di life cycle assessement.
- Nel corso del tempo si sono sviluppate diverse metodologie per la LCA e la standardizzazione di queste metodologie è stata compiuta dalla Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) e dall'International Standard Organization (ISO) che ha definito una norma di riferimento per l'applicazione della LCA: UNI EN ISO 14040. La struttura di LCA viene descritta nella normativa DIN/ISO 14040 (e seguenti).

- METI-LIS è un programma sviluppato dal Ministero dell'economia, commercio e industria del Giappone, sulla base del modello ISC del-l'EPA degli Stati Uniti. Sia il software sia i manuali sono disponibili in una versione giapponese e inglese.
- Ecoinvent con dati aggiornati al 2005, versione 1.2., Swiss Centre for Life Cycle Inventories, che copre più di 2.000 tipi di emissioni ambientali.
- Il potenziale di tossicità umana è un indice che esprime il danno potenziale di una unità di una sostanza chimica emessa nell'ambiente per un individuo, rispetto a una sostanza di riferimento, per esempio l'1,4-diclorobenzene, oppure il benzene per effetti cancerogeni o il toluene per effetti non cancerogeni nel caso dell'inquinamento atmosferico.
- La Convenzione «Accesso all'informazione, partecipazione in decision-making e accesso alla giustizia in materie ambientali» è stata adottata alla IV confe renza ministeriale «Ambiente per l'Europa», ad Aarhus, Danimarca, il 25 giugno 1998 ed è stata ratificata da 39 paesi e dalla Comunità europea.

## **Bibliografia**

- Unione europea. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control. Official Journal of the European Union, 29.1.2008.
- Barros MC, Bello P, Roca E, Casares JJ. Integrated pollution prevention and control for heavy ceramic industry in Galicia (NW Spain). J Hazard Mater 2007; 141: 680-692
- Comunità europea (2000). Commission Decision 2000/479/EC. Official Journal of the European Communities, 28.7.2000. http://eper.ec.europa.eu/eper/documents/comission\_17072000.pdf; ultima consultazione:
- Canter LW, Kamath J. Questionnaire Checklist for Cumulative Impacts. Environ Impact Assess Rev 1995; 15: 311-39.
- Signorino G, Pasetto R, Mucciardi M, Gatto E, La Rocca M, Mudu P. Commuting and Health: the Definition ff "Risk Areas", Mobility Patterns of Population and Epidemiological Cohort Studies. The Case Of Gela. ERSA Conference 2008, Liverpool.
- Karstens SAM, Bots PWG, Slinger JH. Spatial boundary choice and the views of different actors. Environ Impact Assess Rev 2007; 27(5): 386–407.
- Bien JĎ, Meer J ter, Rulkens WH, Rijnaarts HM. A GIS-based approach for the long-term prediction of human health risks at contaminated sites. Environment Modeling and Assessment 2005; 9 (4): 221-26.
- Hellweger FL, Wilson LH, Naranjo EM, Anid PJ. Adding Human Health Risk Analysis Tools to geographic Information Systems. Transactions in GIS 2002; 6(4): 471-84.
- ENI (2007). Autorizzazione Integrata Ambientale Sintesi non Tecnica. Raffineria Di Gela.
- 10. Paris I. I siti di interesse nazionale di Gela e Priolo: quadro ambientale e attività di Bonifica. Conferenza Approcci Sostenibili per la Gestione e la Bonifica di Mega. Siti: Nuove Prospettive. Venezia, 30.11.2007
- 11. Ricci P. (2007) La Raffineria di Gela S.p.A. http://www.sicilia.cgil.it/home/documenti/convenergia/ricci.pdf
- 12. Scientific Applications International Corporation, SAIC (2006). Life Cycle Assessment: Principles and Practice. EPA/600/R-06/060. www.epa.gov/ nrmrl/lcaccess/pdfs/600r06060.pdf
- 13. Curran M.A. Life Cycle Assessment: An International Experience. Environmental Progress 2000; 19(2): 65-71.
- 14. Christensen FM, Olsen SI. The Potential Role of Life Cycle Assessment in Regulation of Chemicals in the European Union. Int J LCA 2004; 9(5):
- 15. Huijbregts MAJ, Thisse U, Guinee JB et al. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA. Chemosphere 2000; 41: 541-73.
- 16. Huijbregts MAJ, Thissen Ü, Jager T, van de Meent D, Ragas AMJ. Priority assessment of toxic substances in LCA. II: Assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. Chemosphere 2000; 41: 575-88.
- UNECE. Convention on Access to Information, Public Participation in Decision-making and Access to Justice in Environmental Matters, aka the Aarhus Convention, 25 giugno 1998.



# Indagine ambientale per la predisposizione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria nella zona circostante la raffineria di Gela

Environmental studies for designing an air quality monitoring network in the Gela Refinery area

#### Mauro Rotatori, Rosamaria Salvatori

Consiglio nazionale delle ricerche, Istituto sull'inquinamento atmosferico, 00015 Monterotondo S. (Roma), Italy Corrispondenza: Mauro Rotatori, e-mail: rotatori@iia.cnr.it

Nel progettare una rete di monitoraggio dell'aria, la scelta dei siti in cui posizionare le centraline per il rilevamento degli inquinanti è sicuramente l'elemento più dibattuto poiché, oltre agli aspetti tecnici, come gli effetti degli inquinanti sull'ecosistema e sulla salute umana, vanno tenuti in considerazione anche gli aspetti socio-economici di tali scelte.

Nell'ambito dell'applicazione della direttiva 96/61/CE, IPPC, il monitoraggio interno ed esterno alle aziende viene a essere uno degli impegni maggiori che le stesse dovranno affrontare una volta ottenuta l'autorizzazione integrata ambientale (AIA). Già in molte delle attuali autorizzazioni viene prescritta la realizzazione di stazioni per il monitoraggio in continuo degli inquinanti considerati i traccianti delle emissioni in atmosfera dell'impianto.

A tale scopo il posizionamento e l'equipaggiamento delle stazioni di rilevamento degli inquinanti atmosferici deve essere quanto più rappresentativo e significativo, oltre che specifico dell'impianto in oggetto.

Per tale motivo è indispensabile tenere conto dei criteri stabiliti dalle direttive europee e nazionali<sup>1</sup> che indicano, per esempio, il numero, il tipo di stazioni e le distanze minime dalle possibili fonti di inquinamento che devono essere osservate per il posizionamento. L'innovazione contenuta in questi documenti è aver stabilito la necessità di una approfondita conoscenza del territorio mediante dati di campo e produzione di mappe tematiche, dando particolare rilievo all'analisi dei siti industriali posti in prossimità delle aree urbane.

Per soddisfare appieno i criteri stabiliti dalle normative europee, l'utilizzo di un geographic information system (GIS) risulta essere lo strumento più idoneo poiché permette di rappresentare con estrema accuratezza il territorio, integrando e mettendo in relazione dati di natura chimico-fisica, demografica e ambientale.<sup>2</sup> Le carte di copertura e uso del suolo sono la base per ogni analisi territoriale e possono essere ottenute da immagini satellitari o fotografie aeree digitali mediante tecniche di classificazione. Queste carte sono il punto di partenza per ogni analisi territoriale e sono essenziali per ogni successiva integrazione con i dati atmosferici.<sup>3</sup> Infatti, integrando le carte di uso del suolo con le mappe di concentrazione degli inquinanti è possibile individuare le aree urbanizzate e vegetate sottoposte per lunghi periodi di tempo ad alti livelli di inquinamento e quindi circoscrivere i siti dove posizionare le centraline per la rete di monitoraggio ambientale in accordo con la normativa vigente.<sup>4,5</sup> Alla luce di quanto sopra esposto, la Raffineria di Gela ha commissionato al CNR lo studio per l'adeguamento della propria rete di monitoraggio, finalizzato all'identificazione del numero di postazioni, della loro localizzazione e del loro equipaggiamento strumentale, in conformità con la normativa italiana vigente in materia e con le direttive comunitarie che, all'epoca del conferimento, erano in corso di recepimento.

#### Campionamento

La prima fase di attività ha previsto l'acquisizione di dati relativi alla concentrazione di inquinanti atmosferici tramite la realizzazione di quattro campagne di misura stagionali con campionatori passivi esposti per 30 giorni, nel periodo compreso tra gennaio 2005 e novembre 2005.

Si è pertanto sviluppato un piano di monitoraggio avente la finalità di fornire la mappe di concentrazione di: ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) e composti organici volatili (COV) con speciazione di benzene, toluene e xilene (BTX).6,7

Utilizzando come base cartografica le tavolette IGMI scala 1:250.00, il territorio è stato suddiviso secondo una griglia a maglie regolari di 2,5x2,5 km (in totale 72 punti di campionamento); all'interno di ogni maglia è stato posizionato un set di campionatori passivi.

#### Microinquinanti organici

Per quanto concerne i campioni di aria ambiente, la normativa italiana sul controllo della qualità dell'aria prevede la determinazione dei microinquinanti organici presenti in atmosfera attraverso l'esecuzione di campagne sperimentali. I campioni di aria ambiente sono costituiti dal particolato atmosferico captato da un filtro in fibra di quarzo e dalla fase semivolatile adsorbita su una schiuma poliuretanica (PUF).

Il protocollo di analisi è basato su un adattamento interno dei metodi di riferimento dell'EPA per l'analisi dei composti organici tossici in aria-ambiente (TO-9A, TO-13A).



## Metodologia di analisi

Per le campagne di monitoraggio di Gela sono stati utilizzati campionatori passivi Analyst sviluppati e brevettati dall'Istituto sull'inquinamento atmosferico del CNR. Questo campionatore è un dispositivo concepito per consentire campagne di monitoraggio di durata mensile. Gli Analyst possono essere dislocati nell'area di studio in numero sufficientemente elevato di siti in modo da garantire copertura territoriale adeguata per analisi a scala significativa.

Il campionamento avviene semplicemente esponendo all'aria il dispositivo, aperto, per un tempo prefissato in funzione della presunta concentrazione delle specie di interesse. Il tempo di esposizione è l'intervallo di tempo che passa tra l'apertura e la chiusura del dispositivo. Terminato il tempo di esposizione del campione il dispositivo viene portato in laboratorio e analizzato.

I composti organici presenti nell'aria ambiente sotto forma di gas o vapore vengono fatti adsorbire su un substrato di carbone attivo; i campionatori vengono in seguito eluiti con solfuro di carbonio esente da benzene e analizzati per via gascromatografica accoppiata a un rivelatore FID.

Gli altri inquinanti (NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) sono adsorbiti su un opportuno substrato; i campionatori eluiti con una soluzione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>; nitriti, nitrati o solfati sono determinati mediante cromatografia ionica.

#### Microinquinanti organici

Il filtro in fibra di vetro e il PUF sono stati estratti contemporaneamente con un estrattore Soxhlet utilizzando toluene come solvente, per 24 ore. Prima di dare inizio alla fase di estrazione è stata aggiunta una miscela di standard marcati, idonei alla quantificazione e alla determinazione isomerospecifica, nonché al calcolo del recupero durante le fasi di estrazione, purificazione e arricchimento.

Al termine dell'estrazione l'estratto è stato portato a piccolo volume (circa 10 ml): un'aliquota è stata destinata all'analisi degli IPA (1/10) e la rimanente alla determinazione di PCDD/PCDF. ■ IPA. L'aliquota è stata marcata con gli standard deuterati,

concentrata a un piccolo volume finale e purificata su una colonnina Pasteur riempita di silice attivata. La determinazione degli IPA è stata effettuata mediante HRGC/MS accoppiato a uno spettrometro di massa a trappola ionica operando in modalità SIM (single ion monitoring).

■ PCDD/F. L'aliquota è stata trasferita quantitativamente su colonna cromatografica multistrato ed eluita con esano. L'eluato è stato trasferito su microcolonna in vetro riempita di allumina. Le soluzioni eluite contenenti PCDD/PCDF sono state concentrate e riprese con miscele di standard interni per il calcolo del recupero, prima di essere sottoposte ad analisi gascromatografica. Gli analiti sono stati determinati mediante analisi HRGC/HRMS operando in modalità SIM (single ion monitoring)

Sono stati quantificati i 17 isomeri tossici per le PCDD/F che hanno una tossicità equivalente alla diossina più tossica (2,3,7,8tetraclorodibenzodiossina) a meno di un fattore di proporzionalità. Si è ottenuta in tal modo una somma I-TEQ che esprime la concentrazione equivalente di 2,3,7,8-TCDD. Quando la concentrazione trovata è risultata essere al di sotto del limite di rilevabilità si è considerata per ogni isomero una concentrazione pari alla metà di tale limite.

Il valore di diossine e furani è stato calcolato effettuando la somma dei congeneri previamente moltiplicati per il rispettivo fattore di tossicità equivalente relativo alla 2,3,7,8-TCDD (I-TEF).

#### Metalli

I filtri campionati sono stati solubilizzati con attacco acido mediante un mineralizzatore a microonde secondo le modalità indicate nella norma UNI EN 14902:2005. Le soluzioni ottenute sono state filtrate su membrane di nitrato di cellulosa per l'eliminazione dei solidi residui e analizzate mediante spettroscopia di emissione al plasma accoppiata alla spettrometria di massa.

#### Risultati

Per un migliore posizionamento delle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria, nella direttiva europea (DM 60/2002) viene richiesta anche l'analisi delle caratteristiche ambientali del territorio limitrofo.

Pertanto, per analizzare la distribuzione degli inquinanti nel territorio, dalle misure puntuali ricavate dall'analisi dei cam-

> pionatori passivi sono state realizzate carte di concentrazione utilizzando, come metodo di interpolazione spaziale, il metodo IDW (inverse distance weight).

Considerando i valori di soglia suggeriti dalla normativa vigente (direttiva 99/30/CE per SO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>, direttiva 00/69/CE per il benzene, direttiva 02/3/CE per O<sub>3</sub>) so-

μg/m <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NOx	NO <sub>2</sub>	benzene	toluene	xileni	COV tot
classe 1	0-20	0-20	0-13	0-13	0-3	0-8	0-8	0-16
classe 2	20-41	20-40	13-26	13-26	3-6	8-16	8-16	16-33
classe 3	41-62	40-60	26-40	26-40	6-10	16-25	16-25	33-50
classe 4	62-83	60-80	40-53	40-53	10-13	25-33	25-33	50-66
classe 5	83-104	80-100	53-66	53-66	13-16	33-41	33-41	66-83
classe 6	104-124	100-120	66-80	66-80	16-20	41-50	41-50	83-100
classe 7	>125	>120	>80	>80	>20	>50	>50	>100

Tabella 1. Classi di concentrazione utilizzate per le carte di distribuzione degli inquinanti. Table 1. Concentration classes used for distribution maps of pollutants.



#### PREDISPOSIZIONE DELLA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

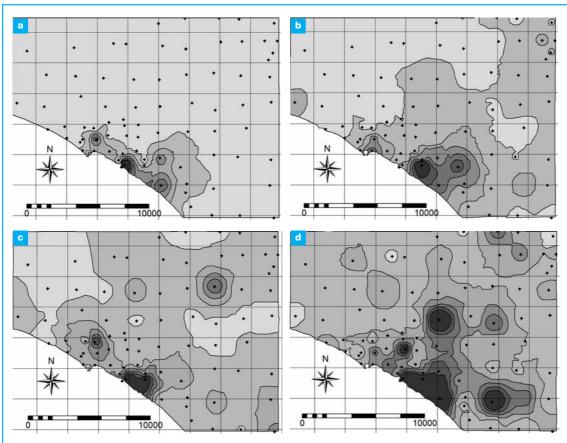


Figura 1. Carte di distribuzione dei composti organici volatili (COV) nelle 4 campagne di monitoraggio. a) Gennaio-Febbraio 2005, b) Aprile-Maggio 2005, c) Luglio-Agosto 2005, d) Ottobre-Novembre 2005.

Figure 1. Distribution maps of volatile organic compounds relative to the four monitoring campaigns: a) Jan-Feb 2005, b) Apr-May 2005, c) Jul-Aug 2005, d) Oct-Nov 2005.

no state definite 7 classi di concentrazione con cui rappresentare le mappe di distribuzione dei singoli inquinanti (tabella 1). In figura 1 sono riportate, a titolo di esempio, le carte della distribuzione dei composti organici volatili (COV) misurati durante le quattro campagne.

In parallelo a queste elaborazioni, per completezza di analisi, è stata acquisita un'immagine multispettrale Landsat 5 TM del 20 luglio 2004. Le caratteristiche di ripresa del sensore thematic mapper (TM) permettono, infatti, di esaminare territori sufficientemente estesi con un dettaglio spettrale idoneo alla realizzazione di carte di copertura del suolo con scala variabile tra 1:50.000 e 1:100.000.

L'immagine Landsat è stata elaborata e classificata spettralmente distinguendo le principali unità territoriali, riconducibili a sei classi del Corine land cover (livello 2). Considerando che lo studio era rivolto alle aree urbane e industriali, è stata effettuata un'ulteriore analisi in componenti principali che ha permesso di raggiungere un maggiore dettaglio nella classificazione del territorio (livello 3 del Corine).

In figura 2 è riportato un dettaglio dell'immagine TM dell'area di studio in cui sono visibili, in prossimità della costa, l'abitato e la limitrofa area industriale; il territorio circostante la città è principalmente caratterizzato da aree agricole; solo nelle regioni più interne sono state individuate aree con limitata copertura forestale.

Al fine di analizzare la variazione spaziale e temporale dei valori di concentrazione è stato predisposto un sistema informativo territoriale in cui come strati informativi si è utilizzata anche la cartografia tematica ottenuta dall'elaborazione dei dati di inquinanti e dalle immagini TM.

A seguito di una sequenza di *query* è stato pertanto possibile realizzare 8 carte di sintesi con cui rappresentare come le diverse classi di concentrazione degli inquinanti si distribuiscono nel territorio nel corso delle stagioni. Dalle mappe di sin-

tesi di ogni inquinante sono state estratte le aree con valori di concentrazione superiori alla classe 3 (tabella 1) per più di due campagne; a queste aree sono stati attribuiti dei codici identificavi sia della classe di ricorrenza sia del tipo di inquinante. Questa analisi, ripetuta per tutti gli inquinanti, ha permesso di verificare se nel tempo, su una stessa area, si sono concentrati valori simili per tutti i composti o se si sono riscontrati andamenti particolari da correlare con le caratteristiche del territorio.

L'integrazione delle carte di sintesi ha permesso di individuare  $NO_x$ ,  $O_3$  e COV come rappresentativi della qualità dell'aria nell'area di studio. E' stata pertanto realizzata una carta, definita delle ricorrenze multiple, con cui evidenziare le aree in cui si registrano più di due ricorrenze per ogni inquinante (figura 3).

La carta delle ricorrenze multiple è stata quindi integrata con la carta di uso del suolo al fine di identificare le aree più idonee per l'ubicazione dei diversi tipi di stazioni di monitoraggio, sulla base dei criteri Euroairnet. Sulla base di tali criteri le stazioni di monitoraggio vengono classificate a seconda della tipologia (traffico, background e industriale) e delle caratteristiche dell'area in cui sono collocate (residenziale, industriale, agricola). Le stazioni di background rurale, utilizzate per il monitoraggio di inquinamento dovuto a fenomeni di trasporto a lungo raggio, sono da posizionare all'esterno dei grandi centri urbani, in aree prevalentemente agricole, soggette a fenomeni di inquinamento fotochimico; le stazioni da traffico potranno essere collocate in prossimità del centro urbano, mentre le stazioni industriali in prossimità degli impianti, ma tenendo in debita considerazione la densità abitativa e la distribuzione areale dei vari inquinanti.

A titolo di esempio sulla carta delle ricorrenze multiple (figura 3) sono stati individuati alcuni siti potenziali in cui collocare le stazioni di background rurale (siti 1, 2), le stazioni industriali (siti 3, 4) e le stazioni da traffico (sito 5).

Per ogni sito individuato è stato definito un'areale di 800 metri di raggio al cui interno permangono le condizioni ottimali per il posizionamento delle stazioni di monitoraggio. Il posizionamento infatti non può prescindere da condizioni al contorno di carattere puramente tecnico, quali agibilità del sito o presenza della rete di distribuzione dell'energia elettrica. Questa analisi di dettaglio può essere effettuata con dati telerilevati solo se si utilizzano immagini ad altissima risoluzione spaziale.

## Microinquinanti organici

- *IPA*. Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici, il DM 152/07 prevede solo un valore limite, per il benzo(a)pirene, pari a 1 ng/Nm³: in tutti i campionamenti i valori sono risultati abbondantemente al di sotto di tale limite. Avendo effettuato la speciazione di ulteriori 13 idrocarburi policiclici aromatici, in tabella 2 vengono ricapitolate anche le somme dei 14 composti.
- PCDD/F. Per quanto riguarda diossine e furani, le linee gui-

da in Europa per la qualità dell'aria indicano che in ambienti urbani di norma sono stimati valori attorno ai 100 fg/Nm³, mentre concentrazioni in aria ambiente pari o superiori a 300 fg/Nm³ sono indice di sorgenti locali di PCDD/F che è necessario identificare e controllare.<sup>8</sup>

Nel nostro caso c'è da dire che si rilevano valori decisamente bassi (inferiori ai 20 fg/Nm³) per le prime due campagne, mentre si rilevano concentrazioni più elevate per la terza campagna, effettuata a luglio presso la centralina 6 vicino alla centrale Agip e, in misura minore, per la quarta campagna, effettuata presso la centralina 1 a ottobre.

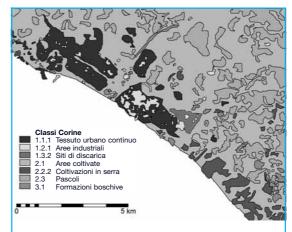


Figura 2. Particolare della carta di copertura del suolo ottenuta classificando l'immagine Landsat TM, luglio 2005. L'area copre circa 30 km.

Figure 2. Land cover map (particular) derived by Landsat TM image classification (July 2005).

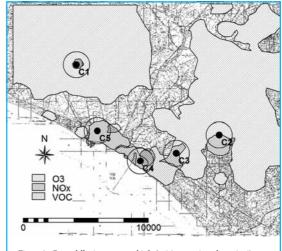


Figura 3. Carta delle ricorrenze multiple (• siti proposti per le stazioni).

Figure 3. Multiple occurrences map (• site proposed for monitoring station).

#### PREDISPOSIZIONE DELLA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

La tabella 3 riporta i valori di concentrazione di PCDD/F determinati in ogni sito in ogni campagna.

Il DM 2 aprile 2002 n. 60 (recepimento della direttiva 1999/30/CE) fissa per il piombo un limite di 0,5 μg/m<sup>3</sup>. Per quanto riguarda arsenico, cadmio e nichel, il DLgs 3 agosto 2007 n. 152 (recepimento della direttiva 2004/107/CE) stabilisce i valori obiettivo in 6, 5 e 20 ng/m<sup>3</sup>, rispettivamente. La tabella 4 elenca i valori medi di questi metalli rilevati in ogni campagna.

IPA (ng/Nm³)								
campagna	gennaio	aprile	luglio	ottobre				
benzo(a)pirene	0,17	0,04	0,02	0,11				
IPA da fluorantene a DB(a,h)Py	6,68	3,42	1,29	6,90				

Tabella 2. Valori di Benzo(a)pirene e sommatoria IPA. Table 2. Benzo[a]pyrene and PAH sum concentration values.

∑ PCDD/F I-TEQ (fg/Nm³)									
campagna gennaio aprile luglio ottobre									
PCDD									
PCDF									
somma PCDD/PCDF	8,01	11,45	220,81	95,11					

Tabella 3. Valori di concentrazione di PCDD/PCDF. Table 3. PCDD/PCDF concentration values.

Metallo (ng/m³)									
limite di legge (ng/m3)									
As 6 (DLgs. 152/07)	0,8	1,3	0,3	0,4					
Cd 5 (DLgs. 152/07)	0,3	0,4	0,5	0,5					
Cr	2,9	3,7	2,9	2,1					
Ni 20 (DLgs. 152/07)	3,5	3,2	10,0	3,0					
Pb 500 (DM 60/2002 All. IV)	3,3	3,5	5,4	5,3					
V	1,2	3,1	18,1	2,3					

Tabella 4. Valori medi di concentrazione dei metalli. Table 4. Metals concentration mean values.

#### Conclusioni

Per applicare in modo corretto la normativa europea relativa alla qualità dell'aria in aree urbane e industriali, nella fase di progettazione di una rete di monitoraggio è necessario utilizzare diverse metodologie di indagine che comprendono sia l'analisi chimica delle sostanze contenute in atmosfera sia una dettagliata analisi del territorio da monitorare.

L'analisi territoriale può essere condotta in maniera efficiente se si utilizzano immagini satellitari e/o aree, opportunamente elaborate, per la realizzazione delle carte di uso/copertura del suolo. Uno dei vantaggi di tale approccio è la possibilità di disporre di immagini aggiornate e con risoluzione al suolo funzionale alla scala di indagine.

Inoltre, l'impiego di metodologie GIS per gestire i dati degli inquinanti, acquisiti mediante opportune campagne di misura, permette di analizzare la distribuzione spaziale degli inquinanti in relazione alle caratteristiche del territorio.

Dall'integrazione dei dati chimici e dei dati territoriali è possibile delineare le caratteristiche della rete di monitoraggio dell'aria in pieno accordo con la normativa e con la massima attenzione per la salute umana.

Conflitti di interesse: l'attività descritta nel presente lavoro è stata finanziata dalla Raffineria di Gela.

#### **Bibliografia**

- European Environment Agency (1999). Criteria for EUROAIRNET -The EEA Air Quality Monitoring and Information Network. Technical Report n. 12.
- Sengupta S, Patil RS, Venkatachalam P. Assessment of population exposure and risk zones due to air pollution using the geographical information system. Comput Environ Urban Syst 1996; 20: 191-99.
- Weiers S, Bock M, Wissen M, Rossner G. Mapping and indicator approaches fort he assessment of habitats at different scales using remote sensing and GIS methods. Landsc Urban Plan 2004; 67: 43-65
- Aleksandropoulou V, Lazaridis M. Spatial distribution of gaseous and particulate matter emissions in Greece. Water Air Soil Pollut 2004; 153:15-34.
- Stedman JR, Keith JV, Campbell GW, Goodwin JWL, Downing CEH. New high resolution maps of estimated background ambient NO, and NO<sub>2</sub> concentrations in the U.K. Atm Environ 1997; 31: 3591-602.
- 6. De Santis F, Allegrini I, Fazio MC, Pasella D, Piredda R. Development of a passive sampling technique for the determination of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide in ambient air. Anal Chim Acta 1997; 346: 127-34.
- De Santis F, Fino A, Menichelli S, Bazzana C, Allegrini I. Monitoring the air quality around an oil refinery through the use of diffusive sampling. Anal Bioanal Chem 2004; 378: 782-88.
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe. European series n. 91, 2<sup>nd</sup> edition.



# Proposta di modello concettuale per la stima dell'esposizione nell'area vasta del sito di interesse nazionale di Gela

Conceptual model for the estimate of human exposure in a contaminated area: proposal for Gela National priority site

#### Simonetta Tunesi

Environment Institute University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK Corrispondenza: Simonetta Tunesi, e-mail: s.tunesi@ucl.ac.uk

#### Obiettivo di questa proposta metodologica

In questa nota si presenta una metodologia per la stima dell'esposizione della popolazione a sostanze pericolose che contaminano le matrici ambientali in un territorio di ampie dimensioni. Questa proposta intende offrire un supporto metodologico per la valutazione del rischio sanitario posto dalla contaminazione e dall'inquinamento generati dalle attività di poli industriali che rientrano nel Programma nazionale di bonifica (DM 468/2001). Per questi siti, la valutazione dell'esposizione diviene un esercizio complesso che non può essere condotto con metodi semplificati ma richiede l'applicazione di una metodologia sviluppata specificamente. La metodologia qui proposta è in grado di utilizzare al meglio un'ampia base di dati di qualità delle matrici ambientali ed è stata elaborata per valutare il contributo sia delle fonti di inquinamento interne ai siti industriali sia di quelle esterne, che producono contaminazione diffusa sovrapposta ai fenomeni generati all'interno del sito.

L'entrata in vigore di REACH fornisce una vasta letteratura e una serie di protocolli, i Guidance documents, 1 di supporto nell'impostazione di questa metodologia e nella stima dell'esposizione e che sono stati qui considerati assieme a un'ampia rassegna internazionale.

La metodologia proposta si sviluppa secondo le seguenti fasi: ■ individuare tutte le vie di esposizione potenzialmente attive per la popolazione esposta alla contaminazione generata dalla presenza di un sito inquinato mediante lo sviluppo di un modello concettuale (MC) preliminare che mette in relazione il sito inquinato con l'ambiente dell'area vasta;

- formulare scenari di esposizione per i diversi segmenti della popolazione potenzialmente esposta nell'area vasta;
- progettare campagne di monitoraggio delle matrici ambientali nell'area vasta per ottenere misure dirette della natura, tipo ed estensione della diffusione delle sostanze inquinanti; i dati di concentrazione devono essere elaborati in mappe dell'area vasta che permettano di stabilire quali vie di esposizione siano realmente attive per arrivare a definire il modello concettuale definitivo;
- stimare il valore delle **dosi di esposizione** per ogni scenario e il conseguente rischio sanitario; ipotizzare relazioni di nesso causale tra la contaminazione e gli effetti sulla salute; essendo

una descrizione anche spaziale, questa metodologia permette di correlare queste stime del rischio con i risultati di studi di biomonitoraggio della popolazione (analisi sangue, urine, capelli eccetera); inoltre, consente di considerare anche l'esposizione derivante dall'assunzione di cibo contaminato.

Sulla base delle criticità ambientali che più contribuiscono all'esposizione e al conseguente rischio sanitario, è possibile definire le priorità per gli interventi di bonifica e di risanamen-

Questa metodologia, se applicata nella sua interezza, porta al calcolo del valore numerico del rischio sanitario derivante dalla contaminazione dell'ambiente compreso nell'area vasta. La possibilità di condurre la valutazione quantitativa del rischio è strettamente dipendente dalla disponibilità di un'ampia base di dati relativa alla concentrazione delle sostanze inquinanti nelle diverse matrici ambientali e alle caratteristiche ambientali e territoriali dell'area vasta investigata, dati che permettono di definire con precisione la distribuzione dell'inquinamento nelle singole matrici ambientali.

Per essere elaborati in cartografie di dettaglio che interessino tutta l'area vasta e descrivano la distribuzione delle sostanze inquinanti nelle diverse matrici ambientali, i valori di concentrazione per ogni singola matrice devono essere ottenuti con metodi di campionamento, analisi che li rendano comparabili: ciò è possibile solo a seguito della progettazione ed esecuzione di campagne di monitoraggio eseguite sulla base di specifici protocolli. Un esempio di questa metodologia di campionamento è presentata per il caso del sito poli-industriale di Mantova.<sup>2,3</sup>

La metodologia per la stima dell'esposizione è stata sviluppata compiutamente nel caso del sito inquinato Brescia Caffaro<sup>4</sup> e applicata a PCB e PCDD/F utilizzando per una stima quantitativa del rischio sanitario l'ampia base di dati sulla qualità delle matrici ambientali ottenuta sulla base di estese campagne di monitoraggio condotte da Comune di Brescia, AR-PA e ASL.<sup>5-7</sup> Inoltre, l'ASL di Brescia aveva condotto una vasta campagna di biomonitoraggio che ha permesso la comparazione dei livelli di rischio calcolati con questa metodologia dell'esposizione con i risultati ottenuti per un primo significativo campione di popolazione.

La quantificazione dell'esposizione esula dalle finalità di questa



proposta: infatti il sito di Gela si presenta ancora più complesso di quello di Brescia. Per il sito multi-industriale di Gela e per l'area vasta si formula quindi una proposta di applicazione qualitativa della metodologia formulando un modello concettuale preliminare e uno scenario preliminare generale di esposizione. Il MC preliminare potrà costituire, a seguito dell'elaborazione al necessario dettaglio spaziale dei dati di contaminazione, la base per formulare il MC definitivo e stimare le dosi di esposizione attuali o formulare scenari di esposizione passata. Si sottolinea che i software commercialmente disponibili (tra cui Risk, RBCA, Giuditta) per la stima del rischio sanitario derivante dalla contaminazione del suolo all'interno dei confini di proprietà di un sito inquinato sono, per numerosi motivi di ordine tecnico e scientifico, inadeguati a impostare e sostenere studi delle dimensioni e complessità richieste dai siti inquinati di interesse nazionale.

La formulazione di un MC preliminare, l'uso dei risultati della caratterizzazione dell'area vasta per definire il MC definitivo e la stima dell'esposizione sono esercizi complessi che richiedono la collaborazione di numerosi esperti e l'elaborazione di una grande mole di dati. In particolare, per il sito di Gela è a disposizione una notevole quantità di dati ricavati dalle attività di caratterizzazione 50m x 50m eseguite da soggetti privati e da soggetti pubblici nelle aree esterne. Questa proposta metodologica potrà trovare completamento unicamente utilizzando i risultati di un'elaborazione numerica e cartografica/GIS dei dati disponibili.

#### Introduzione

La contaminazione generata da poli industriali di grandi dimensioni, o con produzioni industriali ad alto rischio di inquinamento attive fin dall'inizio del secolo scorso, interessa ampie zone del territorio che li ha ospitati.

Le principali matrici contaminate nei siti inquinati sono il sottosuolo e le acque sotterranee; per queste, la normativa italiana e gli esempi internazionali stabiliscono le concentrazioni di riferimento della qualità ambientale.

In generale, l'inquinamento mostra i picchi di concentrazione all'interno dei siti, dove possono ancora essere attive sorgenti di contaminazione primaria (per esempio, nel caso vi sia la presenza di una fase organica in galleggiamento nelle acque sotterranee o di rifiuti industriali interrati). Ma nei siti di grandi dimensioni e di prolungata attività la contaminazione si è in generale estesa all'esterno dei confini di proprietà interessando più matrici ambientali con diversa intensità in base alle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze emesse e dell'ambien-

Le principali domande cui si deve dare risposta nell'impostare la stima dell'esposizione per la popolazione di un territorio vasto e il calcolo del rischio sanitario conseguente sono:

quali sono il livello di esposizione a specifiche sostanze tossiche e il rischio sanitario per la popolazione che vive in quel determinato territorio?

- ■a quali fonti, sia interne sia esterne al sito inquinato, è dovuta l'esposizione?
- è possibile ricostruire/simulare le condizioni di esposizione del passato quando le condizioni di emissione erano diverse e probabilmente peggiori?
- quali sono gli interventi di bonifica o di messa in sicurezza d'emergenza prioritari, il cui beneficio sia reale e significativo, attuabili per ridurre l'esposizione dei cittadini?
- quali sono i dati o le informazioni che è necessario acquisire per completare le conoscenze e definire con minore incertezza il valore dei livelli di esposizione?

Il calcolo delle concentrazioni residue, utilizzato dalla corrente normativa sulla bonifica dei siti contaminati per l'individuazione degli obiettivi di bonifica di singoli siti inquinati, può essere considerato come un'indicazione complementare e di qualche utilità nel fornire indicazioni preliminari, ma non può assolutamente sostituirsi all'applicazione di una metodologia specifica a causa della complessità delle risposte che la stima dell'esposizione e il finanziamento degli interventi di bonifica e risanamento richiedono per un territorio vasto.

## Sintesi della metodologia proposta per la stima dell'esposizione in un'area vasta

Differenza tra stima qualitativa e quantitativa: il metodo diretto

Per valutare gli effetti della contaminazione delle matrici ambientali sulla salute della popolazione e sull'ambiente a livello internazionale sono state proposte metodologie definite di «stima dell'esposizione». In realtà, dalla letteratura non sono disponibili casi di effettiva stima del rischio derivante da inquinamento di aree vaste, ma unicamente proposte metodologiche di diverse agenzie europee (es: EUSES, CSOIL)<sup>8,9</sup> e internazionali (es: USEPA, 10-12 Ministero della salute canadese). <sup>13</sup> A questo proposito si ricorda l'importanza del ruolo che ora rivestono i Guidance documents prodotti per l'applicazione della normativa REACH.<sup>1</sup>

Nella proposta che qui si presenta, la stima dell'esposizione è basata sulla definizione del modello concettuale (MC) dell'area vasta. Fase preliminare e necessaria alla definizione di un MC è la ricostruzione di un quadro dettagliato che, sulla base della storia industriale e della descrizione delle caratteristiche territoriali e ambientali del sito industriale e dell'area vasta, permetta di stabilire le relazioni tra le fonti della contaminazione e la popolazione.

La quantificazione dell'esposizione può essere eseguita per la situazione presente o per una situazione passata; quest'ultimo esercizio è possibile unicamente in presenza di risultati di campagne di monitoraggio condotte nel passato e che presentino il livello di affidabilità necessario per l'utilizzo dei dati ai fini della modellizzazione.

Una distinzione fondamentale relativa alla qualità delle stime ottenibili è data dal fatto che nel quantificare le dosi di assunzione di una specifica sostanza si utilizzino dati di con-

centrazione misurati a seguito di campagne di monitoraggio delle matrici ambientali dell'area vasta, con un metodo diretto, o valori di concentrazione stimati sulla base di modelli di diffusione, metodo indiretto.

Il metodo diretto garantisce una migliore qualità delle stime poiché utilizza dati reali.

Il metodo indiretto utilizza i valori di concentrazione calcolati mediante modelli di «fate and transport», cioè da equazioni o modelli matematici più o meno complessi che descrivono i meccanismi di ripartizione di una sostanza tra le fasi ambientali e la sua diffusione spaziale. Inoltre, i modelli semplificati di calcolo del rischio assumono che la sorgente sia un «focolaio» e abbia una dimensione limitata e inquinamento elevato, mentre il caso in esame richiede di considerare una contaminazione diffusa su ampia scala e che può presentare concentrazioni ridotte.

Le stime effettuate per il sito di Brescia hanno dimostrato l'importanza dell'ingestione di specifiche sostanze pericolose attraverso il cibo/dieta media e/o i vegetali prodotti in loco nell'esposizione totale. L'assunzione tramite la dieta può risultare predominante. Ma i software commerciali non permettono di includere queste vie di esposizione nella stima totale.

Nel caso di un'area vasta come il territorio perimetrato per il sito di Gela si ritiene che solo l'applicazione del metodo diretto possa fornire stime attendibili per descrivere la situazione presente. E si suggerisce che le campagne di monitoraggio mirate a fornire i dati necessari al calcolo dell'esposizione siano estese ai componenti della dieta media e degli alimenti (pescato, vegetali) prodotti in loco.

Per la determinazione dell'esposizione in periodi passati, in assenza di dati di distribuzione degli inquinanti ottenuti con misurazioni dirette diviene necessario applicare modelli di diffusione ambientale da riferire a specifiche situazioni temporali ricostruite. Per aree di queste dimensioni l'applicazione di modelli semplificati è associata a incertezze troppo elevate e si ritiene necessario l'impiego di modelli matematici di adeguata complessità.

Poiché l'incertezza del valore finale della dose di esposizione dipende dall'incertezza associata sia alla misura delle concentrazioni nelle matrici ambientali, sia alle assunzioni che si compiono nello scegliere i valori dei parametri di esposizione, è più corretto parlare di stima che di calcolo della dose assunta e dell'esposizione.

#### Vie di esposizione potenziali e attive

Come richiesto dalla normativa nazionale e internazionale, la stima dell'esposizione e la valutazione del rischio ai fini della bonifica dei siti inquinati sono possibili unicamente sulla base di un'estesa e dettagliata descrizione del territorio e dell'ambiente in cui si trova il sito inquinato. 14,15 Devono essere quantificati i seguenti elementi:

- localizzazione dei focolai di inquinamento e distribuzione delle sostanze inquinanti nelle matrici ambientali;
- caratteristiche dei veicoli in cui migrano le sostanze inqui-

- nanti: morfologia, geologia e idrogeologia; reticolo delle acque superficiali; condizioni meteorologiche ecc.;
- caratteristiche chimico-fisiche e tossicità delle sostanze di interesse per il sito che governano i meccanismi di rilascio dalle sorgenti e i processi di migrazione e trasporto nelle matrici ambientali:
- localizzazione dei punti di esposizione dei ricettori potenziali e concentrazione degli inquinanti in quei punti.

Sulla base di queste conoscenze e della ricostruzione storica di tutte le fonti primarie potenzialmente attive nel sito industriale si formula il MC preliminare.

Una via/percorso di esposizione descrive come il contaminante si muove nell'ambiente dalla sorgente al bersaglio: la popolazione nel caso di rischio sanitario, gli altri organismi viventi nella stima del rischio ambientale ed ecologico.

Definire un percorso di esposizione richiede l'individuazione dei seguenti elementi:

- ■la sorgente della contaminazione;
- la matrice ambientale che funge da veicolo della sostanza inquinante;
- il bersaglio/ricettore umano o ecologico;
- il punto di esposizione;
- ■le modalità di assunzione.

La migrazione delle sostanze inquinanti può avvenire attraverso i seguenti veicoli:

- acque superficiali;
- suolo contaminato: da qui possono per esempio formarsi polveri;
- atmosfera: da qui possono diffondersi sia le sostanze volatili sia il particolato inquinato;
- acque sotterranee: le sostanze inquinanti possono essere trasportate dal flusso delle acque sotterranee e raggiungere bersagli, come i pozzi di prelievo delle acque potabili;
- sedimenti marini o delle acque superficiali.

Il punto di esposizione è il luogo in cui avviene il contatto con la sostanza contaminante: le persone possono essere esposte agli inquinanti nel luogo di lavoro o nell'ambiente urbano in cui risiedono (sia all'esterno, sia all'interno delle abitazioni).

Il bersaglio della contaminazione, o ricettore, è la persona (o il componente animale o vegetale dell'ecosistema) esposto alla contaminazione nel punto di esposizione.

La modalità di esposizione è il modo in cui avviene il contatto tramite cui la sostanza contaminante entra nel corpo umano. Si distinguono tre classi principali:

- ingestione di materiale contaminato: cibo, acqua sotterranea impiegata a uso potabile, suolo, rifiuti;
- inalazione: avviene con la respirazione e l'immissione nel corpo di sostanze presenti sia in fase di vapore o gas, sia adsorbite alle particelle sospese in atmosfera;
- contatto dermico: alcuni contaminanti presenti in acqua, aria e suolo possono essere assorbiti direttamente attraverso la pelle.



#### MODELLO CONCETTUALE DELLA STIMA DELL'ESPOSIZIONE

#### Ripartizione di una sostanza inquinante tra le matrici ambientali e diffusione nell'ambiente

Il modo e la forma (solida, liquida, gassosa) con cui una sostanza viene immessa nell'ambiente e la matrice ambientale in cui si accumula a seguito dell'immissione ne influenzano la distribuzione nelle altre matrici, la mobilità nell'ambiente, la disponibilità all'assorbimento vegetale e il manifestarsi della tossicità.

Per prevedere in quali punti di esposizione sarà possibile ritrovare le sostanze contaminanti emesse dalle attività industriali attribuibili al sito inquinato o dalle altre fonti presenti nel territorio, è necessario comprendere sulla base di quali processi chimico-fisici le sostanze si ripartiscono tra le matrici ambientali e si diffondono nell'ambiente dell'area vasta.

Le proprietà chimico-fisiche di una sostanza inquinante determinano la sua distribuzione tra le diverse matrici ambientali: potrà per esempio trasferirsi sulla fase solida del sottosuolo e non essere trasportata con il flusso di falda, oppure restare in soluzione e muoversi con l'acquifero o, invece, volatilizzare. 16 D'altro lato, le caratteristiche del sottosuolo e dei sedimenti rendono il substrato solido più o meno adatto a trattenere le sostanze inquinanti: la sabbia, per esempio, non ha capacità assorbente, e il gradiente di flusso delle acque sotterranee condiziona la mobilità degli inquinanti dissolti nelle acque.

Le forme principali con cui una sostanza inquinante può essere presente nel suolo e nel sottosuolo sono: 17,18

- assorbita alla fase solida, ma scambiabile con la fase liquida;
- assorbita alle fasi solide del suolo in modo irreversibile: anche in presenza di acqua il composto non si risolubilizza e rimane sulla fase solida;
- dissolta in soluzione e non assorbibile alla fase solida;
- presente come fase organica separata;
- presente in forma volatile nell'atmosfera del suolo;
- presente come componente della biomassa microbica o ve-

I risultati dei modelli di trasporto sono associati a una notevole incertezza. La possibilità di descrivere adeguatamente il comportamento di una sostanza nell'ambiente dipende principalmente da tre elementi:

- la precisione con cui è noto il valore numerico delle caratteristiche chimico-fisiche di ogni sostanza inquinante;
- il livello di conoscenza delle caratteristiche ambientali, morfologiche, meteorologiche, geologiche, idrogeologiche dell'ambiente dell'area vasta;
- l'accuratezza sia dei modelli che descrivono per le diverse sostanze la ripartizione tra suolo/acqua e suolo/aria, sia dei modelli di trasporto nelle matrici ambientali.

La possibilità di ridurre l'incertezza associata alle stime dell'esposizione e del rischio sanitario è direttamente proporzionale alla capacità di soddisfare il bisogno informativo posto da questi tre elementi.

Per un territorio vasto vi sono due vincoli da rispettare: la modellizzazione del trasporto su ampia scala, che richiede l'uso di modelli complessi<sup>19</sup> e la necessità di includere nella stima dell'esposizione le altre possibili fonti di inquinamento presenti nell'area vasta.

#### Formulazione del modello concettuale preliminare, verifica delle vie di esposizione e modello concettuale definitivo

Il MC permette di ricostruire il percorso che una sostanza inquinante compie dalla sorgente al bersaglio e crea le connessioni tra:

### SORGENTE → VEICOLO → BERSAGLIO

La definizione di questi elementi e delle loro relazioni porta a stabilire in che grado gli scambi che avvengono tra il sito inquinato e l'ambiente da questo influenzato sono compresi e rappresentati nello spazio dell'area vasta.

Il MC preliminare formulato sulla base della storia industriale del sito definisce le relazioni qualitative tra tutte le possibili sorgenti, primarie e secondarie, della contaminazione, tutti i possibili veicoli della migrazione e tutti i possibili bersagli/ricettori della contaminazione. L'individuazione delle relazioni tra sorgente, percorso e bersaglio fornisce un quadro sintetico, identifica le vie di esposizione prevalenti e aiuta a definire i percorsi da bloccare e, di conseguenza, gli obiettivi di bonifica prioritari, nonché le azioni di gestione del rischio.

Per il territorio perimetrato di un sito industriale contaminato, come nel caso di Gela, a causa della vastità del territorio considerato, della rilevante dimensione delle sorgenti primarie e secondaria, dell'estensione delle matrici ambientali contaminate (tra cui le acque sotterranee e i sedimenti marini), la formulazione del MC diviene importante per semplificare ed evidenziare le relazioni tra gli elementi industriali che possono aver generato emissioni nell'ambiente e i percorsi di esposizione attivi al presente, o nel passato, per i lavoratori e la popolazione.

Il risultato dell'analisi dell'esposizione e della stima del rischio è un valore numerico associato a ogni singola sostanza che esprime il rischio generato dal fatto che la sostanza inquinante si trasferisca dalla sorgente a un bersaglio che l'assume al punto di esposizione.

Il MC preliminare è indispensabile per definire il «bisogno informativo»: quali tra le matrici e i percorsi ambientali individuati come potenziali vie di esposizione sono già stati adeguatamente caratterizzati al fine di verificare se una via di esposizione è attiva e il bersaglio effettivamente raggiunto dalla sostanza contaminante. Su questa base è possibile progettare il monitoraggio da condurre per definire un quadro completo dell'esposizione, per esempio l'estensione territoriale in cui svolgere il campionamento dell'aria e le modalità.

Solo una caratterizzazione (sia dell'area interna sia dell'area esterna al sito industriale) condotta in maniera adeguata a rispondere alle ipotesi di esposizione formulate con il MC preliminare permetterà di definire le relazioni quantitative tra sor-

genti e bersagli e, quindi, di stimare le dosi di esposizione e il rischio sanitario.

Con buona probabilità, nelle situazioni reali non tutte le possibili vie di migrazione dell'inquinamento, e di conseguenza l'esposizione, individuate con il MC preliminare risulteranno attive. A seguito dello svolgimento dei monitoraggi previsti per quantificare la diffusione e il grado della contaminazione sarà possibile definire quali sono le sorgenti, i veicoli e i bersagli realmente esistenti e, quindi, definire le vie di esposizione attive nel caso in esame: questo porta alla formulazione del MC definitivo.

Solo il MC definitivo permette la descrizione quantitativa della migrazione dell'inquinamento nell'ambiente perché individua:

- le matrici ambientali effettivamente contaminate;
- le distanze/volumi e le concentrazioni con cui si estende l'inquinamento nell'area vasta;
- le vie di esposizione attive.

Ai fini dello studio in oggetto, e in considerazione del gran numero di dati resi disponibili dall'esecuzione del Piano di caratterizzazione generale della Piana di Gela, è importante che mediante un sistema informativo territoriale siano predisposte mappe della contaminazione rilevata per le diverse matrici ambientali (sedimenti, acque marine, suolo superficiale, sottosuolo, acque sotterranee, atmosfera) che connettano l'inquinamento all'interno del sito con la diffusione nell'area vasta.

Vista la rilevanza delle ricadute da atmosfera nel rischio sanitario dovranno essere elaborati anche i dati relativi alla contaminazione del suolo superficiale.

### Proposta di modello concettuale preliminare per il sito industriale di Gela e l'area vasta esterna

#### Ricostruzione storica

Per formulare un MC preliminare è necessario definire le condizioni esistenti nel sito industriale fin dall'avvio delle attività produttive, per ricostruire le condizioni di emissione delle sostanze inquinanti quando la produzione industriale era ai massimi livelli e le condizioni operative, spesso profondamente diverse delle attuali. L'esposizione è infatti causata dal permanere della contaminazione ambientale anche in assenza della sorgente primaria che ha generato l'inquinamento.

Anche nel sito di Gela la produzione industriale si presenta diversa dal passato, sia per gli interventi di ammodernamento degli impianti, sia per la chiusura di alcuni impianti o la modifica della attività produttive; ma, poiché l'obiettivo della metodologia proposta è correlare la qualità delle matrici ambientali agli effetti sanitari sulla popolazione residente, è necessario identificare tutte le sorgenti attive nel passato, pur a fronte di una migliorata condizione di emissione attuale. I dati sulle attività del passato sono disponibili nella documentazione relativa ai «piani di caratterizzazione» presentati dai soggetti responsabili della bonifica dei diversi siti industriali.

#### Dimensione dell'area considerata

Il primo elemento da definire nell'applicazione della metodologia per la stima dell'esposizione in un'area vasta è l'estensione territoriale per cui sviluppare il MC e per cui eseguire la stima. La definizione dell'estensione deriva da un MC preliminare che ipotizza e stima in prima approssimazione l'estensione della diffusione nelle diverse matrici ambientali all'esterno del sito.

Nel caso del sito poli-industriale di Gela e della corrispondente area vasta, una perimetrazione è stata proposta con il DMA 10.01.2000. L'area a terra si estende su una superficie di 500 ettari e include il polo industriale, i centri di stoccaggio olio e le relative tubature, la discarica di rifiuti speciali, la Riserva del Biviere e i torrenti presenti in zona. All'interno del sito si trovano anche diverse discariche di rifiuti urbani (sono stati censiti 47 luoghi di abbandono abituale di rifiuti); aree adibite all'estrazione di inerti; una discarica di rifiuti industriali. La superficie a mare, compresa tra le foci del fiume Gattano e del torrente Acate, è di 4.600 ettari. La riserva del Biviere occupa 331 ettari, comprendenti il lago di Biviere e una fascia perimetrale caratterizzata da una zona umida e da alcune dune costiere.

L'area da comprendere nella stima dell'esposizione per il caso di Gela dovrebbe essere più ampia di quella perimetrata. Infatti, sarà necessario ricostruire tutte le possibilità di esposizione della popolazione agli inquinanti derivanti dal polo industriale. Poiché la diffusione della contaminazione in atmosfera è una via di esposizione che merita di essere pienamente considerata, sia per il presente sia per il passato, l'area da includere nelle stime dovrà essere stabilita sulla base dell'applicazione di modelli di diffusione in atmosfera. In particolare, dovrà essere compresa la popolazione residente negli abitati di Gela, Butera e Niscemi. Nel calcolo dell'esposizione totale dovrà essere considerata anche l'eventuale sovrapposizione con ulteriori fonti di contaminazione, quali altre emissioni industriali in atmosfera e il traffico veicolare.

#### Sorgenti interne al sito industriale

Nel sito industriale la Raffineria di Gela si estende per circa 220 ettari. Gli impianti hanno una capacità di raffinazione di circa 5 milioni di tonnellate di greggio all'anno e producono benzine, gasolio, GPL e pet coke. <sup>20</sup> La raffineria è alimentata da una centrale termoelettrica che brucia diversi combustibili (olio combustibile, metano algerino, pet coke eccetera).

Le aree di proprietà Syndial occupano una superficie di 15 ettari in cui erano presenti impianti per la produzione di cloro soda, dicloroetano, ossido di etilene e per la produzione e stoccaggio di concimi complessi, attualmente dismessi e demoliti; è in fase di smantellamento l'impianto per la produzione di acrilonitrile.

L'ISAF, ora in liquidazione, è proprietaria di una discarica di fosfogessi che si estende su una superficie di 6,8 ettari. Le attività produttive riguardavano prevalentemente la produzione di acido fosforico e acido solforico.

#### MODELLO CONCETTUALE DELLA STIMA DELL'ESPOSIZIONE

Per Polimeri Europa (ex Enichem) la superficie occupata dagli impianti è pari a 16 ettari; sono presenti un impianto di produzione di etilene ancora attivo, un impianto di produzione del polipropilene e del polietilene ad alta densità, entrambi dismessi; è attiva la produzione di polietilene.

Le attività di EniMed (ex Agip Mineraria, ex Eni Exploration&Production) consistono nell'estrazione di petrolio, nel trasporto in condotta e in un trattamento preliminare del greggio estratto. L'estrazione del greggio avviene in aree pozzo dislocate nella Piana di Gela, il greggio è inviato in centri di raccolta oli attraverso un sistema di condotte che si sviluppa per una lunghezza di circa 60 chilometri; il greggio è successivamente inviato in raffineria. EniMed estrae e invia in raffineria greggio anche da piattaforme off-shore.

Di seguito si propongono i possibili elementi su cui definire un MC preliminare per l'area vasta del sito di Gela.

La reale esistenza, localizzazione ed estensione di queste fonti di inquinamento, sia all'interno dei singoli siti industriali sia nell'area vasta, potrà essere verificata unicamente mediante l'elaborazione dei risultati delle indagini di caratterizzazione eseguite in questi anni dai soggetti responsabili. All'esterno dei siti industriali compresi nel sito di interesse nazionale da bonificare le indagini sono in corso di esecuzione.

Sorgenti primarie:

- scarichi idrici dai cicli di produzione: particolare rilevanza hanno assunto negli anni passati gli scarichi collegati all'impianto cloro-soda e l'accumulo di mercurio nei sedimenti marini;
- sversamento di fanghi mercuriosi all'interno e all'esterno del perimetro industriale (da verificare con indagini mirate);
- scarichi idrici dagli impianti di depurazione delle acque oleose: scarichi in mare alla foce del fiume Gela;
- dispersione dal bacino dei rifiuti oleosi (questa ipotesi è stata avanzata dalla commissione d'inchiesta);
- fognature, tubature sotterrane perdenti e sversamenti da impianti per incidenti;
- sversamenti da serbatoi;
- emissioni in atmosfera dagli impianti industriali;
- emissioni in atmosfera della centrale termoelettrica;
- discarica di fosfogessi ISAF (posta a 4 km a est dell'abitato di Gela, a essa è ricollegabile la presenza di boro e solfati delle acque della falda nello strato sabbioso; è stata inoltre rilevata radioattività del percolato e delle acque);
- le discariche interne ai siti industriali, tra cui una di tipo 2C, per rifiuti industriali;
- aree pozzi di estrazione greggio, centro oli e tubature al servizio del centro.

Sorgenti secondarie:

- suolo superficiale inquinato, che potrebbe generare polveri contaminate;
- sottosuolo inquinato;
- fase organica separata in galleggiamento: prodotti petroliferi;
- sottonatante: per esempio, solventi clorurati a densità mag-

giore dell'acqua, quali il dicloroetano;

- acque sotterranee inquinate: nel sito di Gela si è in presenza di una falda non confinata con soggiacenza compresa tra 2 e 15 m dal p.c.;
- sedimenti marini inquinati.

Altri contributi in questo Rapporto elencano le sostanze contaminanti di interesse prevalente per il sito di Gela, che comprendono: mercurio, arsenico, piombo, idrocarburi di origine petrolifera, benzene e altri solventi aromatici, dicloroetano, cloruro di vinile e altri solventi clorurati, acrilonitrile, IPA, PCB per sversamento dai trasformatori, PCDD/PCDF per ricaduta da impianti di incenerimento rifiuti e altre attività industriali.

#### Sorgenti esterne al sito industriale

Nella definizione del MC preliminare è necessario individuare tutte le potenziali sorgenti di contaminazione che potrebbero essere (o essere state) attive nell'area vasta esterna agli stabilimenti. Per il sito di Gela queste possono essere preliminarmente indicate in:

- aree di smaltimento di fanghi mercuriosi all'esterno del sito;
- suolo superficiale inquinato per ricaduta atmosferica o contatto con rifiuti, sia industriali sia urbani, depositati all'esterno del sito:
- sedimenti marini inquinati a causa degli scarichi industriali e degli scarichi del depuratore industriale;
- discarica di rifiuti speciali pericolosi;
- altre discariche di rifiuti industriali (anche dalle serre) o accumuli interrati, legali o no;
- terreni superficiali agricoli inquinati nel passato per riporto di sedimenti inquinati, per irrigazione con acque superficiali inquinate o per deposizione atmosferica.

Sulla qualità delle matrici ambientali dell'area vasta possono aver influito altre fonti, che comprendono le sorgenti di inquinamento diffuso, tra cui:

- emissioni da incenerimento rifiuti, da impianti presenti nell'area vasta:
- emissioni veicolari;
- fitofarmaci e prodotti impiegati in agricoltura.

Questa metodologia richiede che tutti i dati sulla contaminazione e le caratteristiche ambientali siano descritti spazialmente: i numeri relativi alla contaminazione delle matrici sono inutili se non sono elaborati con un sistema informativo territoriale (GIS), che sia a disposizione degli enti di controllo per elaborazioni e verifiche.

#### Bersagli

I bersagli considerati sono i lavoratori presenti all'interno del sito (sia in maniera continuativa sia a seguito di lavori appaltati ad aziende esterne) e la popolazione residente nella porzione di territorio che rientra nell'area vasta. Sono da distinguere gli agricoltori per il potenziale sommarsi dell'esposizione a suolo agricolo inquinato durante le attività lavorative.

Nella formulazione degli scenari di esposizione la popolazio-

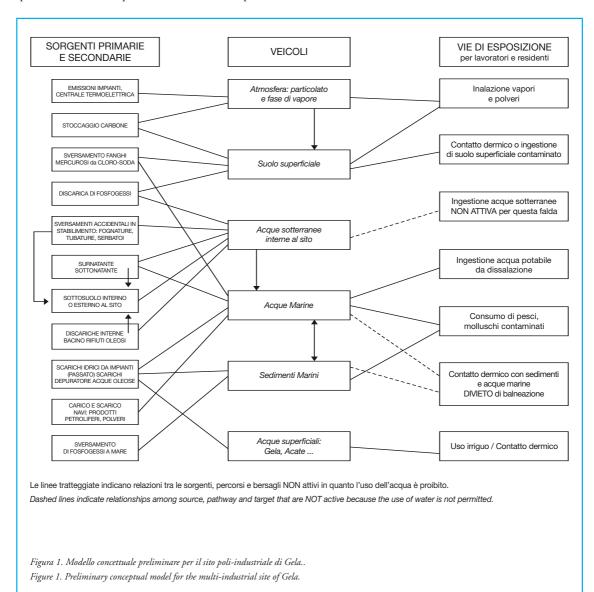
ne dovrebbe essere divisa in fasce di età: per esempio, si può identificare la fascia dei bambini distinta dagli adulti.

Nella stima dell'esposizione non è in generale possibile attribuire parametri per distinguere tra la popolazione femminile e maschile, poiché nella letteratura tecnica sull'argomento non sono disponibili sufficienti dati. Una distinzione potrebbe invece essere rilevabile sulla base del monitoraggio di tessuti umani in corso per il sito di Gela.

#### Veicoli

I veicoli da inserire nel MC preliminare che descriva il trasporto delle sostanze inquinanti nell'area vasta comprendono:

- l'atmosfera, che veicola le sostanze emesse dai camini industriali e delle centrali termoelettriche;
- i sedimenti marini, che possono rilasciare sostanze inquinanti alle acque marine e immetterle nella catena alimentare;
- ■le polveri inquinate, prodotte dalla risospensione di suolo superficiale inquinato;
- i vegetali coltivati su suolo inquinato, se consumati dai residenti con la dieta;
- i pesci cresciuti nelle acque prospicienti, se consumati dai residenti;
- le acque sotterranee della falda sospesa non confinata interna al sito;



#### MODELLO CONCETTUALE DELLA STIMA DELL'ESPOSIZIONE

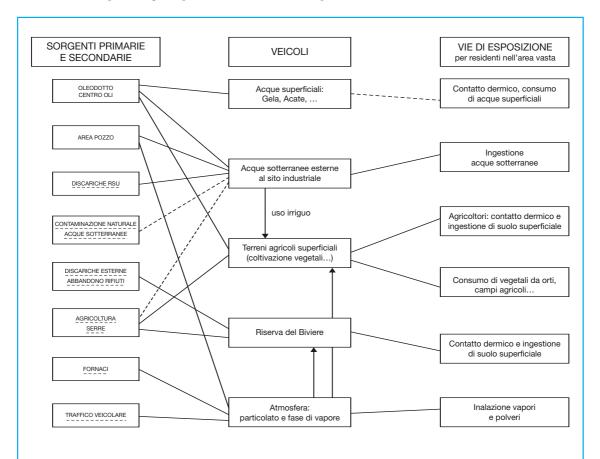
le acque di falda dell'area vasta che potrebbero essere utilizzate a fini potabili e irrigui.

#### Vie di esposizione potenzialmente attive a Gela

In base alle relazioni individuate tra le sorgenti primarie e secondarie della contaminazione e i bersagli, cioè la popolazione residente, si dovrà verificare l'ipotesi preliminare che nell'area vasta da considerare per Gela siano state o siano attive le seguenti vie di esposizione:

- inalazione di sostanze inquinanti sia in forma volatile sia adsorbite al particolato in atmosfera;
- consumo di cibo (pesci o vegetali) prodotti in loco;

- contatto con acque sotterranee inquinate, all'intero del sito, o consumo per uso potabile in aree esterne ai siti industriali;
- contatto dermico con sedimenti marini contaminati: anche in questo caso, il MC definitivo dovrà definire per quali segmenti della popolazione e per quali attività si ritiene attiva
- contatto dermico per balneazione in acque marine contaminate;
- contatto dermico con suolo superficiale contaminato: anche in questo caso, il MC definitivo dovrà definire per quali segmenti della popolazione e per quali attività si ritiene attiva questa via;



Le linee tratteggiate indicano relazioni tra le sorgenti, percorsi e bersagli NON attivi in guanto l'uso dell'acqua è proibito. Dashed lines indicate relationships among source, pathway and target that are NOT active because the use of water is not permitted.

Le aree con il testo sottolineato a tratteggio indicano sorgenti potenziali non attribuibili al sito industriale di Gela. The boxes with the text underlined by a dashed line represent potential sources not ascribable to the Gela industrial site.

Figura 2. Modello concettuale preliminare per l'area vasta esterna al sito poli-industriale di Gela. Figure 2. Preliminary conceptual model for the vast area external to the poli-industrial site.

■ ingestione di suolo contaminato (parchi, giardini scuole ecc.): se potenzialmente attiva, definire per quali segmenti della popolazione e per quali attività.

Si dovrà inoltre verificare l'esposizione attraverso la dieta, sia la dieta media, composta da alimenti prodotti altrove, sia l'ingestione di cibo prodotto in loco (per esempio, vegetali irrigati con acque locali e pesci pescati in loco). 21,23

Si sottolinea che per la popolazione considerata non dovrebbero risultare attive le vie:

- ingestione di acqua sotterranea contaminata per la falda interna ai siti industriali: benché le acque sotterranee sottostanti al sito siano inquinate, non si dovrebbero avere prelievi di acque utilizzate a uso potabile da questo acquifero;
- ingestione di acqua superficiale contaminata per divieto di
- contatto dermico con acque superficiali per divieto di balneazione.

#### Proposta di modello concettuale preliminare per il sito industriale di Gela e l'area vasta esterna

Di seguito è illustrato il MC preliminare che comprende sia le aree interne agli stabilimenti sia l'area vasta esterna. Sono elencate tutte le sorgenti potenziali discusse nelle sezioni precedenti; inoltre, dal trasporto delle sostanze nei veicoli ambientali si individuano le relazioni con la possibile contaminazione delle matrici ambientali sia all'interno dei siti industriali sia all'esterno.

Poiché la caratterizzazione all'interno dei siti industriali è stata completata, questa formulazione preliminare potrebbe essere usata per definire il grado di completezza dell'elaborazione dei risultati e valutare se le elaborazioni cartografiche e numeriche già prodotte siano sufficienti a permettere di rispondere alle verifiche richieste dal MC preliminare per la diffusione nell'area esterna.

Per l'area vasta, il MC preliminare potrebbe essere utilizzato per valutare quali altre indagini sia necessario eseguire e per progettare le attività di monitoraggio.

In particolare, è necessario valutare il grado di contaminazione delle matrici ambientali dell'area vasta esterna. Il calcolo dell'esposizione è infatti essenzialmente basato su riferimenti spaziali: si deve calcolare la distanza tra la sorgente e il bersaglio; definire la localizzazione a cui avviene l'esposizione; descrivere il variare della concentrazione lungo il veicolo della contaminazione con mappe specifiche per ogni sostanza (per esempio, il modificarsi della concentrazione degli inquinati nel suolo superficiale all'allontanarsi dai camini di emissione). La stima del rischio sanitario è correlata alla diffusione spaziale dell'inquinamento e può essere associata ai risultati del biomonitoraggio poiché anche questi hanno un riferimento spaziale.

Le figure 1 e 2 illustrano la sintesi grafica del MC preliminare per l'area vasta del sito di Gela: la 1 si riferisce alle sorgenti interne al sito industriale, la 2 a quelle esterne, tra cui anche le fonti diffuse.

La formulazione di un MC preliminare completo e affidabile e la seguente elaborazione dei risultati delle investigazioni per definire il MC definitivo saranno possibili unicamente a seguito di un percorso che veda coinvolti tutti i soggetti, pubblici e privati, in modo da definire anche quali siano le condizioni attive nel passato che è appropriato includere nella modellizzazione.

#### Stima dell'esposizione totale per la popolazione nell'area vasta

La quantificazione dell'esposizione mediante la formulazione di un MC definitivo richiederà un successivo percorso:

- formulare, sulla base del MC definitivo, gli scenari di esposizione per i diversi bersagli (lavoratori, cittadini residenti, agri-
- selezionare il valore numerico dei parametri di esposizione rappresentativi delle specifiche condizioni per diversi segmenti di popolazione;
- selezionare, sulla base di dettagliate elaborazioni numeriche e cartografiche, i valori di concentrazioni effettivamente misurati nelle diverse matrici ambientali;
- utilizzare modelli di «fate and transport», ma solo nel caso in cui non siano disponibili misure dirette della concentrazione delle sostanze inquinanti nelle matrici ambientali, oppure la base dati esista ma sia insufficiente per definire il variare della concentrazione nello spazio e stimare la concentrazione al punto di esposizione;
- utilizzare i modelli di diffusione nell'ambiente nel caso si stiano ricostruendo le condizioni di diffusione attive nel passato dalle stesse fonti o da fonti non più esistenti, ma che hanno generato una contaminazione persistente;
- eseguire per ogni scenario il calcolo dei livelli di esposizione e il calcolo del rischio per ogni singola via: l'esposizione e il rischio totali sono dati dalla somma di tutte le vie di esposizione realmente attive;
- in ogni scenario, emergeranno i contributi predominanti all'esposizione e, quindi, al rischio sanitario per la popolazione. Lo scenario di esposizione definitivo individua per ogni sostanza le vie di esposizione attive, sia all'interno del sito industriale sia nell'area vasta, e permette la stima della dose assunta giornalmente (si usa la notazione internazionale EDI, estimated daily intake) addizionando tutte le vie di esposizione attive per un determinato bersaglio con la seguente equazione: 13

$$\mathrm{EDI} = \mathrm{EDI}_{\mathrm{IgS}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{CdS}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{InV}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{InP}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{IgW}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{IgC}} + \mathrm{EDI}_{\mathrm{CdW}}$$

dove:  $EDI_{IgS}$  = ammontare assunto per ingestione di suolo contaminato;  $\widetilde{E}DI_{CdS}$  = contatto dermico con suolo inquinato;  $EDI_{InV}$  = inalazione di aria contaminata;  $EDI_{InP}$  = inalazione di polveri contaminate;  $EDI_{IgW}$  = ingestione di acqua potabile contaminata;  $EDI_{IgC}$  = ingestione di cibo contaminato; *EDI<sub>CAW</sub>* = contatto dermico con acqua inquinata.

Conflitti di interesse: nessuno



#### MODELLO CONCETTUALE DELLA STIMA DELL'ESPOSIZIONE

- 1. http://echa.europa.eu/about/reach\_en.asp.
- Tunesi S, Zangheri P. Sito nazionale di Mantova: metodologia per la caratterizzazione un'area vasta. Siti Contaminati n. 2/2005: 106-1272.
- Tunesi S, Zangheri P. Comune di Mantova. Valutazione di sintesi dei risultati della caratterizzazione di suolo, sottosuolo, acque sotterranee e sedimenti dei siti inquinati di proprietà privata. Rapporto tecnico, 23.09.2004.
- Tunesi S, Rabitti P. Comune di Brescia. Proposta di una metodologia per la stima dell'esposizione derivante dalla contaminazione del suolo nel Comune di Brescia. Rapporto tecnico, 29.07.2004.
- ASL Brescia (2004). Indagine sull'esposizione a PCB nella popolazione generale di Brescia.
- ASL Brescia (2004). Il consumo di alimenti prodotti localmente quale via di contaminazione da PCB nella popolazione generale di Brescia.
- 7. www.comune.brescia.it
- Vermeire TG, Jager DT, Bussian B et al. European Union System for the evaluation of substances (EUSES). Principles and structure. *Chemosphere* 1997; 8: 1823-36.
- Rikken MGJ, Lijzen JPA, Cornelese AA. Evaluation of model concepts on human exposure; proposals for updating the most relevant exposure routes of CSOIL. RIVM, 2001, report n. 711701022.
- 10. U.S. EPA (1996). Soil Screening Guidance: User's Guide. EPA/540/R-96/018.
- 11. U.S. EPA (1997) Exposure Factors Handbook. EPA/600/P-95/002Fa.
- U.S. EPA (2002). Supplemental Guidance for developing Soil Screening levels for Superfund sites. OSWER 9355.4-24.
- 13. Minister of National Health and Welfare of Canada (1995). Investiga-

- ting Human exposure to contaminants in the environment: a Handbook for exposure calculation.
- Pernice M, Tunesi S. La bonifica dei siti inquinati. Il Sole 24 Ore Pirola, 2000.
- 15. UNICHIM. Suoli e falde contaminati: analisi di rischio sito-specifica criteri e parametri. Manuale n. 196/1, 2002.
- Tunesi S, Napoleoni Q. Tecnologie di bonifica dei siti inquinati. Il Sole 24 Ore Pirola, 2003.
- Anderson MA, Rubin AJ. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, 1991.
- Sposito G. The Surface Chemistry of Soil. New York, Oxford University Press, 1984.
- APAT (2006). Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati, e allegati.
- Paris I. I siti di interesse nazionale di Gela e Priolo: quadro ambientale e attività di Bonifica. Conferenza Approcci sostenibili per la gestione e la bonifica di mega-siti: nuove prospettive. Venezia, 30.11.2007.
- Zuccato V, Calvarese S, Mariani G et al. Level, sources, and toxicity of polychlorinated biphenyls in the italian diet. Chemosphere 1999: 38(12): 2753-65.
- chlorinated biphenyls in the italian diet. Chemosphere 1999: 38(12): 2753-65.

  22. European commission (2000). Assessment of dietary intake of dioxin and related PCBs by the population of the EU Member States. Report SCOOP Task 3.2.5.
- 23. Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment, COT UK (2002). Statement on the tolerable daily intake for dioxins and dioxin-like PCB.





# SEZIONE 6 Esperienze di utilità per Gela Experiences relevant to Gela



#### CAPITOLO 16

# La qualità dell'aria indoor: una priorità ambientale e sanitaria. Proposta di casi studio di ARPA Sicilia sulla qualità dell'aria indoor: il progetto europeo SEARCH

Indoor air quality: an environmental and health priority

#### Stefania La Grutta, 1,2 Fabio Cibella<sup>3</sup>

- <sup>1</sup> UOS Ambiente e salute, Agenzia regionale protezione ambientale-ARPA Sicilia
- <sup>2</sup> Società di malattie respiratorie infantili, SIMRI
- <sup>3</sup> Istituto biomedicina immunologia molecolare, IBIM-CNR Palermo Corrispondenza: Stefania La Grutta, e-mail: slagrutta@arpa.sicilia.it

#### Introduzione

L'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) ha stimato che l'impatto globale di malattie derivante dall'esposizione agli inquinanti ambientali indoor è decisamente maggiore rispetto a quello relativo agli inquinanti outdoor. Già nel 2000 l'OMS aveva riconosciuto come fondamentale diritto umano quello secondo cui «ciascuno ha diritto di respirare una sana aria indoor». <sup>1</sup>

Successivamente, la necessità di acquisire informazioni concrete per avviare le azioni volte alla riduzione dei rischi sulla salute indotti dagli inquinanti dell'ambiente indoor ha determinato l'avvio del processo europeo di consapevolezza della tematica «ambiente e salute», in particolare nel bambino.

Nel 2003 la Comunità europea ha adottato il nuovo piano strategico su «ambiente e salute», identificando tra gli obiettivi principali la qualità dell'aria outdoor e indoor, gli inquinanti ambientali outdoor e indoor e la valutazione degli effetti sulla salute respiratoria, con particolare attenzione a malattie respiratorie, asma e allergie, e alle fasce di popolazione vulnerabile, cioè i bambini e gli anziani.

Nell'ambito del piano d'azione europeo «Ambiente e salute» del 2004, l'azione 12 è finalizzata a sviluppare le attività di miglioramento della qualità dell'aria indoor. Nello stesso anno, la conferenza dei ministri di ambiente e salute dei 53 paesi della regione europea dell'OMS, riunitasi a Budapest, ha adottato il «Children's environment and health action plan for Europe» (CEHAPE),² nel quale il monitoraggio e la documentazione analitica del rapporto ambiente e salute nel bambino hanno assunto un ruolo progressivamente prioritario.

Il progetto SEARCH (School environment and respiratory health in children) si inserisce nella RPG III (Regional priority goals, obiettivi prioritari della regione Europa), contenente i progetti principalmente indirizzati allo studio degli aspetti prioritari della salute infantile, alla prevenzione e riduzione delle malattie respiratorie da inquinanti outdoor e indoor, al sostegno delle azioni volte a ridurre la frequenza degli attacchi asmatici e finalizzate ad assicurare che il bambino possa vivere in un ambiente con aria pulita.

Poiché nei paesi industrializzati lo stile di vita condiziona gli individui a trascorrere circa il 90% del loro tempo dentro ambienti confinati, la qualità degli ambienti indoor è decisamente molto importante.<sup>3</sup> I bambini trascorrono la maggior parte del tempo in ambienti chiusi, pertanto gli inquinanti indoor sono un problema rilevante di salute respiratoria in età pediatrica. L'esposizione attraverso l'aria si verifica in differenti microambienti indoor (casa, scuola, palestra, transito). Conoscere i contributi relativi di queste vie di esposizione, degli itinerari di entrata e dell'esposizione da microambienti è essenziale per una gestione del rischio efficace e per l'assegnazione delle risorse necessarie all'avvio di piani d'azione e di misure di contrasto volti alla riduzione e al controllo sia delle concentrazioni degli inquinanti negli ambienti confinati, sia alla prevenzione degli effetti di salute. La miscela degli inquinanti indoor è molto complessa e diversificata, sia per la diversa concentrazione rispetto a quella outdoor, sia per l'aggiunta di sostanze chimiche pericolose derivanti da processi di combustione o rilasciate dai materiali costruttivi o dai prodotti utilizzati per l'igiene ambientale. Inoltre, la presenza di un'alta densità di persone all'interno di un unico spazio chiuso, come usualmente si verifica nelle aule scolastiche, determina un continuo e crescente aumento della concentrazione di CO2 che, a valori elevati, comporta un notevole abbassamento della qualità

I principali inquinanti indoor sono costituiti dall'esposizione passiva al fumo di tabacco (ETS) e dall'esposizione alle muffe e spore fungine (tabella 1). E' dimostrato che l'esposizione a inquinanti indoor provoca un aumento della morbilità, sostenuto sia da infezioni acute e croniche delle alte e basse vie respiratorie, sia da malattie respiratorie allergiche e infiammatorie (tabella 2).

#### II progetto SEARCH

dell'aria indoor.

SEARCH è un progetto multicentrico europeo, coordinato dal Regional Center for Central and Eastern Europe (REC) – Ungheria, che si è svolto contemporaneamente in otto paesi eu-



ropei (Italia, Albania, Bosnia, Erzegovina, Serbia, Slovacchia, Austria e Norvegia). Il progetto è stato lanciato e finanziato dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (MATTM) in collaborazione con il REC, sulla base di una cooperazione bilaterale Italia-Ungheria. Obiettivi generali del SEARCH sono:

- l'acquisizione di conoscenze sulla qualità dell'aria negli ambienti scolastici;
- il miglioramento della qualità dell'aria indoor nelle scuole;
- la riduzione del numero di bambini affetti da patologie respiratorie;
- ridurre il rischio di nuovi casi.

Metodologicamente, il pro-

getto SEARCH (che ha una sua valenza e una sua peculiarità, in quanto diretto a una popolazione esposta particolarmente vulnerabile) ha sviluppato dapprima la valutazione dell'associazione tra l'ambiente scolastico e la salute respiratoria di un campione di studenti di prima media al fine di suggerire le modalità di mitigazione dell'esposizione ai rischi ambientali; successivamente ha favorito lo sviluppo della consapevolezza ambientale, al fine di sottolineare il ruolo della prevenzione delle malattie respiratorie legate all'ambiente di vita.

ARPA Sicilia ha partecipato alle differenti fasi dello studio coinvolgendo gli operatori tecnici dei dipartimenti provinciali di

Tipi	Inquinante	Fonte
prodotti della combustione	monossido di carbonio (CO)	riscaldamento a gas e kerosene, combustione di legno e carbone, fumo di tabacco
	biossido di azoto (NO <sub>2</sub> )	riscaldamento a gas e kerosene
	particelle respirabili (PM)	combustione di legno e carbone, incendi
	fumo di tabacco (ETS)	fumo di tabacco, sigari, sigarette di tabacco, pipe
composti organici volatili (VOC)	aldeidi (formaldeide) idrocarburi alifatici alogenati idrocarburi aromatici terpeni	mobili , solventi, vernici, colle, detersivi, fumo di tabacco
principali allergeni indoor	acari • acari della polvere	polvere, moquette, parquet
	animali domestici • cani, gatti	forfora
	uccelli	
	insetti • scarafaggi	
	funghi (muffe)	umidità
	pollini	piante

Tabella 1. Principali inquinanti indoor e relative fonti. Table 1. Main indoor pollution and relevant sources.

Palermo e Ragusa, con il coordinamento delle ST VIII Ambiente e salute e della ST IV Aria della Direzione generale. Lo studio si è svolto a Palermo nel periodo febbraio-marzo 2008 con la partecipazione di 200 alunni delle scuole medie statali Borgese e Leonardo da Vinci, site rispettivamente in aree extra urbana e urbana.

Nella fase di valutazione dell'esposizione, ARPA Sicilia, così come le altre ARPA (ARPA Emilia-Romagna, ARPA Lazio, ARPA Piemonte, ARPA Sardegna), è stata coordinata dalla capofila ARPA Lombardia per la gestione tecnica del monitoraggio ambientale, inclusa la determinazione dei principali parametri

Inquinante indoor	Effetto sulla salute respiratoria del bambino	Effetto sull'ambiente
$NO_2$	gas irritante che produce malattie respiratorie; induce un peggioramento della funzionalità polmonare nei soggetti asmatici	si ossida in atmosfera diventando acido nitrico, il maggior componente delle piogge acide; si combina con i VOC per formare ozono
CO	aumento dei sintomi respiratori, riduzione della funzionalità polmonare, asma	si ossida in atmosfera diventando CO2, un gas a effetto serra; può legarsi ad altri gas formando ozono
PM	l'effetto delle particelle sulla salute dipende dalla grandezza delle stesse; aumento dei sintomi respiratori, riduzione della funzionalità polmonare, asma	fumi e polveri agiscono sulle manifatture e sulle costruzioni, sporcando e scolorendo le strutture.
VOC	in rapporto alla loro natura chimica producono irritazione delle alte e basse vie respiratorie	in atmosfera possono legarsi agli ossidi di azoto per formare ozono; reagendo con l'ozono, il terpene può determinare la formazione di prodotti secondari (limonene)
ETS, environmental tobacco smoke	aumento dei sintomi respiratori, riduzione della funzionalità polmonare, iperreattività bronchiale	
Batteri, virus, allergeni	irritazione delle alte e basse vie respiratorie; sensibilizzazione e malattie allergiche (asma, rinocongiuntivite)	

Tabella 2. Effecti degli inquinanti indoor sulla salute respiratoria dei bambini e sull'ambiente. Table 2. Effects of indoor pollutants on respiratory health of children and the environment.



#### LA QUALITÀ DELL'ARIA INDOOR

microclimatici (temperatura, umidità) e della CO<sub>2</sub>. E' stata effettuata la misura della qualità dell'aria nelle aule scolastiche durante la normale attività scolastica attraverso l'utilizzo di appositi campionatori passivi (Radiello®) esposti per tutto l'arco della settimana scolastica (4-5 giorni feriali). Sono stati così determinati:

- i contaminanti atmosferici in fase gassosa: NO₂ (biossido di azoto), CH<sub>2</sub>O (formaldeide), BTEX (benzene, toluene, xilene ecc.);
- le frazioni granulometriche del particolato atmosferico (PM10). E si sono misurati direttamente:
- ■CO (monossido di carbonio), CO<sub>2</sub> (biossido di carbonio);
- i principali parametri fisici dell'aria, come la temperatura e l'umidità relativa, nell'arco della giornata scolastica.

Mediante la compilazione di schede-questionario si sono valutati lo stato e la manutenzione dell'edificio scolastico. Inoltre, durante la settimana di monitoraggio indoor si è contemporaneamente eseguito il monitoraggio della qualità dell'aria outdoor con l'ausilio del mezzo mobile in dotazione all'Agenzia. Il tecnico incaricato dalla Fondazione Maugeri, facente parte della task force di Coordinamento nazionale, ha eseguito la misura della valutazione della funzionalità respiratoria (spirometria) su tutti gli alunni per i quali i genitori avevano confermato la partecipazione con la firma del consenso informato.

A tutti i genitori degli alunni partecipanti è stata richiesto di compilare un questionario volto a indagare la storia di malattia respiratoria e allergica familiare e personale del bambino, le abitudini di vita, lo stile alimentare, la presenza di fattori indoor irritativi (fumo, arredi) o allergenici (animali domestici). Va sottolineato che una considerevole sezione del questionario conteneva numerose domande riguardanti le caratteristiche costruttive della casa (ubicazione, tipologia, numero di stanze, pareti, pavimenti, arredi eccetera).

Agli insegnanti è stato sottoposto un questionario informativo sulle caratteristiche delle attività giornaliere svolte in classe e delle aule (ampiezza, numero di finestre, luminosità, rumore, tipologia e frequenza delle pulizie).

Dalle prime analisi dei dati raccolti per la valutazione della qualità dell'aria nell'ambiente scolastico emergono valori molto elevati dei differenti contaminanti. Dall'analisi integrata con i dati di funzione respiratoria dei ragazzi sarà possibile valutare gli effetti conseguenti all'esposizione dei bambini a fattori ambientali di rischio.

I risultati del progetto SEARCH saranno divulgati in Italia durante la conferenza ministeriale di «Ambiente e Salute» nel 2010.

#### La campagna di monitoraggio ARPA-IBIM

Nel corso del biennio 2007-2008 ARPA Sicilia, in collaborazione con l'Istituto di biomedicina e immunologia molecolare (IBIM) del CNR di Palermo, ha condotto una campagna di monitoraggio dell'ambiente indoor e del micro-outdoor nelle abitazioni di 300 alunni di scuola media inferiore distribuite sul territorio della città di Palermo.

Il campionamento è avvenuto a partire da un'indagine epidemiologica condotta durante l'anno scolastico 2005-2006 che ha consentito la valutazione di 2.150 alunni di 16 scuole medie statali cittadine. Sulla base dei risultati dell'indagine operata mediante questionario e sulla base della distribuzione sul territorio cittadino, e dopo che le abitazioni di tutti i soggetti studiati sono state georeferenziate sulla cartografia numerica di Palermo mediante tecnologia GIS (geographical information system), sono state selezionate le 300 abitazioni in cui è stato eseguito il monitoraggio di NO<sub>2</sub> (biossido di azoto) e BTEX (idrocarburi volatili).

Campionatori passivi (Radiello®) sono stati posizionati per una settimana durante il periodo primaverile e una settimana in quello invernale sia all'interno delle abitazioni (nel soggiorno) sia all'immediato esterno (balcone), mentre al ragazzo venivano eseguiti test allergici cutanei per la determinazione della sensibilizzazione allergica e l'esame spirometrico per la valutazione della funzione respiratoria. Ai genitori, inoltre, è stato consegnato un questionario relativo alla salute respiratoria e alle abitudini di vita e alimentari dei figli, comprensivo anche di informazioni sull'esposizione a eventuali fattori di rischio (fumo passivo, muffe, traffico veicolare attorno all'abitazione eccetera) e sulle abitudini domestiche (tipo di riscaldamento, consuetudine all'apertura di finestre e balconi, uso di aspirapolvere, utilizzo di solventi e prodotti per la pulizia in ambito domestico eccetera). I primi risultati indicano che all'interno delle abitazioni i livelli degli inquinanti misurati sono superiori a quelli rilevati all'esterno, e sono correlati con la frequenza di disturbi respiratori dei ragazzi. Ciò dimostra che esistono fenomeni di «segregazione» degli inquinanti nell'ambito domestico e quanto possa essere importante la realizzazione di campagne di monitoraggio degli ambienti indoor, oltre che di quelli outdoor, in quanto i ragazzi trascorrono all'interno della propria abitazione gran parte della loro giornata.

Appare necessario, inoltre, programmare campagne di educazione rivolte alle famiglie e mirate all'ottenimento di una migliore qualità dell'aria indoor.

#### Conclusioni

Sebbene a oggi gli standard ambientali non siano ancora volti verso un'efficace protezione della salute del bambino, è evidente che alcune comuni attività svolte in ambito scolastico (peraltro suscettibili di modifica a seguito dell'intervento educazionale), come il fumare sigarette e spazzare i pavimenti in presenza dei bambini, contribuiscono enormemente ad aumentare la concentrazione degli inquinanti indoor, e soprattutto la possibilità dei loro effetti avversi.

La semplice apertura delle finestre determina non soltanto una significativa riduzione dei livelli indoor di particelle di particolato con dimensioni >1 micron, ma anche una notevole riduzione degli elevati livelli di CO<sub>2</sub>. E' infatti riportato che l'utilizzo di sistemi di ventilazione naturale risulta for-

temente protettivo nei confronti del catarro persistente. L'applicazione di strategie di intervento finalizzate alla riduzione degli inquinanti indoor presenti negli ambienti scolastici, con l'obiettivo di ridurre e contrastarne il ruolo di fattori di rischio per l'asma e per i disturbi respiratori, è di tipo multisettoriale. E' necessario infatti prevedere differenti piani di azione tra loro correlati con il coinvolgimento attivo delle istituzioni, degli insegnanti e degli alunni e dei loro genitori.

E' inoltre particolarmente importante aumentare le conoscenze sulla qualità dell'aria indoor soprattutto nelle zone urbane prossime agli insediamenti industriali (in Sicilia esistono tre poli industriali a elevato impatto ambientale), dove l'emissione di particolari inquinanti modifica sostanzialmente la qualità dell'aria outdoor, ma dove nulla è ancora conosciuto a livello degli ambienti domestici. Tali miscele possono avere implicazioni diverse sulla qualità dell'aria indoor e, di conseguenza, sulla salute respiratoria delle fasce di maggiore vulnerabilità.

Appare pertanto di estremo interesse che vengano programmate campagne di epidemiologia ambientale che includano non solo procedure rilevamento della qualità dell'aria outdoor, ma anche dei livelli indoor degli inquinanti ambientali.

Conflitti di interesse: nessuno.

- 1. WHO (2000). The Right to Healthy Indoor Air. Report on WHO meeting, Bilthoven, Netherlands, 15-17.05.2000. http://www.euro.who.int/document/ e69828.pdf
- Children's Environment and Health Action Plan for Europe. Fourth Ministerial Conference on Environment and Health, Budapest, 23-25.06.2004 (EUR/04/5056267/7). https://www.euro.who.int/document/e83338.pdf
- Richardson G, Eick S, Jones R. How is the indoor environment related to asthma?: literature review. J Adv Nurs 2005; 52: 328-39.
- Eztel RA. Indoor and outdoor air pollution: tobacco smoke, moulds and diseases in infants and children. Int J Hyg Environ Health 2007; 210(5):
- Franklin PJ. Indoor air quality and respiratory health in children. Paediatr Respir Rev 2007; 8(4): 281-86.



#### CAPITOLO 17

# L'uso dei batteri idrocarburo-degradanti per il recupero di aree contaminate (monitoraggio nei siti di Messina, Milazzo e Augusta)

The use of hydrocarbonoclastic bacteria for the recovery of polluted areas (monitoring of Messina, Milazzo and Augusta sites)

#### Maria Genovese, Simone Cappello, Lucrezia Genovese, Renata Denaro

Istituto ambiente marino costiero (IAMC) sezione di Messina, CNR, Spianata S. Raineri 86, 98122 Messina Corrispondenza: Maria Genovese, e-mail: maria.genovese@iamc.cnr.it

#### Introduzione

L'ultimo decennio di studi sulla composizione microbica di aree marine contaminate da petrolio ha rivelato che la presenza degli idrocarburi (petrolio) in mare altera la struttura microbica, selezionando, quali membri dominanti, batteri capaci non solo di sopravvivere alla tossicità del petrolio, ma anche di degradare il contaminante. Tra questi, si sono distinti per l'elevata specializzazione nel consumo delle componenti del petrolio i batteri idrocarburoclastici, o BIC; 1-4 si tratta di batteri marini obbligati, capaci di consumare gli idrocarburi come unica fonte di carbonio degradandoli e trasformandoli in biomassa anidride carbonica e acqua.

In accordo con le indagini tassonomiche effettuate presso l'IAMC-CNR Messina, i BIC fino a oggi isolati sono batteri Gram-negativi appartenenti ai γ-proteobatteri, caratterizzati da un'alta affinità per i substrati idrocarburici che usano come unica fonte di sostentamento, insieme ad alcuni composti a basso peso molecolare (come piruvato o acetato). L'origine marina rende questi batteri strettamente dipendenti dalla presenza di sodio. In linea di massima sono aerobi, anche se in condizioni anaerobiche alcuni ceppi possono usare nitrato come accettore di elettroni al posto dell'ossigeno.

La tabella 1 riporta i ceppi idrocarburoclastici isolati fino a oggi. I BIC sono largamente diffusi: infatti, la comune discendenza filogenetica dei ceppi ritrovati in località diverse e geograficamente distanti tra loro suggerisce che essi siano addirittura cosmopoliti.

L'isolamento di nuove specie da aree marine con caratteristiche

fisico-chimiche differenti (Oceano Atlantico, Mar Mediterraneo, Antartide, Mar del Giappone e Mare del Nord) lascia ipotizzare che i BIC godano di speciali capacità di adattamento a diversi parametri ambientali (temperatura, pressione, salinità). Inoltre, ricerche parallele hanno dimostrato che la percentuale relativa dei BIC aumenta nelle acque contaminate da petrolio e diminuisce nelle zone di mare non inquinate.<sup>5</sup>

La presenza ubiquitaria dei BIC allo stato quiescente fa sì che quando si verifica un input di petrolio in mare venga stimolata la loro crescita: nell'arco di pochi giorni proliferano divenendo la popolazione dominante della comunità microbica. Condizione limitante la crescita è la concentrazione dei nutrienti, azoto e fosforo, la cui presenza in specifiche concentrazioni favorisce il *bloom* dei batteri idrocarburoclastici con la corrispondente diminuzione della concentrazione degli idrocarburi. Tale processo è reso possibile da due fondamentali proprietà dei batteri idrocarburoclastici:

- metabolismo fortemente orientato alla degradazione degli idrocarburi (presenza di geni ed enzimi specifici);
- produzione di biosurfattanti, sostanze con proprietà emulsionanti che rendono aggredibili le parti idrofobiche del petrolio.

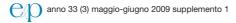
# Il monitoraggio delle aree portuali di Messina, Milazzo e Augusta

Nell'ambito di diversi progetti di ricerca europei e nazionali l'IAMC-CNR di Messina ha effettuato il monitoraggio di aree marine contaminate da idrocarburi con l'obiettivo di scegliere e validare i batteri idrocarburoclastici come indicatori batte-

Серро	Caratteristiche	Bibliografia
Cycloclasticus	consuma composti aromatici semplici e policromatici	Dyksterhouse et al., 1995 <sup>11</sup>
Alcanivorax	trovato in ambienti contaminati, consuma alcani a catena semplice o ramificata	Yakimov et al.,1998 <sup>1</sup>
Thalassolituus	consuma idrocarburi alifatici; largamente diffuso, esibisce particolari capacità di adattamento a varie temperature	Yakimov et al., 2004 <sup>2</sup>
Oleispira	cresce a tempetature comprese tra 2 e 4°C, isolato in Antartide	Yakimov et al., 2003 <sup>12</sup>
Oleiphilus	cresce solo su coltura solida; consuma idrocarburi alifatici	Golyshin et al., 2002 <sup>13</sup>

Tabella 1. I ceppi di batteri ceppi idrocarburoclastici isolati fino a oggi.

Table 1. Hydrocarbonoclastic bacteria isolated to date.



riologici proponendo l'uso di tecniche biomolecolari che permettono di accelerare i tempi di misura, ovviando in tal modo a una delle condizioni indispensabili per una strategia di intervento efficace.

I batteri idrocarburoclastici consumano con elevata selettività gli idrocarburi; la composizione del petrolio è dunque uno dei fattori che guida lo shift della comunità microbica verso una nuova struttura dominata dai BIC.

Le stazioni scelte per il monitoraggio erano le aree portuali di Messina, Milazzo e Augusta.

Il porto di Milazzo è situato in corrispondenza di una baia naturale caratterizzata da un basso turn-over di acqua, alta industrializzazione dovuta alla presenza di uno stabilimento industriale per la raffinazione del petrolio, elevata urbanizzazione e intenso traffico di navi cisterna con petrolio greggio

Il porto di Messina è formato da una penisola articolata che racchiude un vasto specchio acqueo che si sviluppa in una sorta di ellisse. I fondali variano da 7 a 70 metri e consentono l'attracco diretto alle banchine anche a navi di grosso tonnellaggio. La rada di Augusta, situata nel Mar Jonio, al centro delle coste orientali siciliane, negli ultimi anni è stata soggetta a frequen-

ti problemi di inquinamento dovuti a intensa attività antropica (insediamento urbano della città di Augusta), alla presenza di un agglomerato industriale e ad attività portuali (traffico di navi cisterna adibite al trasporto di prodotti petroliferi).

L'oggetto del monitoraggio era la biodiversità delle comunità microbiche associate ad ambienti contaminati da idrocarburi effettuata tramite tecniche biomolecolari e la ricerca di batteri idrocarburoclastici da isolare in coltura pura.

#### Isolamento dei batteri idrocarburoclastici

La tecnica delle colture diluite in acqua di mare (SW) è largamente usata per la selezione dei batteri marini autoctoni, la maggior parte dei quali è adattata ad ambienti oligotrofici e di conseguenza è inibita da elevate concentrazioni di sostanza organica tipiche soprattutto dei terreni agarizzati.<sup>6</sup> Tale tecnica potrebbe avvantaggiare i batteri oligotrofi, favorendo quindi quelli che sono i batteri più abbondanti nell'ambiente marino, anziché quelli più tolleranti nei confronti delle elevate concentrazioni di sostanza organica. Infatti, è risaputo che la frazione di batteri in grado di crescere sui terreni di coltura classici rappresenta solo lo 0,01-0,1% del totale dei batteri marini.<sup>7,</sup>

In alternativa alla SW, ottimi risultati sono stati ottenuti in un terreno minimo (ONR7a) che simula la composizione salina dell'acqua di mare e in aggiunta contiene nutrienti e microelementi; inoltre, associando a questo la tecnica delle diluizioni seriali, 9,10 è possibile realizzare degli arricchimenti naturali dei batteri idrocarburoclastici predominanti nell'ambiente naturale, riducendo la pressione dovuta alla presenza di specie competitive.

Dal sito di Messina è stato isolato per la prima volta Oleiphi-

lus messinensis, insieme a ceppi già isolati in altri siti, come Alcanivorax sp, Cycloclasticus sp. I campioni di sedimento prelevati nella zona antistante la raffineria di Milazzo, arricchiti in ONR7a e tetradecano, hanno fornito un nuovo genere: Thalassolituus sp, che è stato successivamente isolato in altre aree marine: Mar di Barents, Mare del Nord.

#### Struttura delle comunità microbiche dominanti

La composizione delle comunità microbiche dominanti è stata analizzata attraverso tecniche molecolari basate sullo studio del 16SrDNA, gene ribosomale recante informazioni tassonomiche. La tecnica usata, T-RFLP (terminal restriction fragments polymorphism), consente l'analisi contemporanea di diversi campioni comparandoli in base ai pattern di diversità e alle signature (firme caratteristiche di un genere batterico).

I dati T-RFLP ottenuti hanno consentito la scelta di alcuni gruppi che risultavano più frequenti e/o abbondanti. Questi ultimi sono stati analizzati mediante l'uso del software Ribosomal database project II per il riconoscimento virtuale dei gruppi tassonomici. I risultati hanno confermato l'ipotesi della dominanza dei batteri idrocarburoclastici. I gruppi più abbondanti trovati nei siti di Messina, Milazzo e Augusta sono: Sphingomonas sp, Cycloclasticus sp, Thalassolituus sp, Pseudomonas oleovorans sp, Alcanivorax sp.

L'analisi della biodiversità dei campioni effettuate sui campioni naturali, in particolare il calcolo degli indici di diversità Shannon-Weiner (diversità), Jaccard (presenza/assenza), Pielou (evenness), Berger-Parker (dominanza) e la clusterizzazione basata sulla presenza/assenza, hanno rivelato una significativa somiglianza tra i campioni.

Inoltre, la stessa tecnica condotta sugli arricchimenti del campione naturale di Milazzo ha mostrato in microscala sia gli effetti della pressione selettiva degli idrocarburi, sia l'importanza delle interazioni intra-interspecifiche nello studio della dinamica delle popolazioni microbiche guidata dalla forzante «petrolio». Infatti, l'aggiunta di nutrienti aveva effetti marcatamente visibili nei pattern di biodiversità nei quali era possibile rilevare la presenza di pochi abbondanti gruppi associabili a batteri idrocarburo-degradanti. Tale diversità riflette presumibilmente la necessità di specifiche interazioni a livelli trofico e funzionale nelle comunità microbiche idrocarburo-degradanti da accoppiare con la complessità dei composti chimici, il range di solubilità e la tossicità dei composti organici.

Nell'ottica dell'uso di tali batteri come indicatori di contaminazione bisogna inoltre tenere conto dei tempi di reazione dei bioindicatori. Nel nostro caso sembra che i BIC (batteri idrocarburoclastici) intervengano repentinamente nelle prime fasi della degradazione, lasciando ipotizzare una loro correlazione con un inquinamento recente o cronico.

#### **Prospettive future**

L'applicazione dei batteri idrocarburoclastici può essere rappresentata in fenomeni di inquinamento:



#### L'USO DEI BATTERI PER IL RECUPERO DI AREE CONTAMINATE

- sistematico (acque di sentina o di zavorra da trattare direttamente in nave);
- cronico (aree portuali che subiscono l'effetto di manovre navali di carico e scarico di greggio, operazioni responsabili del 34% dell'inquinamento marino da petrolio);
- accidentale (caratterizzato da emissione di massicce quantità di inquinante).

In tutti i casi citati l'intervento deve essere immediato e l'efficacia garantita in tempi brevissimi. Ciò richiede il riconoscimento di un consorzio microbico addizionato di nutrienti e sostanze con proprietà surfattanti o emulsionanti che accelerino la degradazione.

Lo studio della biogeografia dei batteri idrocarburoclastici e, quindi, della loro distribuzione, costituisce un'informazione preziosa da utilizzare per la loro applicazione nel recupero di ambienti contaminati da idrocarburi.

Gli obiettivi raggiunti hanno consentito di confermare la loro presenza ubiquitaria in ambienti inquinati e la diretta correlazione tra la presenza degli idrocarburi e il numero di batteri idrocarburo-degradanti.

Visto che l'efficacia del monitoraggio quale strumento informativo dipende dalla capacità di ottenere dati in tempo reale, le tecniche molecolari (in particolare real-time PCR) possono rivelarsi come strumenti utili sia per fornire dati quantitativi relativi al target scelto come bioindicatore, sia per una analisi rapida della struttura della comunità microbica e, quindi, un'altrettanto rapida misura della biodiversità del campione.

Le prospettive future sono quindi quelle di utilizzare le tecniche molecolari suddette in ambienti particolarmente impattati (suolo, sedimento, acqua ) come si presenta l'area di Gela. Inoltre, ove possibile (in relazione al tipo di inquinante), è auspicabile la realizzazione di sistemi pilota che consentano di sperimentare precessi di bioremediation sul campo.

Conflitti di interesse: nessuno

- Yakimov MM, Golyshin PN, Lang S et al. Alcanivorax borkumensis gen. no., sp. nov., a new, hydrocarbon-degrading and surfactant-producing marine bacterium. Int J Syst Bacteriol 1998; 48: 339-48.
- Yakimov MM, Giuliano L, Denaro R et al. Thalassolituus oleivorans gen. nov., sp. nov., a new marine bacterium confined to the utilization of hydrocarbons. Int J Syst Evol Microbiol 2004; 54: 141-48.
- Yakimov MM, Denaro R, Genovese M et al. Natural microbial diversity in superficial sediments of Milazzo Harbor (Sicily) and community successions during microcosm enrichment with various hydrocarbons. Environ Microbiol 2005; 7: 1426-41.
- Yakimov MM, Timmis KN, Golyshin PN. Obligate oil-degrading marine bacteria. Curr Opin Biotechnol 2007; 18: 257-66.
- Denaro R, D'Auria G, Di Marco G et al. Assessing T-RFLP suitability for the description of bacterial community structure and dynamics in hydrocarbon-polluted marine environment. Environ Microbiol 2005;
- Eguchi M, Ispida Y. Oligotrophic heterotrophic bacteria and in situ heterotrophic activity in pelagic seawaters. FEMS Microbiol Ecol 1990;
- Ferguson RL, Buckley EN, Palumo AV. Response of marine bacterioplankton to differential filtration and confinement. Appl Environ Microbiol 1984; 47: 49-55.
- Kogure K, Simdu U, Taga N. Distribution of viable marine bacteria in neritic seawater around Japan. Can J Microbiol 1980; 26: 318-23.
- Bianchi A. Giuliano L. Enumeration of Viable Bacteria in the Marine Pelagic Environment. Appl Environ Microbiol 1996; 62: 174-7
- 10. Giuliano L, De Domenico M, De Domenico E, Höfle MG, Yakimov MM. Identification of culturable oligotrophic bacteria within naturally occurring bacterioplankton communities of the Ligurian sea by 16S rRNA sequencing and probing. Microb Ecol 1999; 37(2): 77-85.
- 11. Dyksterhouse SE, Gray JP, Herwig RP, Lara JC, Staley JT. Cycloclasticus pugetii gen. nov., sp. nov., an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium from marine sediments. Int J Syst Bacteriol 1995; 45: 116-23
- 12. Yakimov M.M, Giuliano L, Gentile G et al. Oleispira antarctica gen. nov., sp. nov., a novel hydrocarbonoclastic marine bacterium isolated from Antarctic coastal sea water. Int J Syst Evol Microbiol 2003; 53: 779-85
- 13. Golyshin PN, Chernikova TN, Abraham WR, Linsdorf H, Timmis KN, Yakimov MM. Oleiphilaceae fam. nov., to include Oleiphilus messinensis gen. nov., sp. nov., a novel marine bacterium that obligately utilizes hydrocarbons. Int J Syst Evol Microbiol 2002; 52: 901-11.





#### CAPITOLO 18

#### L'attività di ARPA Sicilia nell'area a rischio di crisi ambientale di Gela

The activity of the Environmental Protection Agency of Sicily (ARPA) in the area at environmental risk of Gela

#### Fabrizio Vasile

ARPA Sicilia, direzione generale, corso Calatafimi 217, 90129 Palermo Corrispondenza: Fabrizio Vasile, e-mail: fvasile@arpa.sicilia.it

L'area a rischio di crisi ambientale di Gela è stata individuata con il DPR 17 gennaio 1995, contenente il «Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta».1

Tale DPR è composto da una serie di interventi finalizzati al disinquinamento per il risanamento dell'area in provincia di Caltanissetta compresa tra i comuni di Gela, Butera e Niscemi. Ciascun intervento è descritto da una scheda che riporta una sintesi degli obiettivi di disinquinamento e dei relativi strumenti tecnici e finanziari per il loro raggiungimento.

La realizzazione delle schede è stata coordinata (giusta Ordinanza n. 3072 del 21 luglio 2000 del Ministero dell'interno) dal prefetto di Caltanissetta, commissario delegato per l'attuazione degli interventi previsti nel piano di disinquinamento. Tre delle suddette schede hanno per obiettivo la bonifica delle discariche dismesse di rifiuti solidi urbani dei comuni di Gela, Niscemi e Butera.

La prima caratterizzazione dei tre siti è stata affidata dalla prefettura di Caltanissetta ad ARPA Sicilia. Essa si è svolta in campo nel periodo marzo-giugno 2004 (scavi e campionamenti eseguiti dalla ditta Sidercem).

Il dipartimento ARPA di Caltanissetta (DAP) ha eseguito le operazioni di prelievo e analisi di campioni di acque e di suolo con la collaborazione, nella fase analitica, del DAP di Siracusa. Successivamente, a seguito di un'ordinanza prefettizia, le attività sono state completate dal Dipartimento di ingegneria civile ed ambientale (DICA) dell'università di Catania.

Lo stesso DICA ha eseguito in seguito alcune indagini integrative alla caratterizzazione, sotto il controllo del DAP di Caltanissetta che, infine, ne ha validato i risultati.

L'attività è proseguita con l'approvazione in conferenza dei servizi dei documenti di analisi del rischio ai sensi del DLgs 152/06 e, infine, con l'approvazione, sempre in conferenza dei servizi, dei piani di messa in sicurezza permanente delle discariche di Gela e Niscemi. Ovviamente, un rappresentante del DAP di Caltanissetta ha partecipato a tutte le conferenze dei servizi convocate dal prefetto, esprimendo il proprio parere di competenza.

Il 18 settembre 2001 è stato individuato il sito di bonifica di interesse nazionale di Gela, comprendente la zona industriale di Gela e lo specchio di mare antistante.<sup>2</sup>

Le società presenti all'interno dell'area effettuano la caratterizzazione dei propri siti propedeutica alla bonifica (si tratta delle società presenti all'interno del Petrolchimico, comprese le attività dismesse, come la produzione di cloro-soda da parte della Syndial e la discarica fosfogessi di ISAF, oltre ai pozzi e condotte EniMed all'esterno).

Le attività di controllo del DAP di Caltanissetta sulle azioni di caratterizzazione e bonifica condotte dalle società private nelle proprie aree situate all'interno del sito di interesse nazionale di Gela hanno avuto inizio nel 2001, anno di istituzione dell'ARPA

Nel periodo 2001-2007, quindi, ARPA ha svolto sopralluoghi, eseguito campionamenti e l'analisi chimica di acque e suoli, emesso documenti di validazione delle attività condotte dalle diverse società coinvolte e ha partecipato a riunioni e conferenze di servizio (a oggi, 32 rapporti comprendenti tutto il sito del Petrolchimico e gran parte delle attività EniMed relativi alla caratterizzazione dei suoli inquinati e del fondo naturale, al monitoraggio con piezometri, alla messa in sicurezza della falda).

Il tutto è stato svolto tenendo costantemente presenti le indicazioni e le prescrizioni fornite di volta in volta dal Ministero dell'ambiente e del territorio, in particolare in sede di conferenza dei servizi, di concerto e in collaborazione con le altre amministrazioni interessate, soprattutto la Provincia regionale di Caltanissetta.

Il procedimento di caratterizzazione evidenzia anche gli eventuali superamenti dei parametri di legge al fine di predisporre interventi di messa in sicurezza di emergenza o programmare i futuri interventi di bonifica.

Sul sito del Biviere di Gela l'attività di ARPA Sicilia è stata più progettuale: piuttosto che eseguire controlli su piani di caratterizzazione definiti dalle aziende, è stata messa a punto la vera e propria caratterizzazione del sito, su incarico del commissario per l'emergenza acque e rifiuti.

Si è provveduto alla raccolta e sistemazione dei dati esistenti (idrogeologia, chimica, aspetti socio-economici, vincoli eccetera), alla formulazione del modello concettuale (individuazione dell'entità e dei percorsi di contaminanti verso i bersagli), al piano di investigazione.

Il rapporto è stato integrato con la valutazione di incidenza





delle attività di caratterizzazione per valutarne gli effetti sui siti della rete Natura 2000 (SIC e ZPS) che ha costituito per ARPA Sicilia una esperienza nuova.

Altra fonte normativa di controlli ambientali è il DLgs 334/99, che detta norme relative alle attività soggette a rischi di incidente rilevante quali incendi, esplosioni, fughe di sostanze tossiche.<sup>3</sup>

I rapporti di sicurezza delle aziende soggette sono valutati da un comitato tecnico presso la direzione regionale dei Vigili del fuoco, di cui ARPA fa parte. Vengono anche svolte ispezioni ai sistemi di gestione della sicurezza.

ARPA Sicilia detiene, inoltre, il censimento georeferenziato di tutte le attività soggette con l'individuazione delle aree di danno (banca dati ARIA 334).

Altre attività vengono svolte da ARPA Sicilia nel campo dell'inquinamento atmosferico (verifica in campo degli autocontrolli eseguiti dalle aziende secondo le prescrizioni di ogni

autorizzazione alle emissioni) e nel campo dell'inquinamento idrico (realizzazione del piano di monitoraggio dei corpi idrici, avviato nel 2005 da ARPA Sicilia relativamente al fiume Gela, al lago Biviere, alle dighe Disueri, Cimia, Comunelli).

Conflitti di interesse: nessuno.

- Decreto del Presidente della Repubblica 17.01.1995. Approvazione del piano di disinquinamento per il risanamento del territorio della provincia di Caltanissetta. G.U. n. 100 02.05.1995, supplemento ordinario n. 51.
- Decreto Ministero dell'ambiente n. 468 18.09.2001. Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale. G.U. n. 13 16.01.2002, supplemento ordinario n. 10.
- Decreto Legislativo n. 334/99 17.08.1999. Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose. G.U. n. 228 28.09.1999, supplemento ordinario n. 177/L.



# **SEZIONE 7**

# Sorveglianza, comunicazione e partecipazione

Surveillance, communication and participation



### Dagli studi descrittivi alla sorveglianza epidemiologica

From descriptive studies towards epidemiologic surveillance

#### Fabrizio Bianchi

Sezione di epidemiologia, Istituto di fisiologia clinica CNR, Pisa Corrispondenza: Fabrizio Bianchi, e-mail: fabrizio.bianchi@ifc.cnr.it

#### Introduzione

Le conoscenze scientifiche sulle relazioni tra l'ambiente e la salute a Gela si possono rappresentare come un grande e complesso mosaico in cui le tessere presenti sono tante, ma alcune fondamentali per completare l'immagine mancano: un grande laboratorio a cielo aperto non pianificato e non sistematizzato. Tanti gli studi svolti, commissionati praticamente da tutti i soggetti presenti sul territorio, ognuno con proprie funzioni e obiettivi e non dialoganti tra loro.

Per ricomporre un quadro su ambiente e salute utile alla comunità gelese emerge allora con chiarezza la necessità di definire il quadro di quello che si conosce e di quello che manca. Come quando si costruisce un puzzle, per trovare le tessere mancanti e inserirle al posto giusto occorre innanzitutto osservare con attenzione quelle già presenti, ed è questo lo scopo principale del gruppo multidisciplinare su ambiente e salute a Gela e del presente rapporto.

A fronte delle molte informazioni oggi disponibili sullo stato dell'ambiente e della salute a Gela ci troviamo dunque a cercare di colmare le notevoli mancanze sia per chiarire le relazioni tra inquinamento e malattie con uno sguardo doveroso dal passato al presente, sia per attivare un sistema di sorveglianza e prevenzione con uno sguardo etico dal presente al futuro.

L'obiettivo ultimo è dunque costruire un sistema di sorveglianza epidemiologica in grado di tenere sotto controllo in modo continuativo e non episodico lo stato di salute della popolazione in relazione ai rischi ambientali presenti nell'area. Per fare ciò occorrono dati ambientali e dati sanitari, molti dei quali oggi esistenti, che saranno oggetto di trattazione.

#### Il contesto

Gli effetti avversi sulla salute rappresentano un importante campo d'azione per l'effettuazione di studi eziologici e per la sorveglianza di popolazioni definite a rischio.

Gli effetti avversi riconoscono diversi periodi di induzionelatenza (periodo tra l'inizio dell'esposizione e la manifestazione dell'effetto).

I principali meccanismi di azione che producono un danno sulla salute, con diversi tempi di latenza, sono:

- azione tossica (acuta e cronica durante il corso della vita);
- azione mutagena (durante il corso della vita, trasmissione alle generazioni successive);

- azione teratogena (durante la gravidanza, effetti embrionali e fetali);
- azione di interferenza endocrina (durante il corso della vita);
- azione epigenetica (alterazioni del materiale genico che producono alterazioni delle funzioni cellulari, della trascrizione/traduzione di geni, dell'indirizzo alle cellule embrionali);
- azione di induzione/promozione della cancerogenesi (durante il corso della vita).

Lo studio delle relazioni tra gli insulti ambientali e le risposte del corpo umano a livello di comunità o popolazioni è l'oggetto dell'epidemiologia ambientale, una disciplina che si può avvalere di osservazioni che, quanto più sono pianificate, tanto più sono in grado di chiarire il nesso tra cause ed effetti. Tutto ciò è complicato dal fatto che le malattie cronico-degenerative sono a eziologia multifattoriale (più fattori concorrono alla malattia) e si verificano con una certa probabilità (modello eziologico probabilistico), nel senso che nessuna causa è necessaria e sufficiente a determinare un effetto. L'esempio classico è il fumo di sigaretta: pur essendo un potente cancerogeno, non implica che tutti i fumatori sviluppino un tumore del polmone e, d'altra parte, il tumore del polmone può insorgere anche in soggetti non fumatori.

Da ciò discende che nelle discipline osservazionali, come l'epidemiologia ambientale, non esiste uno studio che da solo sia in grado di dire sì o no (modello a interruttore), ma semmai un processo in cui più studi, anche diversi tra loro, producono risultati che spostano la lancetta dell'evidenza scientifica verso la positività o la negatività (modello a potenziometro). Ogni studio contribuisce allo «spostamento dell'evidenza» in dipendenza del suo disegno, del protocollo, della forza delle associazioni di rischio documentate. Questo è ancora più vero quando si ha a che fare con relazioni complesse come sono quelle multi-causali tra fattori ambientali ed effetti sulla salute.

Quando e quanto i risultati siano da considerarsi sufficienti per prendere decisioni di sanità pubblica attiene alla sfera della responsabilità degli amministratori ai diversi livelli, ma riguarda tutti i portatori d'interessi, e i ricercatori hanno il dovere di lavorare con rigore e trasferire i risultati degli studi in modo corretto e comprensibile per facilitare azioni di prevenzione primaria.

Nel processo di spiegazione della relazione tra inquinamento e malattia l'elemento di maggiore criticità è la conoscenza del



profilo di esposizione degli individui ai diversi inquinanti. La valutazione di come e quanto un soggetto è stato esposto a inquinanti potenzialmente dannosi per la sua salute può essere effettuata in modo semplificato, per esempio basato sulla sola localizzazione della sua residenza rispetto a una fonte di inquinamento, o in modo più sofisticato, come è il caso delle misure indirette della dose assorbita di una o più sostanze (dosimetro individuale) o della misura diretta delle sostanze assorbite nel corpo umano (biomonitoraggio umano). Collegare i risultati del biomonitoraggio umano alle fonti e vie di esposizione è indispensabile per sviluppare strategie di gestione del rischio per la salute. I

#### Che fare a Gela

Per definire un quadro di fattibilità credibile su ambiente e salute a Gela è utile richiamare due nozioni di base:

- le fasi principali della valutazione dell'esposizione;
- le caratteristiche degli studi in campo biomedico.

#### Valutazione dell'esposizione

Le quattro fasi per valutare l'esposizione prevedono:

- l'identificazione della fonte primaria di esposizione;
- la comprensione dei destini degli inquinanti e delle vie di esposizione;
- l'uso delle conoscenze acquisite dagli studi tossicologici e dagli studi di farmacocinetica;
- la considerazione della temporalità, della durata dell'esposizione e della relazione dose-risposta.

E' evidente che per affrontare la complessità della materia è necessario disporre di competenze multidisciplinari che lavorino in collaborazione (scienze ambientali, tossicologia e tossico-cinetica, epidemiologia, medicina ambientale, analisi, valutazione e gestione del rischio, comunicazione e altro). Il gruppo multidisciplinare su ambiente e salute a Gela è stato attivato per rispondere principalmente a questo obiettivo.

#### Caratteristiche degli studi in campo biomedico

Tra le caratteristiche degli studi in campo biomedico, solitamente articolate in quattro livelli:

- a. sperimentazione di laboratorio;
- **b.** osservazione pianificata (indagine epidemiologica analitica);
- **c.** osservazione sistematica (sorveglianza epidemiologica);
- d. osservazione non sistematica (attenzione epidemiologica, con segnalazione episodica di casi o addensamenti di casi anomali o cluster),

nella presente trattazione non è affrontata la tipologia riguardante le sperimentazioni di laboratorio (a), poiché queste non si applicano in epidemiologia ambientale, pur essendo d'interesse come strumento per lo sviluppo delle conoscenze di base.

Le segnalazioni di casi e di addensamenti di casi anomali o cluster (d) rivestono un interesse rilevante nell'ambito di un programma di sorveglianza, specie in aree a rischio. A fronte di segnali episodici o disconnessi è possibile e auspicabile una sistematizzazione di questo tipo di osservazione: la formazione sia dei medici sia di cittadini che operano in associazioni territoriali è da considerarsi rilevante ai fini della costituzione di una rete di «sentinelle» competenti in materia di ambiente e salute.

Gli studi osservazionali con disegno pianificato (b), che rispondono in generale all'obiettivo di indagare la relazione tra cause postulate dannose ed effetti avversi sulla salute, sono anche a Gela lo strumento per chiarire alcune delle associazioni di rischio tra inquinanti e malattie da lungo tempo oggetto di preoccupazione per cittadini e amministratori. La decisione di quali di queste associazioni possano e deb-

La decisione di quali di queste associazioni possano e debbano essere approfondite mediante studi con disegno appropriato non è semplice, implicando considerazioni di tipo sia tecnico-scientifico sia extra-scientifico.

Sul **piano scientifico**, la valutazione di fattibilità necessita di conoscenze di tipo:

- epidemiologico (plausibilità epidemiologica, rischi documentati);
- eziologico (plausibilità biologica, storia naturale di malattia);
- clinico-medico (criteri e capacità diagnostica);
- statistico (potenza statistica, cioè possibilità di mettere in evidenza rischi di dimensione contenuta disponendo di numeri ridotti di casi di malattia);
- comunicativo (percezione del rischio, comunicazione del rischio, partecipazione).

Le conoscenze oggi disponibili sull'insieme di questi elementi, al fine di valutare e prendere decisioni, è da considerarsi sufficiente, come si può evincere anche dai contenuti del presente volume.

Sul piano extra-scientifico, l'esperienza accumulata a livello internazionale testimonia che entrano in gioco valutazioni dei tempi e delle risorse necessarie per condurre gli studi, degli impatti delle scelte e dei risultati, dei problemi sociali e politici, e non certamente ultime di etica, con particolare riferimento alle conseguenze delle mancate azioni. L'assunzione di consapevolezza e di responsabilità sugli impatti dei lunghi tempi d'attesa prima che siano prese decisioni e delle mancate azioni è ritenuta fondamentale per evitare danni ambientali e sanitari irreversibili, che nella storia hanno assunto dimensioni anche drammatiche.<sup>2</sup>

Gli eccessi di mortalità e di ricovero per diverse cause, tumorali e non, riportati a Gela (vedi Cernigliaro A. et al, p. 84) e gli eccessi di prevalenza documentati per alcuni tipi di malformazioni congenite³ per i quali sono state segnalate associazioni di rischio per i consumatori di pesce, frutta e verdura acquistati da venditori ambulanti o pescati/prodotti in proprio,⁴ offrono molto materiale per le riflessioni e le conseguenti decisioni, che potrebbero trovare giovamento da un consesso appositamente definito per raggiungere un consenso tra i diversi portatori di interessi (consensus conferencee e consensus report). <sup>5,6</sup>

#### DAGLI STUDI DESCRITTIVI ALLA SORVEGLIANZA EPIDEMIOLOGICA

La sorveglianza epidemiologica è un'attività di osservazione sistematica (c) per la sanità pubblica, mirata a tenere sotto controllo nel tempo e nello spazio lo stato di salute di una popolazione e di gruppi a diverso livello di rischio.

#### Sistemi di sorveglianza epidemiologica

Sistemi di sorveglianza di malattie non trasmissibili sono stati attivati fino dagli anni Ottanta per identificare precocemente incrementi o cluster di eventi, fornire strumenti per gestire allarmi che possono provenire anche da segnalazioni episodiche, dare indicazioni per indagare le cause mediante indagini epidemiologiche analitiche.

Una buona definizione di sorveglianza di malattie non trasmissibili è: «raccolta sistematica in continuo, analisi e interpretazione di dati sanitari essenziali per pianificare, implementare e valutare il sistema sanitario pubblico, da integrare strettamente all'attività di diffusione, a cadenza periodica, di tali dati nei confronti di tutti coloro che sono interessati. L'anello finale della catena è costituito dall'applicazione di questi dati nella prevenzione e controllo».<sup>7,8</sup> Tra gli aspetti principali:

- l'attenzione alla diffusione dei risultati verso gli interessati a conoscere:
- l'esplicito riferimento all'uso dei risultati a fini di preven-
- l'allargamento ai settori dei rischi ambientali, dei comportamenti, degli incidenti, delle malattie croniche e delle condizioni avverse per la salute materna e del bambino.

Scopi e motivazioni d'uso:

- guidare azioni immediate di sanità pubblica;
- misurare il carico di malattia, i rischi per la popolazione;
- monitorare gli andamenti;
- guidare la pianificazione, l'implementazione e la valutazione di programmi per prevenire/controllare malattie, incidenti, esposizioni;
- ■identificare cambiamenti nelle pratiche sanitarie e i loro effetti:
- suggerire priorità per l'allocazione di risorse;
- descrivere la storia naturale della malattia;
- fornire le basi per la ricerca epidemiologica. <sup>10</sup>

#### Dalla sorveglianza su ambiente e malattie alla sorveglianza ambiente-salute

A motivare un'evoluzione da sistemi di osservazione separati a un sistema di sorveglianza unico e integrato è la situazione stessa in cui si opera. Due requisiti sono da considerarsi stringenti:

- che sia documentata la presenza di pressioni ambientali riconosciute o ipotizzate dannose per la salute umana;
- che siano pubblicamente accettate e condivise le motivazioni e le modalità per affrontare il problema mediante un sistema più adeguato a rispondere alla complessità della situazione.

Il primo requisito, tipico delle aree a elevato rischio di crisi ambientale, è largamente documentato nell'area di Gela, come si evince dai dati di inquinamento presentati in questo

Il secondo, più complesso da soddisfare in quanto riguarda molti aspetti della società, richiede un lavoro di medio periodo in cui tutte le componenti (dagli amministratori ai cittadini fino agli operatori della sanità pubblica, che hanno il dovere etico di mettere il proprio sapere a disposizione del pubblico) debbono fare la loro parte.

Tradizionalmente si fa riferimento a due diversi tipi di sorveglianza (figura 1):

- sorveglianza dei fattori di pericolo e di rischio: valutazione dell'occorrenza, della distribuzione e dell'andamento dei livelli di agenti pericolosi (sostanze chimiche, agenti fisici, fattori biomeccanici, agenti biologici) riconosciuti o ipotizzati responsabili di malattie;<sup>11</sup>
- sorveglianza dell'esposizione: monitoraggio di soggetti appartenenti alla popolazione target, mirato alla misura di marcatori di esposizione o parametri di modificazione fisiologica o anche di effetti clinicamente non apparenti (preo sub-clinici).12

#### Il sistema di sorveglianza ambiente-salute

Un sistema di sorveglianza ambiente-salute è definito come «la sistematica e continua raccolta, archiviazione e analisi di dati relativi a malattie correlate all'ambiente, a rischi ed esposizioni ambientali, e la tempestiva diffusione di informazio-

L'agente costituisce un pericolo per ambiente e salute     L'agente è presente nell'ambiente     Esiste una via di esposizione	Figura 1. Schema del processo agente ambientale-effetti sulla salute e relativo tipo di sorveglianza.
<ul> <li>Ci sono soggetti esposti all'agente</li> <li>L'agente raggiunge organi e tessuti bersaglio</li> <li>L'agente produce effetti avversi non apparenti</li> </ul>	Figure 1. Scheme of process of environmental agents-health outcomes and relative type of surveillance.
Gli effetti avversi diventano clinicamente apparenti     Sorveglia	nza degli effetti sulla salute

ni verso coloro che hanno bisogni di tali conoscenze per decidere azioni».  $^{12,13}$ 

Tra gli elementi critici di un sistema di sorveglianza ambientesalute si ricordano:

- la rarità delle patologie sensibili specifiche o l'elevata frequenza di malattie sensibili ma aspecifiche (es: linfomi non Hodgkin o tumori del polmone);
- la bassa percentuale di esposti ad agenti specifici rispetto alla popolazione considerata esposta, o comunque posta sotto sorveglianza come unicum;
- il moderato potere cancerogeno, mutageno e/o teratogeno della maggior parte degli agenti ambientali;
- l'eterogeneità di esposizione (cofattori, effetti di confondimento, modificazione, interazione)
- la suscettibilità genetica (polimorfismi, interazioni genegene e gene-ambiente).

#### Fonti informative

Per permettere valutazioni integrate c'è bisogno di sistemi informativi finalizzati a valutare il rischio ambientale per la salute umana che siano in grado di dialogare tra loro. A questo scopo è utile definire un sistema di indicatori ambiente e salute (IAS), che diano informazioni utili ai decisori, siano di supporto alla gestione dei rischi e aiutino a rispondere a preoccupazioni delle comunità locali.

Per questo sono necessarie informazioni su patologie riconosciute o che si ipotizza siano associate con cause ambientali, potenziali fattori di rischio, esposizioni che rappresentano un potenziale pericolo per la salute della popolazione e dei gruppi più vulnerabili.

Nella situazione di Gela queste informazioni sono in larga misura disponibili o deducibili dalle conoscenze acquisite dal ciclo degli studi fino a oggi effettuati, in larga misura riportate o citate nel presente volume.

Per quanto riguarda le fonti informative indispensabili per alimentare l'archivio del sistema, le principali sono:

- le fonti informative sanitarie correnti: mortalità, ricoveri (SDO), certificato di assistenza al parto (Cedap), consumo di farmaci;
- i registri di patologia (tumori, mesoteliomi, malformazioni congenite);
- indagini *ad hoc* (studi descrittivi, ecologici, analitici).

Su questo piano c'è ancora molto da fare per consentire la costruzione di un sistema di sorveglianza ambiente-salute a Gela. In particolare si ritiene utile segnalare i seguenti obiettivi:

- miglioramento del flusso delle SDO, potenziamento dell'uso del Cedap e del consumo di farmaci per uso a fini epidemiologici su scala locale;
- rafforzamento dei registri di patologia (costituzione del registro tumori e adeguamento del registro delle malformazioni congenite);
- attivazione di studi epidemiologici, sia descrittivi con disegno avanzato (es: analisi per piccole aree) sia analitici per

testare ipotesi sulle relazioni causa-effetto postulate su basi scientifiche solide.

A proposito delle fonti informative per il sistema di sorveglianza, è utile ricordare l'esperienza a supporto del sistema di sorveglianza ambiente e salute pubblica, che per ogni fonte informativa prevede che siano riportati:

- la categoria del tipo di evento (pericolo, esposizione, effetto):
- ■la dimensione del programma (nazionale, statale);
- l'organizzazione istituzionale responsabile (ministero, Regione, ASL, ente di ricerca, altro);
- la fonte dei dati (sistema di monitoraggio, indagine di popolazione, flussi informativi sanitari, registri di patologia, medici di famiglia ecc.);
- le limitazioni dei dati (ritardo di disponibilità, incompletezza, non rappresentatività, bassa qualità, difficoltà di disaggregazione). 12

#### Come identificare una causa ambientale

Così come per gli studi di epidemiologia ambientale, anche per la sorveglianza il problema principale risiede nella valutazione dell'esposizione.

I marcatori biologici di esposizione individuale possono aiutare la valutazione dell'esposizione (es: cotinina o arsenico nelle urine o il livello plasmatico di PCB), ma occorre porre molta attenzione a come usare queste misure, al periodo di suscettibilità per lo sviluppo delle AC. Per esempio, i livelli di cotinina urinaria o di arsenico ematico sono traccianti di un'esposizione recente, mentre i livelli di PCB nel siero sono indicatori di un'esposizione a lungo termine (vedi anche *Studio SEBIOMAG, Studio Epidemiologico e di BIOMonitoraggio umano nell'Area di Gela*, in appendice, p. 145). <sup>14</sup>

#### Caratteristiche delle indagini a scopo di sorveglianza

Le indagini a scopo di sorveglianza sono caratterizzate dai seguenti elementi:

- la strategia di monitoraggio, basata su indagini periodiche su campioni della popolazione generale e di gruppi vulnerabili, con la raccolta di campioni biologici e di informazioni sui possibili determinanti delle esposizioni di interesse (alimentazione, abitudini al fumo, professione ecc.);
- l'obiettivo, l'individuazione di valori di background del carico corporeo di inquinanti target e di segnalare gruppi di popolazione che per caratteristiche specifiche (genere, età, vulnerabilità, etc.) si discostano dai valori di fondo;
- l'offerta di elementi conoscitivi per i processi decisionali sulle priorità delle azioni di risanamento ambientale e di prevenzione.

Un sistema di sorveglianza si articola in generale in:

- ■rilevazione di eventi sentinella;
- effettuazione di analisi periodiche;
- monitoraggio statistico.



#### DAGLI STUDI DESCRITTIVI ALLA SORVEGLIANZA EPIDEMIOLOGICA

#### Caratteristiche specifiche

#### del sistema di sorveglianza su ambiente e salute

I sistemi di sorveglianza su ambiente e salute comprendono due tipi di indagini.

Tipo I - condizioni acute come indicatori sentinella di inquinamenti ambientali, nella forma definita da Rutstein:<sup>15</sup>

- intossicazioni da pesticidi, metalli o altre sostanze presenti in siti industriali e di discarica (es: piombo, mercurio, arsenico, monossido di carbonio, IPA eccetera) con particolare attenzione ai gruppi più vulnerabili come i bambini;
- alcuni tumori che, seppure caratterizzati da lunghi periodi di induzione-latenza, sono stati associati con un alto grado di specificità a esposizioni ad agenti chimici o fisici (come il mesotelioma pleurico, il cancro della vagina a cellule chiare, l'angiosarcoma epatico);
- pubertà precoce come indicatore di esposizione a interferenti endocrini (come molti pesticidi, prodotti industriali, additivi alimentari);
- emoglobinemie come indicatore classico di intossicazione;
- neuropatie da esposizioni a tossici di origine chimica (come il metilmercurio per la malattia di Minamata).

Tipo II - modelli inusuali di incidenza di malattie o condizioni identificate attraverso sorveglianza:

- cancro della vescica, in particolare in non fumatori e in non esposti occupazionali;
- cancro del polmone in non fumatori;
- cancro del fegato in non bevitori;
- tumori rari con prove di associazione con esposizioni ambientali (come rabdomiosarcoma, leucemia mieloblastica, leucemia acuta nel bambino e leucemia granulocitica nel-
- asma nei bambini, in particolare affanno in bambini non allergici e non esposti a fumo passivo;
- nuove malattie rare ambiente-correlate (come la mialgia eosinofila, la sindrome dell'olio tossico, la malattia di Kawasaki):
- misure di marcatori biologici di esposizioni ambientali, come quelle di concentrazione nei liquidi biologici di inquinanti organici persistenti;
- ■addotti al DNA o emoglobina.

Un'attività chiave del sistema di sorveglianza è l'indagine su allarmi e cluster prodotti dal sistema. Per valutare, interpretare e comunicare, esistono specifiche linee guida che seguono l'articolazione generale qui sotto riportata:

- verifica di caso:
  - diagnosi confermata e accurata;
  - duplicati;
  - residenza del caso.
- dimensione diagnostica:
  - eterogeneità delle diagnosi;
  - presenza di altre patologie, storia familiare;
  - presenza di cluster di diagnosi simili nello stesso periodo.

- dimensione spaziale:
  - presenza di altri cluster nella regione;
  - provenienza dallo stesso presidio ospedaliero;
  - presenza di cluster in altre regioni nello stesso periodo.
- dimensione temporale:
  - cluster parte di un trend;
  - cluster sovrapposti.
- dimensione eziologica:
  - fattori di rischio conosciuti e non conosciuti, secondo il tipo di malattia;
  - presenza di preoccupazione a livello locale su esposizioni ambientali.

In letteratura sono disponibili diverse utili linee guida. 16-19 Per riassumere, sono da considerare requisiti fondamentali per la sorveglianza:

- ■rilevare con accuratezza e precisione in modo uniforme sul
- osservare a livello macrogeografico e microgeografico;
- non concentrare l'osservazione su un ipotesi a priori non solida.

La costruzione di un sistema di sorveglianza ambiente-salute richiede importanti modifiche alle basi di dati oggi disponibili e un cospicuo riorientamento culturale di ampi settori della sanità pubblica e della protezione ambientale.<sup>20</sup> La definizione e sperimentazione di un sistema di sorveglianza epidemiologica in aree con pressioni ambientali (SEAPA) in grado di monitorare l'andamento spaziale e temporale dello stato di salute delle popolazioni residenti e di gruppi vulnerabili e suscettibili, è stata recentemente oggetto di una proposta: il SEAPA per conoscere e interpretare la relazione ambiente-salute ha la necessità di misurare specifici fattori di pericolo e di rischio, esposizioni e esiti sanitari, di disporre di un flusso di dati routinari predisposti per il monitoraggio e di dati connotati per definire, programmare, valutare le attività di tutela e promozione della salute pubblica.<sup>21</sup>

A Gela, le conoscenze acquisite sul versante ambientale e su quello della salute pubblica, nonostante le lacune e i limiti emersi ed evidenziati, sono ritenute sufficienti per definire un protocollo ad hoc per la sorveglianza ambiente e salute nell'area a rischio.

#### Considerazioni e indicazioni

Tutti gli approfondimenti effettuati a Gela hanno messo in risalto in modo convergente alcuni elementi fondamentali per l'effettuazione di valutazioni d'impatto ambientale sulla salute della comunità residente in considerazione della propria esposizione e rappresentano la base per la costruzione di un sistema di sorveglianza ambiente-salute.

Sul tema dell'esposizione si è determinata la maggiore attenzione e concordanza, sia da parte di coloro che lo affrontano dal versante dell'ambiente inteso come potenziale generatore di pressioni, e quindi di cause, sia di chi lo affronta a partire dagli effetti sulla salute. La questione è ben conosciuta in epidemiologia ambientale, dove la valutazione dell'esposizione è riconosciuta come attività chiave per definire un'associazione di rischio tra una o più cause e uno o più effetti.

Nelle aree contaminate ove si debba stimare l'impatto sulla salute, anche a scopi di valutazione di costi economici del danno, c'è la necessità di avere informazioni in dettaglio su tutte le fasi della catena «determinanti-pressioni-stato-impatti-risposte», secondo la metodologia consolidata a livello europeo e denominata DPSIR, che consente di organizzare in modo sistematico le informazioni e di facilitare la comprensione e l'interpretazione del complesso di relazioni che intercorrono tra attività umane e stato dell'ambiente. Nel sito di Gela, per effetto della normativa vigente la caratterizzazione ambientale è molto dettagliata, tale da consentire l'identificazione di determinanti e pressioni e di valutare lo stato delle matrici. Questi elementi sono utilizzabili anche per una valutazione qualitativa e quantitativa sulla pressione esercitata all'esterno del sito e per formulare scenari di impatto ambientale per la salute.

Ben diversa è la situazione all'esterno del sito, dove le misure sono limitate o frammentarie o del tutto assenti, e comunque tali da non consentire una valutazione complessiva dello stato ambientale, soprattutto ai fini di una valutazione di impatto sulla salute. E' questa la situazione per:

- le acque di falda, per mancanza di misurazioni adeguate;
   l'aria, a causa dell'assenza di serie storiche sui principali inquinanti di origine industriale e veicolare, mediante cam-
- pionamento pianificato al di fuori del sito;
  gli alimenti prodotti in loco, a causa dell'assenza di dati sui destini degli inquinanti nella catena trofica o anche nei pro-
- dotti finali;

  l'acqua per usi potabili e irrigui, per mancanza di misure di parametri di inquinamento chimico di interesse sanitario.

parametri di inquinamento chimico di interesse sanitario. La scarsità di conoscenze disponibili sulla ricaduta al suolo in termini di circostanza, modalità, dimensione quantitativa, e di uso e assorbimento di sostanze potenzialmente dannose, rendono irrealizzabile un'adeguata ricostruzione dell'esposizione che possa considerarsi valida ai fini di valutazioni epidemiologiche analitiche, costringendo il ricercatore e l'operatore di sanità pubblica a valutazioni di tipo descrittivo e, al massimo, ecologico. Un avanzamento su questo piano può avvenire solo colmando le limitazioni sopra esposte e realizzando indagini di approfondimento sull'assorbimento individuale di inquinanti, come quella di biomonitoraggio umano in corso (vedi Turci R. e Minoia C., p. 64, Cori e Siciliano, p. 133) e sulle abitudini alimentari.

Queste ulteriori indagini possono permettere una ricostruzione del profilo di esposizione individuale e di gruppi di comunità, essenziali per lo svolgimento di studi mirati all'identificazione di effetti associabili con un'elevata probabilità a inquinanti con documentata presenza e pericolosità per la salute. In parallelo, si potrà costruire un sistema di sorveglianza ambiente-salute indispensabile per dare alla popolazione infor-

mazioni specifiche in tempi utili alla gestione della comunicazione e alla presa di decisioni per la prevenzione e la precauzione.

Conflitti di interesse: nessuno.

- Albertini R, Bird M, Doerrer N, Needham L, Robison S, Sheldon L, Zenick H. The use of biomonitoring data in exposure and human health risk assessments. *Environ Health Perspect* 2006; 114(11): 1755-62.
- European Environment Agency. Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1986-2000. Environmental issue report 22. Copenhagen, 2001.
- Bianchi F, Bianca S, Dardanoni G, Linzalone N, Pierini A. Malformazioni congenite nei nati residenti nel Comune di Gela (Sicilia, Italia). Epidemiol Prev 2006; 30(1): 19-26.
- Bianchi F et al. Studio caso-controllo sul rischio di malformazioni congenite nel comune di Gela. XXX Congresso AIE, Palermo, 5-6 Ottobre 2006.
- Cori L. Finalità e criticità del processo di comunicazione. In Bianchi F, Comba P (eds). Indagini epidemiologiche nei siti inquinati: basi scientifiche, procedure metodologiche e gestionali, prospettive di equità. Rapporti ISTISAN 06/19. Roma, Istituto superiore di sanità, 2006.
- ASL Provincia di Mantova. Sarcomi ed esposizione a sostanze diossino-simili in Mantova. Consensus Report. Mantova, 2007. http://cittasane.comune.mantova.it/index.php?option=com\_docman&task=doc\_download&gid=24&Itemid=89
- Thacker SB, Berkelman RL. Public Health Surveillance in the United States. Epidemiol Rev 1988; 10: 164-90.
- Thacker SB, Berkelman RL, Stroup DF. The Science of Public Health Surveillance. J Public Health Policy 1989; 10 (2): 187-203.
- Teutsch SM, Churchill RE. Principles and Practice of Public Health Surveillance. New York, Oxford University Press, 2000.
- AA.VV. Updated Guidelines for Evaluating Public Health Surveillance Systems, Recommendations from the Guidelines Working Group. Morbidity and Mortality Weekly Report. July 2001/50(RR13); 1-35.
- Wegman DH. Hazard Surveillance. In: Halperin W, Baker EL Jr (eds). Public Health Surveillance. New York, NY: Van Nostrano Reinhold Co., 1992.
- Thacker SB, Stroup DF, Parrish RG, Anderson HA. Surveillance in Environmental Public Health: Issues, Systems, and Sources. Am J Public Health 1996; 86(5): 633-38.
- Bianchi F, Biggeri A, Cadum E, Comba P, Forastiere F, Martuzzi M, Terracini B. Epidemiologia ambientale e aree inquinate in Italia. *Epidemiol Prev* 2006; 30(3): 146-52.
- Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R. Impatto sulla salute dei siti inquinati: metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTI-SAN 07/50. Roma, Istituto superiore di sanità 2007.
- Rutstein DD, Mullan RJ, Frazier TM, Halperin WE, Melius JM, Sesito JP. Sentinel health events (occupational): a basis for physician recognition and public health surveillance. Am J Public Health 1983; 73(9): 1054-62.
- Arrundale J, Bain M et al. Handbook and Guide to the investigation of Clusters of Diseases. Leeds, University of Leeds, 1997.
- Ministry of Health Manatu Hauora. Investigating Clusters of Non-Communicable Disease: Guidelines for Public Health Services. Wellington, New Zealand. 1997.
- Centers for Disease Control. Guidelines for investigating clusters of health events. July 27, 1990 / 39(RR-11); 1-16. http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00001797.htm; ultima consultazione 05.05.2009.
- EUROCAT Cluster Advisory Service. http://www.eurocat.ulster.ac.uk/clusteradservice.html; ultima consultazione 05.05.2009.
- Aldrich TE, Leaverton PE. Sentinel event strategies in environmental health. Annu Rev Pub Health 1993; 14: 205-17.
- Linzalone N, Cori L, Minichilli F, Pierini A, Pizzuti R, Santoro M, Serinelli M, Siciliano T e Bianchi F. Proposta per un protocollo per la sorve-glianza ambiente-salute in siti inquinati. XXXI Riunione Annuale dell'Associazione italiana di epidemiologia, Ostuni 17-19 Ottobre 2007.



### Comunicazione e rapporto con il territorio

#### Communication and interaction with the community

#### Liliana Cori, Tiziana Siciliano

Sezione di epidemiologia, Istituto di fisiologia clinica CNR, Roma Corrispondenza: Liliana Cori, e-mail: liliana.cori@ifc.cnr.it

#### Introduzione

L'esperienza di studi epidemiologici in siti inquinati realizzata in Italia negli ultimi anni ha raggiunto una rimarchevole dimensione multidisciplinare, anche grazie agli stimoli della Strategia europea ambiente e salute dell'Unione europea. Questa pubblicazione intende contribuire allo sforzo di raccolta delle informazioni disponibili e di diffusione a un pubblico ampio, oltre che di indicazione per le decisioni nell'ambito pubblico. Essa si realizza in una fase caratterizzata da alcuni eventi rilevanti: la conclusione di un importante studio di biomonitoraggio umano a Gela, la discussione di un piano di risanamento a livello regionale e l'avvicinarsi della fase decisoria della Conferenza dei servizi per il sito di interesse nazionale di Gela.

Sono numerose le indicazioni che nel tempo sono venute relativamente all'importanza della comunicazione in situazioni in cui è presente un rischio ambientale, e ancor più in situazioni caratterizzate da allarme diffuso, carenza di conoscenze e forti controversie. In particolare, nella prospettiva di contribuire a costruire un sistema di sorveglianza epidemiologica dello stato di salute di una comunità esposta a rischi ambientali occorrono le informazioni in continuo ricordate nell'articolo di Fabrizio Bianchi (p. 127), assieme a conoscenze quanto più possibile diffuse e condivise, che consentano di renderle operative e tradurle in azioni di protezione e prevenzione.

Di seguito vedremo delineata l'esperienza recente sviluppata attorno all'area di Gela e le prospettive legate agli sviluppi in corso, anche per capire come si possono leggere in una prospettiva di respiro europeo.

#### Il contesto dello studio Sebiomag

Alla fine del 2007, durante la realizzazione dei seminari del Gruppo di lavoro multidisciplinare su ambiente ed esposizione a Gela, realizzati in collaborazione con l'ISS - Progetto «Valutazioni di impatto su ambiente e salute e stima dei costi economici dell'inquinamento in siti di bonifica di interesse nazionale», entrava nella fase operativa il lavoro di Sebiomag (Studio epidemiologico biomonitoraggio nell'area di Gela), realizzato da IFC-CNR come partner dell'OMS per lo «Studio per accrescere le conoscenze sulla relazione tra contaminazione ambientale - esposizione - effetti sulla salute e per definire un sistema di sorveglianza su ambiente e salute nelle aree a rischio della Sicilia», sostenuto dalla Regione Sicilia.

Sebiomag è uno studio epidemiologico trasversale che ha l'obiettivo di verificare il livello di esposizione di un campione rappresentativo della popolazione a contaminanti persistenti e indagare le relazioni tra fattori di rischio ambientali, alimentazione, carico corporeo nei campioni studiati e alcune caratteristiche specifiche rilevate su base individuale e collettiva. La popolazione di riferimento per l'indagine campionaria sul sangue sono tutte le persone di età 20-44 anni residenti nei comuni di Gela, Niscemi e Butera, area dichiarata ad alto rischio di crisi ambientale nel 1986. All'inizio del lavoro si prevedeva di coinvolgere 200 soggetti su cui effettuare prelievi e interviste, e un altro gruppo di 200 per le sole interviste.

In realtà, il campione è stato più numeroso, perché si è allargata la selezione a circa 70 volontari nei tre comuni. L'Allegato 1 (p. 145) riporta il protocollo dello studio Sebiomag, sottoposto e approvato dal Comitato etico della AUSL 2 di Caltanissetta, in cui si riportano in dettaglio tutte le fasi del-

La preparazione del lavoro ha visto una fase di documentazione e una fase esplorativa sul campo che hanno consentito di mettere a punto un piano di lavoro, incluso un piano di comunicazione con la comunità e di comunicazione dello studio in particolare.

#### Preparazione del lavoro: la documentazione

La documentazione disponibile era innanzitutto costituita dalle pubblicazioni scientifiche, in particolare gli articoli relativi agli studi epidemiologici e al monitoraggio ambientale effettuati nell'area, che nel presente volume vengono ricordati e aggiornati.

Alcune tra le ricerche più significative portate avanti negli anni recenti sono state avviate su incarico della locale Procura della Repubblica, e hanno fornito indicazioni sulle criticità delle condizioni di salute: studi sui lavoratori, sull'incidenza di malformazioni, sulla presenza di sostanze chimiche persistenti nei pesci, nei molluschi e nei sedimenti marini. Alcuni di questi dati sono stati utilizzati per pubblicazioni scientifiche.

Nel corso dell'indagine Sebiomag, e fino alla presentazione del presente volume, inoltre, si sono susseguite diverse pub-



blicazioni, anche grazie al gruppo di ricercatori mobilitati dall'OMS e dall'ISS a sostegno del lavoro di ricerca.<sup>2-4</sup>

Una fonte informativa chiave è derivata dalla raccolta dei dati di mortalità e di ricoveri ospedalieri fornita dall'Osservatorio epidemiologico della Regione Sicilia, in due diversi rapporti sullo «Stato di salute nelle aree a rischio ambientale della Sicilia», che hanno evidenziato una maggiore frequenza di tumori, malattie respiratorie e cardiovascolari nell'area di Gela, riportando un livello di deprivazione socio-economica tra i più alti della regione.<sup>5,6</sup>

Allo scopo di preparare un quadro di background sono stati esaminati i documenti governativi, come le audizioni e i rapporti della Commissione parlamentare d'inchiesta sul ciclo dei rifiuti, che aiutano a completare un quadro riferito alle criticità ambientali esistenti nel sito di interesse nazionale, in parte riferite a produzioni non più attive.<sup>7</sup> I dati a disposizione del Ministero dell'ambiente nell'ambito delle istruttorie per la bonifica del sito di interesse nazionale danno inoltre elementi sulla contaminazione delle falde e dei suoli con composti persistenti, quelli che avrebbero dovuto guidare i piani di monitoraggio ambientale dell'ARPA e di monitoraggio delle acque potabili da parte della AUSL, e che qui vengono riportate (vedi Paris I., p. 15).8

Ulteriori elementi di conoscenza della condizione sociale ed economica dell'area, derivati da una rassegna della letteratura, hanno fornito spunti utili all'impostazione del lavoro e alla previsione delle necessità nel campo della comunicazione. L'impegno nell'ambito del progetto OMS ha consentito infatti di effettuare una ricerca sistematica dei testi disponibili e di metterli a disposizione in formato elettronico, con un prezioso e paziente lavoro di moderna archivistica. 9-14 Esistono effettivamente testi interessanti riferiti a una delle grandi aree industriali siciliane, che dagli anni Sessanta ha provocato la radicale modificazione del territorio. Non sono state reperite però analisi recenti o dei cambiamenti attuali. La collaborazione al progetto da parte dell'Università di Messina, Dipartimento di economia, statistica e analisi geopolitica del territorio, ha fornito ulteriori elementi di analisi, derivati tra l'altro da un mese di attività di un sociologo a Gela.

L'aggiornamento degli avvenimenti legati ai temi dell'ambiente e della salute è stato mantenuto attraverso l'analisi della stampa locale, delle notizie pubblicate sui siti web, attraverso testimonianze e interviste di protagonisti locali. Ciò in particolare in riferimento al periodo recente, che dal 2001 ha registrato, tra le altre, una serie di iniziative della magistratura centrate attorno ai problemi sanitari connessi alle attività industriali a Gela, e le conseguenti reazioni da parte degli attori sul territorio.

#### Preparazione del lavoro: l'esplorazione sul campo

Una serie di considerazioni emerge dalla fase di esplorazione sul campo, con le visite e i colloqui della prima fase di organizzazione del progetto. Quando, alla fine del 2007, iniziava l'attività di studio sull'esposizione a inquinanti ambientali, il gruppo di ricerca dell'Istituto di fisiologia clinica del CNR si trovava di fronte a una situazione in forte evoluzione: le indagini della magistratura, la pubblicazione di risultati di studi sulle malformazioni congenite a cura di ricercatori di IFC-CNR, alcuni eventi di forte impatto pubblico (tra i quali una trasmissione RAI dedicata a Gela dell'estate 2007) e l'assemblea organizzata da una delle associazioni locali (Osservatorio salute ambiente) nel 2005, che aveva fatto il punto delle criticità nell'area con esperti del Ministero dell'ambiente e del CNR.

A partire dalle indagini aperte sulle attività delle imprese del polo chimico per reati ambientali, l'atteggiamento pubblico nei confronti dell'impresa si polarizza: da una parte si manifesta la pura difesa della presenza degli impianti, testimoniata da proteste e cortei pubblici, in particolare in occasione dell'inizio dei procedimenti giudiziari, così come da prese di posizione pubbliche di sindacati e partiti, che evidenziano come centrale (e, sembra, esclusivo) il problema dell'occupazione e prospettano il temibile spettro della chiusura degli impianti. All'opposto si colloca la denuncia dei problemi ambientali e sanitari da parte di alcune associazioni di cittadini, che basano le proprie denunce sui risultati delle ricerche ambientali ed epidemiologiche, sull'osservazione di aumenti della mortalità per alcuni tumori e sull'aumento di nascite di bambini malformati: si invoca di conseguenza il miglioramento dell'assistenza sanitaria (richiesta di un polo oncologico nell'area da parte di associazioni locali), la sorveglianza sull'inquinamento a scopo preventivo, assieme alla bonifica delle matrici contaminate, all'ammodernamento delle tecnologie produttive e all'abbattimento dell'inquinamento quotidianamente prodotto dall'industria.

La presenza di associazioni nella città di Gela è rimarchevole. La «casa del volontariato» di Gela aggrega ben 33 organizzazioni non governative laiche, e altre cattoliche sono operative nelle diverse parrocchie sul territorio; più di un terzo si occupa di problemi sanitari, solo due di problemi ambientali. A fronte di questa ricchezza quantitativa di associazioni di volontariato e, d'altra parte, di sofferenze nei servizi sociali e sanitari, sarebbe di interesse un'analisi quali-quantitativa sul rapporto tra domanda e offerta, sui servizi e sulle prestazioni erogate, che tuttavia esula dallo scopo principale del presente rapporto.

Come ulteriore elemento di contesto, che si è rivelato di grande peso, va segnalata la presenza di ben tre turni elettorali rivelatisi concomitanti all'avvio e alla realizzazione della ricerca: le elezioni nazionali e regionali, che si sono svolte ad aprile 2008, e quelle provinciali, svoltesi nel giugno 2008. Queste fasi si sono rivelate delicate in termini di comunicazione, sia nella fase di pianificazione del lavoro, di incontri istituzionali e con i soggetti sul territorio, sia di prima pubblicizzazione delle attività. In particolare, le lettere inviate alle persone selezionate, oltre ai problemi normali che la posta locale subisce, si sono mescolate con una quantità di comunicazioni elettorali che arrivavano contemporaneamente.

#### Le attività di comunicazione realizzate

A partire da ottobre 2007 a Gela si sono realizzati incontri con i soggetti potenzialmente interessati allo sviluppo dell'indagine Sebiomag, in particolare nel settore sanitario, di azienda sanitaria locale e ospedale, e con le numerose associazioni di cittadini e organizzazioni sindacali che potevano sostenerne la realizzazione. La presenza di un focal point già designato dall'OMS ha facilitato il lavoro di contatti. La scelta di riunioni mirate e dedicate con ciascuna delle strutture e istituzioni è derivata dalla necessità di presentarsi come ricercatori, esponendo le finalità del lavoro, dando nello stesso tempo a ciascuna delle organizzazioni visitate un proprio spazio di rapporto diretto.

I successivi incontri con le istituzioni e i cittadini di Gela (così come con la vicina Niscemi) hanno confermato l'opportunità di tale tipo di approccio, con apprezzamenti individuali e manifestazione di disponibilità a nuovi incontri da parte dei soggetti.

La rete di relazioni sociali nella città di Gela possiede infatti caratteristiche peculiari, evidenti a un osservatore esterno, che si possono interpretare come una modalità basata su una rete di controlli sociali incrociati su base personale. Ciascuna persona coinvolta in una relazione infatti si preoccupa di una serie di fattori che contribuiscono a creare una cornice per la definizione dell'interlocutore: la tradizionale domanda, tuttora presente nei rapporti diretti e nelle nuove conoscenze, «di chi sei?» (che significa: «di chi sei figlio?» ma anche «a quale territorio appartieni?», quindi dove sei nato, dove vivi, a chi ti accompagni, in ultimo, che lavoro fai?) si trasforma nella richiesta di capire che cosa vuoi fare e perché, ma soprattutto chi conosci, chi hai visto prima di me, chi vedrai dopo. E' sorprendente notare comunque che le domande si accompagnano costantemente all'affermazione su ciò che già si conosce dell'interlocutore, quasi a chiarire la portata del controllo esercitato sulle persone e sul territorio; tali domande possono di fatto anche rappresentare la base di una disponibilità alla collaborazione o, quantomeno, a forme di partecipazione.

Questi elementi raccolti nelle prime giornate di incontri, che si sono andati confermando in tutta la fase preparatoria di Sebiomag, hanno comportato come conseguenza alcune scelte strategiche in termini di comunicazione, ossia:

- l'uso di strumenti di comunicazione tradizionali, accompagnati quanto più possibile da incontri diretti con i protagonisti a supporto del lavoro di biomonitoraggio che si stava preparando, anche con la richiesta di rilettura dei ma-
- una scelta di trasparenza nell'organizzazione delle attività, nel rapporto con le istituzioni, le organizzazioni e la stampa locale;

una particolare cura nel coinvolgimento delle istituzioni locali, a partire dal Comune di Gela, come supporto e garanzia rispetto al committente, la Regione Sicilia.

#### Gli strumenti di comunicazione

Gli strumenti di comunicazione tradizionali preparati per Sebiomag sono:

- ■i materiali di supporto alla ricerca, come moduli di consenso informato e trattamento dei dati, previsti dalle legislazioni in materia;
- ■il questionario di raccolta delle informazioni per l'interpretazione dei dati di biomonitoraggio umano, che è stato discusso nella sua formulazione e ritagliato per contenere numerosi dati sulle abitudini di vita e alimentari, sulla salute e, in particolare, sulla storia riproduttiva delle persone; oltre alle tradizionali sezioni sulle informazioni personali, una sezione è dedicata alla raccolta di dati sulla percezione dei rischi ambientali, sulle fonti informative utilizzate e ritenute autorevoli e sulle modalità di acquisizione delle informazioni;
- il materiale informativo per il pubblico in generale, incluso un volantino informativo, un poster, uno spot televisivo.

#### Il rapporto con i media

Il rapporto con i media è stato curato in particolare durante tutte le prime visite dei responsabili a Gela, durante le quali la stampa, le radio, le televisioni locali hanno costantemente dato copertura alle notizie e alle attività. Dopo l'avvio delle interviste e dei campionamenti ematici, l'interesse dei media è stato periodico e la segreteria locale ha tenuto i contatti, rilasciando alcune interviste e rispondendo alle richieste di informazioni sul lavoro in corso.

#### Materiale informativo e modulistica

Il materiale informativo e la modulistica sono stati prodotti tenendo conto delle legislazioni vigenti, e in accordo con OMS per l'armonizzazione degli strumenti usati nelle diverse aree del progetto (vedi il protocollo in Appendice, p. 145). L'IFC-CNR si è occupato direttamente della produzione di un logo e della grafica coordinata dei materiali prodotti: modulo di consenso informato, modulo per il trattamento dei dati personali, questionario, volantino, lettere per la convocazione dei cittadini, lettere per i medici e gli interlocutori sul territorio, attestato di partecipazione alla ricerca. E' stato inoltre preparato un piano per la produzione di materiale artigianale originale da dare in omaggio, come forma di ringraziamento per la collaborazione, alle persone che hanno donato il sangue.

Il logo dello studio Sebiomag rappresenta un bambino ed evoca un'analoga immagine usata in un'altra contemporanea ricerca che utilizza il biomonitoraggio umano in Italia, nella Regione Campania. L'immagine è un'ombra, o è in ombra, come a evocare una domanda inespressa, o una visione della realtà

ancora non ben definita. Si tratta di un bimbo piccolo, che ancora non cammina, accanto a una cartina dell'Italia; la Sicilia appare in evidenza, e da essa sboccia una rosa. La rosa, simbolo di bellezza, è aperta, può sfiorire rapidamente, e ha spine, oltre che piccole foglie: racchiude una speranza e un'intensità peculiari, vuole attirare su di sé un'attenzione non priva di timore per l'avvenire. La discussione sul logo non è mancata in diverse fasi della presentazione di Sebiomag, e si è rivelata un utile presupposto per una discussione con diverse persone coinvolte o potenzialmente interessate al progetto.

#### La verifica del materiale prodotto

Si è scelto di verificare la validità dei materiali prodotti (dopo averli standardizzati rispetto alle esigenze di trasparenza, riservatezza e pubblicità) e delle informazioni da raccogliere tramite questionario attraverso interviste di gruppo. Tali incontri possono essere assimilati nel metodo ai focus group, ma non vengono da noi così definiti poiché carenti di alcuni requisiti tipici del focus group: gli interlocutori si conoscono sempre tra di loro e il reperimento degli attori è stato fatto per contati diretti o per conoscenza diretta con il focal point OMS, con modalità quindi non casuale e non strutturata secondo il metodo consolidato.

Il risultato delle interviste di gruppo è stato raccolto per la correzione e l'adattamento dei materiali informativi, la modulistica e il questionario prodotti per la ricerca.

#### Le riunioni pubbliche

Nelle riunioni mirate un'attenzione specifica è stata rivolta ai medici di famiglia, proponendo un seminario di formazione per i medici di Gela, Niscemi e Butera, che si è realizzato nel giugno 2008; l'associazione dei medici di famiglia (FIMMG-sezione provinciale di Caltanissetta) ha infatti supportato formalmente il progetto Sebiomag.

L'esperienza ha confermato quanto segnalato da altre indagini realizzate in Italia o dalle attività di prevenzione, e cioè che il tramite preferenziale per raggiungere pazienti selezionati in modo casuale è il medico di famiglia. Nel corso del lavoro, specie in fase iniziale, in generale vi è stata una limitata disponibilità dei medici dell'area di Gela, e in particolare una certa difficoltà nel contatto per trasferire informazioni ai loro assistiti. Tuttavia, sono stati numerosi (più di una metà dei circa 60 medici operanti sul territorio) anche i medici collaborativi che si sono resi disponibili e hanno fornito i numeri di telefono degli assistiti, che gli operatori della segreteria di Sebiomag hanno poi contattato.

Durante i primi incontri con associazioni di cittadini e sindacati sono stati realizzati i seguenti obiettivi: presentazione dello studio; discussione delle possibilità di interazione nella fase di preparazione dei materiali, per partecipare alle iniziative per far conoscere lo studio, come supporto nella fase di comunicazione dei risultati, supportando la diffusione delle informazioni.

Le venti organizzazioni incontrate hanno espresso una decisa adesione al progetto nel suo complesso, con diverse accentuazioni: la preoccupazione per la tutela della salute dei cittadini, dei lavoratori, per le esposizioni pregresse e attuali, una richiesta di indagine sui fattori di rischio ambientale, in diverso modo pesati dagli interlocutori soprattutto per quanto riguarda le emissioni degli impianti industriali, il traffico veicolare, l'acqua potabile, gli alimenti. Alcuni interlocutori sottolineavano le esigenze di maggiore protezione di gruppi vulnerabili, come bambini, anziani, malati per cause specifiche. Questa sensibilità è sicuramente legata al fatto che a Gela ci sono circa venti associazioni di supporto a persone malate.

Una prima presentazione e discussione del materiale informativo e del questionario in preparazione ha consentito di rilevare almeno due elementi importanti: l'importanza di dettagliare l'analisi sulla salute riproduttiva, per consentire una visione più articolata dello stato di salute della popolazione; l'importanza di accompagnare l'indagine a raccomandazioni sui servizi sul territorio necessari al rafforzamento della sorveglianza su ambiente e salute.

#### Le interviste di gruppo

All'inizio del 2008 si sono realizzate due interviste di gruppo sul materiale informativo prodotto, sulla modulistica e sul questionario, disegnato secondo le necessità informative dei responsabili dei prelievi e con l'aggiunta di una sezione mirata alla rilevazione di elementi sulla percezione del rischio nell'area e sulle fonti informative. Il questionario elaborato ha finalità specifiche legate al biomonitoraggio umano nell'area di Gela. Considerato che esso fa parte del più ampio programma di attività del «Progetto di ricerca sulla relazione tra ambiente e salute nelle aree a rischio e oggetto di bonifica in Sicilia» a cura dell'OMS, alcune delle domande presentate sono state elaborate in coerenza con quelle contenute nelle indagini svolte tramite questionario nelle altre due aree di interesse (Augusta-Priolo-Siracusa, Milazzo-Valle del Mela). Su questo è stato compiuto uno specifico lavoro di lettura congiunta con i responsabili dello studio tramite questionari somministrati nelle altre aree coinvolte.

Le due interviste di gruppo hanno visto la presenza di 25 membri delle organizzazioni del volontariato e sindacali a Gela. E' stato illustrato e consultato il questionario, spiegata la modalità di somministrazione e proposta la lettura del materiale. Esaminando ciascuna domanda sono stati sollevati diversi quesiti e forniti suggerimenti: sul tipo di abitazioni, sulla distanza da fonti inquinanti, sull'interpretazione delle informazioni relative alla dieta, sulle malattie indicate nelle schede, sulle domande relative alla percezione del rischio.

In entrambe le interviste sono state formulate numerose domande, in particolare sulle malattie e la loro connessione con i composti chimici che andranno analizzati durante i prelievi: ciò ha fornito l'occasione per una più approfondita discussione sulla ricerca. Le domande hanno rivelato una certa inquie-

#### COMUNICAZIONE E RAPPORTO CON IL TERRITORIO

tudine riguardo ai futuri risultati, e una forte aspettativa di avere risposte sullo stato di salute delle persone. Questo sarà un elemento di criticità nella trasmissione delle informazioni, proprio considerando che il biomonitoraggio fornisce dati non direttamente collegabili alla spiegazione di stati patologici.

Il questionario è stato valutato positivamente dai partecipanti, in particolare per l'approfondimento sulla salute e per le specifiche sulla salute femminile che contiene. E' emersa la preferenza di intervistatrici per la maggiore facilità di dialogo sulla salute femminile.

Per quanto riguarda le domande su percezione e informazione, i presenti hanno ritenuto lo strumento idoneo a rispondere al bisogno informativo, in particolare a fornire indicazioni sulla percezione e individuare i canali informativi più opportuni per la trasmissione dei risultati.

In seguito è stato organizzato un test del questionario. In successivi incontri con volontari sono stati compilati 10 questionari di prova, 6 da donne e da 4 uomini. Essi hanno consentito di lavorare in modo più approfondito sulla comprensibilità dei testi e, quindi, di apportare alcune correzioni di linguaggio. Dopo il test e le relative modifiche del questionario, è stato impostato il lavoro di formazione degli intervistatori sul campo.

#### La formazione degli intervistatori e degli operatori sanitari

La formazione degli intervistatori si è realizzata con tre incontri che hanno previsto una lettura comune dei testi, esercitazioni, discussioni e restituzione di test revisionati. Nel corso dell'attività di formazione sono state apportate tre ulteriori modifiche al questionario, due per migliorarne la comprensibilità e una per aggiungere informazioni al fine di migliorare la raccolta di notizie.

La formazione degli operatori sanitari per l'armonizzazione delle attività di prelievo e l'informazione sugli strumenti a disposizione, è stata realizzata a Gela in due giornate che hanno visto la partecipazione degli infermieri e tecnici designati per Gela e Niscemi dal responsabile del laboratorio della Fondazione Maugeri di Pavia incaricato delle analisi.

#### Il lavoro organizzativo

Il complesso lavoro organizzativo della segreteria è stato gestito con una serie di collaboratori locali che nelle città di Gela e Niscemi hanno:

- ricevuto le liste delle persone selezionate;
- spedito le lettere di convocazione, in tre successive occa-
- reperito i medici di famiglia, chiedendo a ciascuno di informare e convocare i propri pazienti;
- chiamato le persone di cui si reperivano i telefoni;
- organizzato gli appuntamenti per i prelievi;
- organizzato la produzione dei regali per le persone donatrici:

organizzato la disponibilità di bar in cui veniva offerta la colazione alle persone donatrici.

Sono state realizzate attività di ufficio stampa con la diffusione di comunicati, l'offerta di interviste ai media locali, la costruzione di una rete di rapporti con i giornalisti presenti nella città. La più ascoltata delle televisioni locali ha prodotto uno spot che è stato trasmesso nel periodo più intenso del monitoraggio, ottobre e novembre 2008, con buona visibilità pubblica.

E' stato prodotto un manifesto, collocato nei luoghi di aggregazione della città, che ha dato ulteriore visibilità al progetto, contribuendo a convocare le persone che erano state raggiunte per lettera prima, per telefono poi.

#### Il gruppo di lavoro multidisciplinare e il territorio

Parallelamente allo sviluppo del lavoro di Sebiomag, l'IFC-CNR ha promosso e coordinato un ciclo di seminari del «Gruppo di lavoro multidisciplinare per lo studio e la sistematizzazione delle conoscenze attuali sulla concatenazione inquinamento-esposizione-effetto nel sito di Gela», con l'obiettivo di integrare le conoscenze sul ciclo degli inquinanti, dalla migrazione nell'ambiente agli effetti sulla salute, con specifico riferimento all'area di Gela.

I seminari si sono svolti nell'ottobre 2007 a Roma, nel marzo 2008 a Roma e nel giugno 2008 a Gela. I risultati dei lavori dei tre seminari sono oggetto di pubblicazione del presente volume.

Nell'ambito del terzo seminario, realizzato a Gela nel giugno 2008, è stato organizzato un momento di confronto pubblico con l'obiettivo di mettere in comunicazione il mondo degli esperti con i cittadini dell'area. Partecipavano al seminario circa 30 esperti nel campo della salute e dell'ambiente, e gran parte di loro erano presenti al momento del confronto pubblico, realizzato con una riunione nell'ambito delle attività del Forum dell'Agenda 21 locale di Gela.

Il Forum è lo strumento principale di partecipazione, discussione e confronto con tutti i soggetti presenti sul territorio e che vengono così coinvolti nel «Piano di azione locale per lo sviluppo sostenibile». Nel caso di Gela l'Agenda 21 locale ha visto un'attivazione recente e le forme organizzative sono quelle di una classica assemblea pubblica e di gruppi tematici.

#### Gli esperti incontrano i cittadini di Gela

La relazione dell'assemblea pubblica rivela aspetti interessanti dell'interazione con la comunità. Il Comune di Gela, come istituzione ospite e promotrice del forum, ha aperto l'assemblea; sono seguiti alcuni interventi che hanno illustrato il proseguimento del percorso di Agenda 21 e dato la parola agli ospiti del seminario scientifico, che hanno presentato gli obiettivi e le domande del mondo scientifico per la cittadinanza. Quindi, la cittadinanza ha avuto la possibilità di porre domande ai rappresentanti del mondo scientifico.

In particolare, è stato chiesto dai ricercatori: «Quali sono le criticità ambientali che i cittadini ritengono più rilevanti nell'area? Che cosa ci chiedono di sapere e di fare?».

Dai presenti all'assemblea si sono levate innumerevoli, diverse e complesse domande: «In che cosa consiste il biomonitoraggio? Che cosa è stato dei veleni dispersi in modo incontrollato? Quale è stato il destino ambientale, in particolare del mercurio sversato dal reparto dell'impianto di produzione di clorosoda, non più attivo? Le molte malattie, in particolare i tumori, di cui soffrono i cittadini e i lavoratori possono essere dovute all'inquinamento della fabbrica? Che cosa possono fare i singoli cittadini per affrontare i problemi? Come si può impostare una sorveglianza permanente sul territorio e sulla salute? C'è un collegamento tra talassemia e inquinamento ambientale? L'aria che respiriamo è pulita o nociva? Perché se è nociva aggraverà la condizione di soggetti malati. Sono stati fatti molti passi in avanti e abbiamo avuto molti successi nella ricerca genetica. Oggi questi soggetti conducono una vita normale, ma a cosa è servito se viviamo in un ambiente come questo? Come possiamo essere sicuri che vengano rispettate le leggi, che la fabbrica usi le tecnologie più moderne e che venga monitorato l'inquinamento dell'ambiente? In città si sa pochissimo e non abbiamo mai informazioni quando vediamo fumo di tutti i colori uscire dalle ciminiere. Vorremmo conoscere i dati per poi prendere le decisioni sulla salute della popolazione. I dati sono allarmanti. Vorremmo avere informazioni, per esempio, su quel lavoro pubblicato su Lancet nel 2006 che cita 202 prodotti chimici industriali responsabili di danni al sistema nervoso del feto. Chiediamo per i malformati nati in questa area un risarcimento, non per un fatto individuale, ma per il territorio».

Il dialogo ha preso le mosse da questi interrogativi, che hanno aiutato a riflettere sugli scenari futuri e sulle azioni da intraprendere. Anche in questo caso riportiamo dalle registrazioni alcuni spunti utili per la riflessione.

#### L'inquinamento più rilevante

L'assessore all'ecologia del Comune di Gela dichiara che la prima questione su cui l'amministrazione ha concentrato l'attenzione è stata l'acqua potabile, ancora prelevata interamente dall'impianto industriale per usi produttivi.

Altri rappresentanti pubblici sottolineano l'importanza di ottenere dati di monitoraggio ambientali in continuo per il territorio di Gela

Un operaio dell'impianto chimico solleva preoccupazioni sull'inquinamento accumulato nell'ambiente.

Tre rappresentanti dei sindacati CGIL, CISL e UIL che lavorano nell'area di Gela sottolineano il grande pericolo per la salute rappresentato dalle benzine e da tutti gli altri inquinanti liberati dagli autoveicoli in circolazione, sia per le persone che respirano sia per la frutta e verdura dei banchi di vendita che si trovano sulle strade.

#### Le aspettative dei cittadini e lo studio Sebiomag

Sicuramente i cittadini desiderano avere dati convincenti e utili che permettano di poter lavorare per il futuro e per le strutture sanitarie affinché si possa fare prevenzione. Si desidera sapere quali sostanze sono presenti e chi le ha prodotte. Lo studio Sebiomag ha l'obiettivo di fornire dati utili e alla portata di tutti, affinché possiamo esserne a conoscenza e avere un futuro migliore possibile.

«Il biomonitoraggio ha una lunga storia, a partire dallo studio della presenza di piombo nel sangue della popolazione e di vari prodotti chimici nei lavoratori» afferma una delle ricercatrici presenti all'evento. «Gli esami che faremo non dicono se siete ammalati, ma servono a stabilire se, e quanto, nel passato e fino a oggi sono state assorbite sostanze estranee. Quando abbiamo un forte inquinamento dell'ambiente, le modalità di dispersione di questo inquinamento finiscono inevitabilmente nella catena alimentare, negli orti, nei terreni, sulla frutta che mangiamo e, attraverso la catena alimentare, accumuliamo nel nostro corpo. Ci sono delle sostanze, dette lipofile, come le diossine e i policlorobifenili, che si accumulano nel grasso, dove rimangono per decine di anni. E' importante che le persone di Gela diventino sentinelle di questo inquinamento e offrano ai medici e agli esperti informazioni per verificare lo stato di salute della popolazione. Noi vi offriamo tutto quello che è possibile sapere dal punto di vista dei metodi e delle tecniche per stabilire se è esistito e se esiste ancora un rischio, oppure se esso è inferiore a quanto atteso. Se esiste quel rischio, riguarda voi e le generazioni che verranno. Le sostanze chimiche interferiscono pesantemente sulle funzioni riproduttive e c'è il rischio di trasmettere i fenomeni di inquinamento anche ai figli e anche a distanza di anni, ma c'è bisogno di misurare questo rischio per poterlo gestire ed evitare le paure, se ingiustificate. Abbiamo inventato la chimica e la chimica l'abbiamo vissuta sul nostro corpo. I fenomeni di inquinamento stanno diminuendo per l'effetto di nuove tecnologie più pulite, anche se non sempre usate e ben gestite, ma quello che dobbiamo e dovete sapere è come questi fenomeni cambiano, qual è il loro impatto, che cosa è accaduto in questa area nel passato. Molte di queste sostanze potrebbero avere effetti a lungo termine, sia cancerogeni sia non cancerogeni: il vostro aiuto consiste in un prelievo di sangue, dare un'informazione attraverso il sangue per ricevere da noi un'altra informazione attraverso i ricercatori che sono parte di questa ricerca. Siamo entrati in un'area di tutela della salute e la cittadinanza dell'area ha il diritto, ma anche il dovere, di dare un contributo».

#### La sorveglianza epidemiologica

Una delle necessità rilevate per il controllo della salute nelle aree a rischio in Sicilia è stata negli ultimi anni la sorveglianza epidemiologica. L'Osservatorio epidemiologico della Regione Sicilia ha investito per lo sviluppo e per il monitoraggio.



#### COMUNICAZIONE E RAPPORTO CON IL TERRITORIO

Con il gruppo di ricerca si sta conducendo per la comunità un lavoro di raccolta di informazioni.

Ci sono degli strumenti, e il fine fondamentale è l'utilizzo dei dati disponibili per motivi di sanità pubblica, per introdurre e monitorare la promozione della salute sul territorio. Gli operatori vogliono migliorare i livelli di salute di tutta la comunità. Ci deve essere un approccio globale sui problemi di salute che deve far parte del mondo della scuola, dell'industria, degli interventi di prevenzione.

#### Il ruolo del ricercatore

Il ruolo del ricercatore, davanti a una realtà come questa, può essere quello di aiutare a fornire risposte che abbiano precise implicazioni sul piano della prevenzione.

Le persone non vogliono numeri, ma cose concrete, tuttavia occorre essere consapevoli del fatto che i numeri servono per determinare elementi molto concreti. La stessa ricerca di base, che si svolge nei laboratori, consente di capire quali sono i meccanismi che permettono a una sostanza che si trova nell'aria di essere o meno respirata, a qualcosa che si mangia di essere o meno assorbito o trasformato o eliminato dall'orga-

La ricerca permette di capire o interpretare utilmente i risultati del biomonitoraggio. Questo studio è fondamentale per i ricercatori, e aiuta a formulare valutazioni concrete sulle soluzioni possibili, basate su conoscenze più solide, che si devono accumulare nel tempo. I numeri vengono da un processo di valutazione di rischio molto complesso, nel quale entrano tutte le conoscenze di base della ricerca sulla capacità di una certa sostanza di entrare nell'organismo umano e provocare degli effetti.

Ciò è fondamentale per aiutare la prevenzione e la promozione della salute. Se i ricercatori non riescono a spiegare quanto sia fondamentale accumulare le conoscenze per ottenere elementi concreti utili alla protezione della salute della comunità, allora avranno perso una possibilità, o forse qualunque possibilità di fare un lavoro utile. Riuscire a cogliere questo elemento rappresenta una grande crescita culturale, e incontri come questo possono aiutare molto.

#### La valutazione di rischio

Nella valutazione di rischio viene tenuto presente che le persone della comunità non sono tutte uguali e la risposta a uno stesso insulto può essere molto diversa, in relazione alle caratteristiche biologiche individuali. Per questo motivo c'è grande attenzione a non considerare la popolazione come un tutt'uno indifferenziato, bensì come un insieme di gruppi diversi per sesso, età, stato di salute, suscettibilità genetica, tutte caratteristiche che le conoscenze scientifiche dicono abbiano un'influenza sulle risposte agli insulti degli inquinanti.

Qualcosa di concreto arriverà, anche perché i ricercatori in laboratorio analizzano le sostanze e producono dati che vengono utilizzati per capire come le persine sono state esposte, a cosa e quando. E tutto ciò fa parte di una buona ricerca, cioè di una ricerca che segue principi di buona pratica e di etica.

#### La richiesta di raccomandazioni

Tra i suggerimenti emersi dalla discussione come conclusione, emerge la necessità di fornire raccomandazioni:

- per la prosecuzione di attività di sorveglianza sanitaria nei casi che presentano livelli di composti chimici rilevanti nel
- su ciò che le persone possono fare a livello individuale;
- su quali controlli ambientali e sanitari mancano e devono essere realizzati:
- su possibili attività di formazione da stabilire sul territorio;
- ■su quali studi fare nei prossimi anni.

#### Un confronto positivo

La valutazione del confronto da parte del gruppo degli esperti è stata positiva, e ha consentito, come hanno dichiarato alcuni dei ricercatori coinvolti, di comprendere meglio le tensioni e le contraddizioni presenti sul territorio.

Inoltre, la valutazione è stata positiva per la possibilità che i cittadini di Gela hanno avuto di rendersi conto che la realtà locale è oggetto di attenzione, e che alcune istituzioni si stanno mobilitando per raccogliere in maniera integrata le informazioni presenti sul territorio in materia di ambiente e salute e per comprendere quali sono le necessità per la realizzazione di un sistema di sorveglianza su questo temi.

#### Considerazioni sulla comunicazione

Le attività di comunicazione di Sebiomag vedranno il loro momento cruciale con il completamento dello studio di biomonitoraggio umano, che prevede come primo momento la consegna dei risultati individuali alle persone che si sono offerte a donare il sangue per la ricerca nei comuni di Gela, Niscemi e Butera.

E' prevista poi una presentazione pubblica dei risultati complessivi, con garanzie di riservatezza, con l'obiettivo di trasferire i risultati in relazione al territorio e in un'ottica di comunità. Come si evince da altri contributi di questo stesso volume, infatti, i risultati delle singole analisi sono comprensibili al meglio soltanto se rapportati ai dati complessivi, a quella che viene chiamata l'esposizione della comunità, che subisce nel suo complesso gli effetti di un ambiente inquinato, e che potrà vedere nel suo complesso i miglioramenti derivati dalle attività di risanamento e di bonifica. Alle esperienze nel campo del biomonitoraggio umano maturate negli Stati Uniti si sono aggiunte negli ultimi anni numerose ricerche europee: dal Duemila è stato promosso un programma mirato della Direzione generale ricerca dell'Unione europea, Esbio, con l'obiettivo di integrare i metodi analitici e armonizzare la lettura dei dati nei diversi paesi. In linea generale c'è condivisione circa l'importanza cruciale di una riflessione specifica sul tema della partecipazione nella

ricerca, così come della comunicazione, e di una sua attenta pianificazione. Le problematiche di comunicazione nelle indagini di biomonitoraggio umano sono state oggetto di approfondimenti recenti, anche perché gli studi si sono moltiplicati, e le tecniche di rilevamento di prodotti chimici nel corpo umano sono sempre più sofisticate. 15

Proprio qui emerge la prima criticità di fronte alla quale si trovano i ricercatori. E' possibile infatti identificare nei tessuti umani un gran numero di sostanze a livelli molto bassi: nasce quindi la difficoltà di capire in che modo tali livelli possono essere interpretati, in particolare se se ne possono comprendere i possibili effetti sulla salute. I dati di monitoraggio biologico senza limiti appropriati per la salute possono essere usati infatti per individuare andamenti o per verificare i limiti di riferimento (per esempio, valori di «esposizione di fondo» in un certo territorio); non è possibile però nella maggior parte dei casi determinare il rischio sulla salute usando i soli dati di biomonitoraggio umano. In sintesi, la presenza di biomarcatori non implica né l'esistenza di effetti sulla salute né la loro assenza.

Questo è il nodo principale della comunicazione con le comunità, che si rendono disponibili a donare il proprio sangue e hanno il diritto di conoscere nei dettagli le implicazioni e il significato di ciò che viene rilevato. Ciò si traduce in un importante sforzo di spiegazione di tutto il percorso, che va dal disegno dello studio alle osservazioni ricavate dai questionari, fino alle conoscenze sullo stato del territorio e alle raccomandazioni sulle misure da adottare e sull'approfondimento degli studi.

Ma non solo: un aspetto rilevante da analizzare e condividere è quello della dimensione e della portata dell'incertezza, che è insita nella ricerca e ben conosciuta dagli esperti, sia di materie ambientali sia nel campo della salute, ma viene di solito celata al momento del confronto con i non esperti.

Nel campo del biomonitoraggio umano la dimensione dell'incertezza riguarda, come si diceva sopra, l'interpretazione dei risultati analitici in sé e in rapporto con le conseguenze per la salute, e proprio il gruppo multidisciplinare attivato all'inizio del lavoro a Gela ha consentito di articolare meglio le conoscenze, apportando elementi utili in termini di prospettive a breve per la presa di decisioni (implicazioni di po*licy*) e a lungo termine a scopi di protezione dell'ambiente e della salute. L'esplicitazione dell'incertezza si può accompagnare opportunamente nella fase di comunicazione alla spiegazione di quello che si sta facendo per limitare l'incertezza stessa, e delle conseguenti direzioni che prende la ricerca.

#### La comunicazione: tradizionale e moderna

Parlando di comunicazione, gli studi analizzano diversi tipi di strumenti e pratiche, e si può distinguere una comunicazione di tipo tradizionale e una comunicazione moderna, 16 con una terminologia che anche noi abbiamo adottato.

La comunicazione tradizionale è attività informativa, quin-

di a una sola direzione e applica, nel caso del biomonitoraggio umano, quanto richiesto dalle normative in materia, dai codici etici e di buona pratica clinica.

Richiede una comprensione del contesto culturale e sociale, perlomeno una sua analisi che costituirà la premessa di un piano di comunicazione, con una mappa degli attori da coinvolgere, della loro organizzazione, dei canali di comunicazione rilevanti nell'area di interesse. Tutte le informazioni possono essere più o meno dettagliate anche con l'attivazione di adeguati strumenti di indagine esplorativa e di approfondimento del contesto.

La comunicazione moderna è bidirezionale, ha la caratteristica di consentire l'interazione e un'evoluzione continua sulla base degli input raccolti. Essa può contribuire al raffinamento di una strategia di comunicazione, i cui effetti non sono mai prevedibili a priori. In particolare, una serie di strumenti di interazione può consentire di comprendere la percezione del rischio nei vari gruppi della popolazione e quali concetti sono a disposizione delle comunità locali per comprendere il linguaggio degli esperti che forniranno le informazioni sui risultati dello studio di biomonitoraggio umano. Molti elementi ulteriori potranno essere utili, se c'è la possibilità di pensare anche alle ricadute in termini operativi dei risultati delle ricerche in corso, per esempio quello che le persone si aspettano di capire e quali sono le loro aspettative sul futuro.

La comunicazione assume con queste caratteristiche la connotazione del dialogo, e si può porre l'obiettivo, da una parte di conquistare di rapporto di fiducia, dall'altra di stimolare una comunicazione mirata alla compartecipazione alle scelte. La valutazione dei percorsi sarà un corollario prezioso, anche considerando le limitate conoscenze e approfondimenti in materia di comunicazione nel biomonitoraggio umano presenti a livello internazionale.

La comunicazione moderna utilizza strumenti come i workshop per la discussione e l'approfondimento di questioni specifiche, le consultazioni per mettere a punto strumenti adeguati al territorio, i questionari mirati sulla percezione del rischio, la messa a punto di strumenti adeguati per i decisori

Nel caso di Gela e dello studio Sebiomag, come si è visto sopra, le condizioni analizzate hanno suggerito l'utilizzo di strumenti di comunicazione principalmente tradizionali, con alcune scelte innovative, che vanno nella direzione della comunicazione definita moderna:

- la costituzione del gruppo scientifico multidisciplinare innanzitutto, con gli strumenti di dialogo con il territorio che ha scelto, come l'assemblea pubblica, i gruppi tematici e la presente pubblicazione;
- la scelta di dedicare una parte del questionario per le persone che donano il sangue a sondare gli aspetti di percezione del rischio, di fiducia e di individuazione delle principali fonti informative;



#### COMUNICAZIONE E RAPPORTO CON IL TERRITORIO

infine, ed essenziale per lo sviluppo dello studio, le consultazioni preventive con attori rilevanti sul territorio e possibili moltiplicatori di informazioni, che hanno consentito la spiegazione del disegno dello studio, e le riunioni mirate alla verifica dei materiali informativi e di raccolta dati prodotti per lo studio Sebiomag.

Questi strumenti hanno in effetti consentito una conoscenza più approfondita del territorio, delle richieste che vengono dalla comunità, della percezione delle persone, generando un adeguamento e una discussione più specifica da parte dei ricercatori coinvolti sugli strumenti di comunicazione da adottare e sulle prospettive.

Conflitti di interesse: nessuno.

- 1. Comba P, Bianchi F, Iavarone I, Pirastu R. Impatto sulla salute dei siti inquinati: metodi e strumenti per la ricerca e le valutazioni. Rapporti ISTISAN 07/50. Istituto superiore di sanità, Roma, 2007.
- Pasetto R, Comba P, Pirastu R. Lung cancer mortality in a cohort of workers in a petrochemical plant: occupational or residential risk? Int Occup Environ Health 2008; 14(2): 124-28
- 3. Pasetto R. Studio della mortalità dei lavoratori del petrolchimico di Gela: uno studio di coorte occupazionale in un sito inquinato. Tesi di master in epidemiologia. Torino, 2007.
- Saitta P. Capitale, rischio e sviluppo a Gela: uno studio qualitativo sull'industria petrolchimica e il suo impatto sulla società locale. Rapporto di ricerca OMS, Ufficio europeo, Roma, 2008.
- Fano V et al. Stato di salute della popolazione residente nelle aree ad elevato rischio ambientale e nei siti di înteresse nazionale della Sicilia. Analisi della mortalità (AA 1995-2000) e dei ricoveri ospedalieri (anni 2001-

- 2003). Numero monografico del Notiziario O.E., periodico del Dipartimento osservatorio epidemiologico, luglio 2005. www.doesici-
- Cernigliaro A et al. Stato di salute nelle aree a rischio ambientale della Sicilia. Aggiornamento dell'analisi della mortalità (anni 1995-2002) e dei ricoveri ospedalieri (anni 2001-2006). Numero monografico del Notiziario O.E., periodico del Dipartimento osservatorio epidemiologico, settembre 2008. www.doesicilia.it
- Commissione VIII, Ambiente, territorio e lavori pubblici. Indagine conoscitiva sulla valutazione delle conseguenze ambientali provocate dall'inquinamento urbano, dallo smaltimento dei rifiuti e dalle aree ad alto rischio. Indagine conoscitiva. Documento conclusivo approvato dalla Commissione, 20.02.2008.
- Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, Direzione generale per la qualità della vita. Nota informativa sullo stato delle procedure di bonifica dei Siti di interesse nazionale per Commissione VIII Camera dei Deputati. Gennaio 2006.
- Bordieri F. Îl petrolio di Gela. Quaderni di geografia Politica ed Economica. Napoli, Edizioni scientifiche italiane, 1966.
- 10. Hytten E, Marchioni M. Industrializzazione senza sviluppo. Gela: una storia meridionale. Milano, Franco Angeli, 1970.
- 11. Dei Lombardi R. Gela. Da città agricola a città industriale. Gela, Libreria Trainito Editrice, 1975.
- 12. Vicino N. Gela. Il territorio e l'ambiente dall'antichità ai nostri giorni. Raccolta di studi sui beni culturali e ambientali. Ragusa, CI.DI.BI.,
- 13. Vasta C. Gela ... e poi venne il Petrolchimico. Caltanissetta, Tipografia Lussografica, 1998.
- 14. Dotto S. Petrolio Banche e Colonialismo nella Sicilia ad Autonomia Speciale. Giarre, Litografia La Rocca, 2003.
- 15. AA VV. Human Biomonitoring for Environmental Chemicals. Committee on Human Biomonitoring for Environmental Toxicants, National Research Council, The National Academies Press, 2006.
- 16. Keune H, Morrens B, Loots I. Risk communication and human biomonitoring: which practical lessons from the Belgian experience are of use for the EU perspective? Environ Health 2008; 7(suppl 1): S11.



# SEZIONE 8 Allegati Annexes



# **ALLEGATO 1**

Programma di assistenza tecnica alla Regione Siciliana da parte dell'Organizzazione mondiale della sanità Centro ambiente e salute - Roma, per la realizzazione di studi nelle aree ad alto rischio ambientale

Studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di composti organici persistenti e metalli in un campione della popolazione residente nell'area ad alto rischio di crisi ambientale di Gela

A cura di: Consiglio nazionale delle ricerche Istituto fisiologia clinica, Sezione di epidemiologia, Pisa e Roma

In collaborazione con:

- Fondazione Salvatore Maugeri Laboratorio di misure ambientali e tossicologiche, Pavia
- Azienda USL 2 di Caltanissetta
- Comune di Gela



#### Obiettivi dello studio

Lo studio ha l'obiettivo principale di verificare se la contaminazione delle matrici ambientali e degli alimenti locali di varia origine abbia determinato un aumentato livello di esposizione della popolazione e indagare le relazioni tra fattori di rischio ambientali, carico corporeo nei campioni studiati e condizioni specifiche rilevate a livello individuale e collettivo.

#### Introduzione

Per inquadrare la situazione nell'area oggetto di studio si ritiene utile e opportuno presentare una sintesi dei risultati di studi ambientali ed epidemiologici effettuati nell'area di Gela. Nell'area di Gela sono state effettuate in tempi recenti alcune indagini, tre le quali si citano :

- Indagini per la caratterizzazione ambientale del Sito di interesse nazionale (SIN) per la bonifica di Gela (su incarico o per conto del Ministero dell'ambiente e per la tutela del territorio e del mare, di seguito indicato come MATTM);
- Studio sulla mortalità della popolazione delle aree a rischio di crisi ambientale in Italia (OMS-Centro ambiente e salute, per conto del MATTM);
- Studio epidemiologico descrittivo sulla mortalità e ricoveri ospedalieri nella popolazioni residenti nei comuni siciliani inclusi nel sito di bonifica (DOE Sicilia e Dipartimento di epidemiologia ASL Roma E);
- Studio epidemiologico sulla prevalenza di nati con malformazioni nel comune di Gela (perizia per la Procura della Repubblica di Gela e indagine collaborativa col Registro siciliano delle malformazioni congenite-ISMAC e con il DOE Sicilia);
- Studio epidemiologico di tipo caso-controllo sui fattori di rischio delle malformazioni congenite osservate in eccesso nel comune di Gela (perizia per la Procura della Repubblica di Gela). I risultati ottenuti dagli studi commissionati dalla Procura della Repubblica di Gela sono stati oggetto, in forma preliminare o sintetica, di comunicazioni e poster in diversi congressi nazionali e internazionali; i lavori eseguiti su incarico e per conto del MATTM sono oggetto di relazioni presentate alle Conferenze dei servizi per le bonifiche del SIN e di

documentazione ministeriale, di pubblico accesso; gli studi effettuati dal o in collaborazione con il DOE-Sicilia e con il Registro siciliano delle malformazioni congenite sono stati oggetto di rapporti, pubblicazioni scientifiche e comunicazioni a congressi scientifici nazionali e internazionali. 1

#### 1) Indagini ambientali

Sullo stato di contaminazione del sito di Gela sono disponibili al momento tre documenti a cura o per conto del MATTM, nell'ambito delle attività di caratterizzazione del SIN per la legge 426/98: a) Stato della contaminazione e attività di messa in sicurezza di emergenza, b) Indagini ecotossicologiche sui sedimenti dell'area di Gela (ICRAM), c) Caratterizzazione dell'area marina inclusa nel SIN

1.1) Stato della contaminazione e attività di messa in sicurezza di emergenza. I dati sulla compromissione del terreno e delle acque di falda nelle aree di pertinenza degli impianti delle Spa Syndial, Eni Med Idrocarburi, Raffineria Gela, ISAF Industria Siciliana Acido Fosforico, Polimeri Europa, risultano gravi, sia per l'accumulo della contaminazione avvenuta nel passato, sia per la incompleta o inefficiente azione degli interventi attuati per la messa in sicurezza di emergenza, che determinano una costante fuoriuscita di metalli pesanti, IPA, DCE, cloruro di vinile (CVM). Infatti in diversi tratti le barriere sotterranee di contenimento non sono presenti, in altre zone non sono raccordate con le argille, con il risultato che in numerosissimi piezometri sono state rilevate concentrazioni elevatissime. Nelle acque di falda arsenico e mercurio, dicloroetano (DCE), CVM, benzene e altri IPA cancerogeni sono risultati in diversi campioni fino a 4, in qualche caso 6, ordini di grandezza sopra i limiti di legge, Nichel, cadmio, berillio sono risultati di uno o due ordini di grandezza sopra i limiti. Nei terreni i superamenti, seppure meno eclatanti, sono altrettanto diffusi nel SIN. Nessuna valutazione specifica di tipo ecologico ed ecotossicologico è ad oggi disponibile, in particolare sulle vie e i meccanismi di accumulo nella catena alimentare (biomagnificazione), che viene ritenuta intaccata sulla base delle conoscenze generali sui diversi inquinanti.

1.2) Indagini ecotossicologiche sul biota nei sedimenti dell'area marina di Gela sono state eseguite dall'ICRAM su tre specie: un batterio marino come decompositore (Vibrio fischeri), un alga unicellulare come produttore primario (Dunaliella tertiolecta) e un piccolo crostaceo come consumatore (Tigriopus fulvus). I risultati dei saggi biologici sul batterio hanno trovato una importante tossicità acuta in 2 campioni, bassa in 10 e assente in 8 (sull'acqua interstiziale) e risultati simili applicando i test alla fase solida. Ai saggi sull'alga solo 2 campioni su 20 hanno mostrato effetti tossici. I saggi sul crostaceo (acqua interstiziale) hanno dato risultati di tossicità per la maggior parte dei campioni analizzati, e quasi tutti di elevata entità avendo determinato la morte di tutti gli organismi esposti. In generale tutti i campioni hanno mostrato effetti negativi in almeno una delle matrici analizzate e nei confronti di almeno una specie-test, in diversi casi almeno due specie, campionate sia in superficie che in profondità.

I dati inducono a ritenere che l'area indagata sia caratterizzata da contaminanti solubili, mobili e sotto forma biodisponibile agli organismi acquatici. I risultati peggiori sono stati ottenuti per i campioni vicini al pontile di attracco e al canale. 1.3) Per la caratterizzazione dell'area marina inclusa nel SIN, e la verifica della compromissione della catena alimentare è stata effettuata una prima indagine sul contenuto di Hg, Pb, Cd, As, Cr, Cu, Zn, Ni, PCB e diossine (analisi ancora in corso) in 8 specie di pesci pescati in alcuni punti dell'area marina del SIN e in area di controllo. Per il mercurio (Hg) le concentrazioni sono risultate al di sotto dei limiti normativi (reg. CEE n. 466/2001), tuttavia per quattro specie sono stati misurati valori nettamente più elevati nell'area SIN (pontile) rispetto all'area di bianco e altri superamenti sono stati osservati nel fegato e nel muscolo di alcune specie per lo zinco (Zn), il rame (Cu) e il nichel (Ni). L'arsenico risultava invece superiore nei campioni di riferimento. Alcuni confronti preliminari con dati relativi al Hg rilevato nel fegato di individui di triglia di fango (mullus barbatus) campionati nel tratto di mare prospiciente il SIN di Augusta-Priolo, mettono in evidenza una minore contaminazione nei campioni gelesi, che tuttavia risultano più elevati rispetto ai riferimenti. La diversa geografia della costa di Gela (golfo ampio) rispetto a quello di Augusta-Priolo (rada chiusa), deve essere considerata.

E inoltre da segnalare la situazione di degrado ambientale al di fuori dei confini del sito, in specie in aree a nord interessate da pozzi di estrazione di greggio con oltre 60 km di condutture per il trasporto verso gli impianti di raffinazione, segnate da perdite e dalla presenza di discariche a cielo aperto per lo stoccaggio dei materiali bituminosi. La stessa area è interessata da attività agricole prevalentemente per la produzione di ortaggi e frutta, mentre quella a est del sito è vocata alle coltivazioni in serra e a frutteto.

Un rapporto più accurato sulla caratterizzazione ambientale del sito e dell'area circostante è in via di completamento per iniziativa del MATTM.

#### 2) Studi su esiti di salute

2.1) Il primo studio OMS sulla mortalità la aveva osservato eccessi significativi di mortalità rispetto alla regione nei maschi per i gruppi di cause cerebrovascolare e dell'apparato digerente, nelle femmine per la mortalità generale, del sistema circolatorio e cerebrovascolare, e dell'apparato digerente e diabete. Nessuna causa tumorale era risultata in eccesso, a eccezione del colon nelle femmine, tuttavia l'analisi dei trend dei tassi standardizzati aveva messo in evidenza diverse tendenze all'incremento.

2.2) Nel recente rapporto regionale<sup>1b,1c</sup> la mortalità e i ricoveri per tutti i tumori sono risultati in eccesso statisticamente significativo nei due sessi. Tra le cause tumorali specifiche sono emersi eccessi di mortalità per il tumore del polmone negli uomini e nelle donne e per il tumore del colon-retto nelle

Tra le cause non tumorali sono risultati in eccesso i ricoveri per malattie cardiovascolari nei due sessi, per malattie respiratorie nei due sessi (malattie respiratorie acute dell'adulto e asma nei bambini). In eccesso sono risultati i ricoveri e i decessi per tumore della laringe tra gli uomini.

Eccessi significativi di ricoverati sono emersi per linfoma non Hodgkin nelle donne e per tumore della vescica nei due sessi. La presentazione e la discussione dei risultati su mortalità e morbosità nel comune di Gela sono stati recentemente oggetto di un articolo su rivista scientifica. 1d

2.3) Lo studio sulla prevalenza di malformazioni congenite nei nati residenti tra il 1991 e il 2002<sup>1e</sup> aveva rilevato una prevalenza circa 2 volte significativamente superiore a quella riportata dal registro siciliano e dai registri italiani. Eccessi significativamente superiori ai riferimenti erano emersi per i difetti del sistema nervoso, cardiovascolare, urinario, digerente, dei tegumenti e per il totale dei malformati. I rapporti tra osservati e attesi hanno valori compresi tra 1,5 e 6,0 rispetto ai riferimenti ISMAC e tra 1,3 e 3,4 rispetto ai registri italiani. Tra le malformazioni specifiche sono stati osservati eccessi statisticamente significativi rispetto ai dati di confronto per i difetti del tubo neurale, la microcefalia, l'ipospadia, l'idronefrosi e l'ernia diaframmatica. La prevalenza alla nascita di ipospadie è risultata significativamente superiore ai riferimenti di oltre 2,5 volte, con un dato di oltre 5,7/1000, allineato a quello osservato ad Augusta.

2.4) Uno studio epidemiologico caso-controllo è stato effettuato per valutare una eventuale associazione tra malformati e esposizioni ambientali, occupazionali o stili di vita, su 91 casi malformati (ipospadia, cardiopatie, microcefalia, difetti del sistema nervoso, riduzione arti, onfalocele) e 91 controlli, sani o con difetti minori, appaiati per data di nascita. 1f

Per le ipospadie e il totale delle malformazioni congenite sono risultati forti e significativi eccessi di rischio per i consumatori di pesce, frutta e verdura se acquistati da venditori ambulanti o pescati/prodotti in proprio (OR da 6 a 51 con ampi limiti di confidenza). Questi eccessi sono emersi sia considerando il consumo almeno 2 volte/settimana o 2 volte/giorno sia almeno 1 volta/settimana o 1 volta/giorno. L'occupazione materna era prevalentemente casalinga, quella paterna ha evidenziato una maggiore presenza dei casi nel settore agricolo. Nonostante l'impossibilità di distinguere gli effetti delle due potenziali fonti di contaminazione della catena alimentare (industria o agricoltura), nonchè i problemi di distorsione e misclassificazione tipici dello studio retrospettivo, i risultati conseguiti rappresentano un segnale di preoccupazione a carico della catena alimentare e dei possibili effetti sulla salute.

#### 3) Studi di epidemiologia molecolare

Non sono stati fino ad oggi effettuati studi di questo tipo nell'area di Gela e in conseguenza non si dispone di conoscenze sui livelli di assorbimento e, tanto meno, di carico corporeo nella popolazione né in sotto gruppi di essa, ed è su questi aspetti si concentra soprattutto la presente proposta.

# Necessità di approfondimento e proposta di studio

Dall'analisi dello stato attuale delle conoscenze emerge la necessità di un approfondimento sulla relazione tra compromissione dei sistemi ecologici, meccanismi di biomagnificazione, modalità e livelli di esposizione della popolazione e effetti avversi sulla salute umana.

Questo necessita di due piani di attività, strettamente collegati:

a) attività teorica di studio e sistematizzazione delle conoscenze attuali sulla concatenazione inquinamento-esposizione-effetto. Allo scopo si prevede la costruzione di un gruppo di lavoro multidisciplinare, in cui l'epidemiologo collabora direttamente con esperti almeno in sistemi ecologici, tossicologia, valutazioni d'impatto, comunicazione sul rischio.

b) attività di indagini sul campo per la produzione di nuove conoscenze sul profilo di esposizione attraverso misure di assorbimento.

Si attua mediante indagini mirate a conoscere meglio l'effettivo stato di esposizione, attuale e pregressa, della popolazione ad agenti inquinanti persistenti tipici dei siti petrolchimici e, al contempo, dello stato di malattie riconosciute o ipotizzate associate all'assorbimento di tali inquinanti.

Per questo scopo si propone di effettuare uno studio epidemiologico sullo stato di salute e sui livelli di bioaccumulo di metalli e contaminanti organici persistenti in un campione della popolazione residente nell'area ad alto rischio di crisi ambientale di Gela-Niscemi-Butera.

# Scopo principale

Lo scopo è di effettuare uno studio epidemiologico trasversale sulla popolazione residente mediante indagine campionaria per la caratterizzazione del livello di accumulo di contaminanti tossici persistenti rappresentati nelle aree petrolchimiche.

### Linee generali dello studio

Lo studio prevede la realizzazione di un'indagine mediante questionario e misura di biomarcatori per la valutazione dell'esposizione recente e pregressa su campioni di sangue umano di soggetti selezionati sulla base di criteri che garantiscano la rappresentatività della popolazione residente.

Mediante l'analisi dei livelli corporei degli inquinanti assorbiti ci si propone di definire la reale «dose interna» di tali sostanze, tenendo conto delle trasformazioni metaboliche e dei processi di bioaccumulo nel corpo umano. Gli stessi individui sono parte di un campione più ampio da intervistare mediante questionario definito per indagare informazioni sull'esposizione a rischi ambientali e occupazionali, sullo stato di salute e su fattori di confondimento dell'associazione tra fattori individuali e collettivi di rischio e biomarcatori.

Il disegno di studio è di tipo trasversale con campionamento sulla base degli elenchi degli assistiti dai medici di medicina generale (fonte: Archivi delle anagrafi comunali e degli assistiti dei distretti sanitari di Gela, Niscemi e Butera, Azienda USL 2 di Caltanissetta), selezionati con modalità atte a garantire la rappresentatività territoriale, per permettere utili valutazioni rispetto ad ipotesi di rischi associati alla distanza della residenza dal sito industriale, tenendo in considerazione altri parametri, quali traffico veicolare, presenza di altre fonti inquinanti puntuali e diffuse, attività lavorativa, abitudini alimentari e altre attività individuali potenzialmente a rischio. È prevista la costruzione di un campione della popolazione residente, da indagare con intervista mediante questionario (N=400) e di un sottocampione da indagare mediante biomarcatori di esposizione misurati in campioni di sangue (N=200).

Biomonitoraggio umano: le motivazioni della scelta delle sostanze chimiche da indagare nei campioni biologici sono dovute alle conoscenze sintetizzate nell'introduzione ed in riferimento a caratteristiche di:

- persistenza, biodisponibilità, biodegradazione nelle matrici ambientali e aggressione alla catena trofica (biomagnificazione),
- esposizione umana,
- potenziale impatto sulla salute,
- tipo locale, in primo luogo le conoscenze pregresse sulla contaminazione ambientale e i risultati delle precedenti indagini svolte, sia in riferimento agli inquinamenti riferiti ai SIN che all'uso di pesticidi in attività agricole diffuse nei territori circostanti i SIN.

Su questa base, e considerando anche le necessità in epidemiologia di contenere i tempi e non secondariamente i costi,<sup>2</sup> sono proposti: metalli pesanti (profilo dei principali: mercurio, arsenico, piombo, cadmio, berillio), 60 congeneri di PCBs (diossina-simili e non-diossina-simili),<sup>3</sup> esaclorobenzene-HCB, esaclorocicloesano-HCH (isomeri alfa, beta, gamma o lindano), DDT e DDE, DDD, aldrin, dieldrin.

La tossicità dei PCBs è stata dimostrata su animali di laboratorio e sull'essere umano in seguito a esposizione occupazionale e ambientale, con effetti cutanei, perdita di peso, danni epatici, disfunzioni endocrine e riproduttive. I PCB sono classificati dallo IARC nel gruppo 2 A, probabili cancerogeni per l'essere umano (IARC, 1987).

Tra i metalli il mercurio assume importanza particolare per la sua elevata accumulazione nella catena alimentare (soprattutto pesci).

Per mercurio e PCB due schede sono riportate in allegato A. La misura dell'Esaclorobenzene è importante per diverse ragioni: tra gli isomeri dell'HCH è da ricordare che il lindano è il più tossico nelle esposizioni acute, il beta-HCH è particolarmente tossico nelle esposizioni croniche, a causa delle sue caratteristiche di lunga emi-vita e tempi di accumulo. L'esposizione avviene sia per inalazione che per ingestione che per via transdermica, si accumula e si concentra, sia nell'uomo che negli animali, principalmente nei tessuti adiposi, nel cervello, nei reni, nei muscoli e nel sangue; nei paesi industriali viene stimato che oltre il 90% del lindano assorbito dall'uomo proviene dal cibo. I sintomi più frequentemente osservati negli esposti a HCH sono a carico del sistema nervoso centrale e periferico e del fegato e sono di grande interesse gli effetti endocrini e riproduttivi.

Per valutare i residui di esposizioni a pesticidi vengono proposti anche DDT e DDE, DDD, aldrin, dieldrin.

L'intervista mediante questionario è finalizzata all'accertamento:

- dell'esposizione a sostanze tossiche in studio e altre esposizioni ambientali e/o occupazionali;
- di alcune patologie potenzialmente associate con l'esposizione alle sostanze tossiche in studio (tumori, malattie del sistema nervoso e dell'apparato genitale, disfunzioni della fertilità, malattie respiratorie presenti e pregresse);
- di indicatori della salute riproduttiva delle donne (storia riproduttiva e alterazioni del ciclo mestruale);
- di abitudini di vita (specie alimentari), fattori socio-economici e altri potenziali confondenti;
- di parametri indicativi della percezione del rischio.

Informazioni contenute nel questionario saranno utilizzate come variabili di aggiustamento dei risultati dell'analisi dei biomarcatori.

La popolazione di riferimento per l'indagine campionaria sul sangue è costituita dal totale dei soggetti maschi e femmine di età 20-44 anni, residenti nei tre comuni di Gela, Niscemi e Butera e come risultanti dalle anagrafi comunali.

Dall'elenco degli eleggibili saranno esclusi i soggetti che non aderiscono a criteri di inclusione/esclusione precisati nel pro-

I risultati analitici saranno confrontati al proprio interno tra comuni e gruppi definiti sulla base di variabili ambientali e con dati provenienti da studi analoghi condotti in Italia e all'estero.

E prevista la presentazione da parte dell'intervistatore di una informativa dello studio e di modulo di consenso informato (documenti allegati).

La partecipazione e la corretta comunicazione saranno assicurati attraverso la conduzione di incontri preparatori per tecnici, riunioni specifiche per portatori di interessi, presentazioni pubbliche (si veda il piano di comunicazione).

Il protocollo dello studio è valutato dal Comitato scientifico del progetto di assistenza tecnica costituito dal Centro ambiente e salute dell'OMS ed è sottoposto all'approvazione del Comitato etico dell'Azienda USL 2 di Caltanissetta.

Il gruppo responsabile dello studio epidemiologico è coordinato dalla sezione di epidemiologia dell'Istituto di fisiologia clinica del CNR, che si avvale della collaborazione scientifica con l'OMS-Centro ambiente e salute, del Laboratorio di misure ambientali e tossicologiche della Fondazione S. Maugeri di Pavia e del supporto operativo dell'Azienda USL 2 di Caltanissetta, del Comune di Gela, di associazioni di categoria e di cittadini e delle organizzazioni non governative attive sul territorio.

#### Protocollo di studio

#### Campionamento

Nel complesso dei comuni di Gela, Niscemi e Butera è prevista l'intervista mediante questionario di 400 soggetti, a 200 dei quali sarà richiesto l'assenso ad un prelievo di sangue per la misura di biomarcatori di esposizione.

La ripartizione del campione nei tre comuni è stabilita su base proporzionale rispetto al numero di residenti di età 20-44. L'età viene ristretta alla classe 20-44 anni in quanto molti dei parametri oggetto di biomonitoraggio, in particolare i PCB, sono fortemente associati con l'età (accumulo crescente) e inoltre sul periodo di fertilità esiste un interesse prioritario, specie da parte delle donne, anche in relazione alle preoccupazioni esistenti da anni per la presenza di eccessi di nascite con malformazioni congenite e per correlate percezioni di rischio.

Ai fini della potenza statistica del campione prescelto, si richiama l'attenzione sui seguenti elementi:

- a) tra gli end-point primari dell'indagine, assumendo come gruppo primario di analiti i PCB è importante considerare la complessità dell'informazione analitica che ci si propone di ottenere che è relativa alla determinazione della concentrazione di:
- PCB totali (ricerca di 61 congeneri in campioni di siero su 209 congeneri prodotti),
- ogni singolo congenere,
- ciascuna classe di clorurazione (in particolare dai congeneri a due atomi di cloro sino a quelli con 7 atomi di cloro),
- livelli dei 12 congeneri diossino simili;

b) studi effettuati su un gruppo di popolazione di Pavia e di Novafeltria (Turci et al 2006)<sup>4a</sup> hanno evidenziato, anche in presenza di scostamenti contenuti della concentrazione di PCB totali, valori sensibilmente differenti per specifici congeneri, anche di un fattore 10 tra i due diversi gruppi di popolazio-



ne. A tale proposito è noto che i PCBs vengono idrossilati per cui tali differenze potrebbero essere riferibili, almeno in parte, a specifici polimorfismi genetici;

c) complessivamente la casistica dello studio di Turci et al. era costituita da 320 soggetti ed esaminando i valori rilevati nei due gruppi di popolazione per i singoli congeneri, il valore minimo e massimo, la distribuzione per percentili e il numero di variabili oggetto di studio si è pervenuti a stabilire che una casistica ottimale potrebbe essere costituita da 200 soggetti (100 maschi e 100 femmine), anche tenendo conto delle variabili fisiologiche, alimentari e voluttuarie. Tale valutazione è stata effettuata anche sulla base di uno specifico questionario di raccolta dei dati informativi molto simile a quello adottato per il presente studio che ne ha tenuto conto;

d) dall'analisi delle risposte ai diversi congeneri si può ricavare che casistiche con numerosità inferiore non permetterebbero di acquisire dati rappresentativi come quelli elencati al punto a). Ad esempio, il congenere 126 che è il più tossico tra i diossino-simili è stato rilevato in due soggetti su 162 di una delle due casistiche di Pavia e Novafeltria;

e) la disponibilità di un gruppo di popolazione simile in termini di numerosità e di parametri indagati ai due studiati nel nord Italia (Pavia) e nel centro Italia (Novafeltria) può consentire una adeguata interpretazione dei confronti;

f) la disponibilità di risultati analitici riguardanti variabili quantitative permette l'uso di test parametrici che garantiscono ai confronti una notevole potenza statistica.

Inoltre si rileva che la gran parte degli altri studi di biomonitoraggio umano effettuati in Italia su campioni della popolazione generale ha riguardato dimensioni campionarie di gran lunga più ridotte dello studio in oggetto (si veda ad esempio De Felip et al. 2004), 4b indagini in corso in aree a rischio riguardano dimensioni simili (Valle del Sacco, Campania), altre campagne effettuate in Europa e Stati Uniti a scopo di sorveglianza dell'andamento dei POPs assorbiti nella popolazione sono di dimensioni maggiori ma distribuite su aree geografiche vaste e diventano di dimensioni confrontabili o inferiori quando si scende di scala geografica.

Infine, uno studio di potenza statistica per ciascuno dei parametri principali oggetto di studio sarà effettuato a posteriori.

Per la costituzione del campione si prevede una estrazione di tipo casualizzato dagli elenchi dell'anagrafe comunale all'interno di ciascuna delle 10 classi di sesso ed età 20-24, 25-29, 30-34, 35-39, 40-44, con età calcolata al 31-12-2007.

Al fine di garantire il raggiungimento del numero programmato, all'interno di ciascuna classe è prevista una estrazione di un numero doppio di soggetti, che in totale saranno quindi 800, per sostituire i soggetti che rifiuteranno la convocazione o che non risulteranno eleggibili con sostituti dello stesso sesso ed età.

*I criteri di esclusione*, sono:

- residenza nell'area da meno 10 anni,
- patologia tumorale in atto,
- perdita di più di 10 Kg di peso nell'arco dell'ultimo anno, in assenza di dieta dimagrante o terapeutica,
- obesità diagnosticata.

Nel caso di adesione ad almeno uno dei precedenti criteri il soggetto sarà rimosso dall'elenco degli eleggibili per il prelievo, mentre sarà eleggibile per l'intervista.

Modalità di campionamento: la ripartizione del campione tra i tre comuni è stabilita su base proporzionale alla popolazione di età 20-44 residente nei tre comuni (Tabella 1), corretta per irrobustire il campione di Butera che in termini solo proporzionali sarebbe inferiore a 10 unità di prelievo, non sufficienti a rappresentare tutte le classi di sesso-età. In base a queste considerazioni la ripartizione dei 200 prelievi risulta: 140 Gela, 40 Niscemi, 20 Butera.

La ripartizione del campione all'interno di ciascuno dei tre comuni è definita su base proporzionale rispetto alla distribuzione della popolazione per sesso e classi quinquennali di età 20-24, 25-29, 30-34, 45-39, 40-44 (Tabella 2).

Nei comuni di Niscemi e Butera, in considerazione della struttura bilanciata della popolazione nelle classi di età per i due sessi, si opta per un campionamento uniforme (rettangolare) per classe; per il comune di Gela si tiene conto in modo proporzionale dello sbilanciamento della struttura per età, seppure modesto: segue la tabella con i dati relativi ai soggetti da sottoporre a prelievo e intervista, quelli da intervistare (includenti i primi) e quelli da estrarre dagli archivi, in modo da disporre di soggetti sufficienti alla sostituzione dei rifiutanti e dei non rispondenti (Tabella 3).

Procedure relative ai soggetti rifiutanti e non-rispondenti

- a) Nel caso di rifiuto alla convocazione sarà richiesta la motivazione e i soggetti saranno inclusi nel gruppo dei rifiuti di adesione allo studio;
- b) nel caso di non rintracciabilità o non risposta alle convocazioni i soggetti entreranno a far parte del gruppo dei non rispondenti,
- c) nel caso di non presentazione all'appuntamento saranno proposti nuovi appuntamenti se le motivazioni dichiarate saranno logistico-organizzative, altrimenti sarà indagata la cau-

	popolazione	%	dimensione campionaria				
			prelievi interviste estraz				
GELA	28.669	67,4	140	280	560		
NISCEMI	12.113	28,5	40	80	160		
BUTERA	1.763	4,1	20	40	80		
3 COMUNI	42.545	100,0	200	400	800		

Tabella 1. Popolazione di età 20-44 residente nei comuni di Gela, Niscemi, Rutera

Tabella 2. Numero di residenti di età 20-44 anni al 31-12-2007 (fonte: Anagrafi comunali )

	Età	Maschi	Femmine	Totale	Maschi	Femmine	Totale
	anni	n.	n.	n.	%	%	%
GELA	20-24	2.663	2.641	5.304	9,3	9,2	18,5
	25-29	2.761	2.863	5.624	9,6	10,0	19,6
	30-34	2.989	2.958	5.947	10,4	10,3	20,7
	35-39	2.870	3.063	5.933	10,0	10,7	20,7
	40-44	2.854	3.007	5.861	10,0	10,5	20,4
	20-44	14.137	14.532	28.669	49,3	50,7	100,0
NISCEMI	20-24	1141	1061	2.202	9,4	8,8	18,2
	25-29	1112	1156	2.268	9,2	9,5	18,7
	30-34	1259	1314	2.573	10,4	10,8	21,2
	35-39	1332	1275	2.607	11,0	10,5	21,5
	40-44	1240	1223	2.463	10,2	10,1	20,3
	20-44	6.084	6.029	12.113	50,2	49,8	100,0
BUTERA	20-24	154	163	317	8,7	9,2	18,0
	25-29	175	157	332	9,9	8,9	18,8
	30-34	181	171	352	10,3	9,7	20,0
	35-39	182	187	369	10,3	10,6	20,9
	40-44	185	208	393	10,5	11,8	22,3
	20-44	877	886	1.763	49,7	50,3	100,0
3 COMUNI	20-24	3.958	3.865	7.823	9,3	9,1	18,4
	25-29	4.048	4.176	8.224	9,5	9,8	19,3
	30-34	4.429	4.443	8.872	10,4	10,4	20,9
	35-39	4.384	4.525	8.909	10,3	10,6	20,9
	40-44	4.279	4.438	8.717	10,1	10,4	20,5
	20-44	21.098	21.447	42.545	49,6	50,4	100,0

Tabella 3. Schema di campionamento per Comune

					Managara ali a					
		Numero di soggetti campionati per:  Prelievo di sangue (1) Intervista (2) Estrazione (3)								· · ·
				• •		Intervista (2	<u> </u>		strazione (3	,
	Età	М	F	M+F	M	F	M+F	M	F	M+F
GELA	20-24	13	13	26	26	26	52	52	52	104
	25-29	14	13	27	28	26	54	56	52	108
	30-34	14	15	29	28	30	58	56	60	116
	35-39	15	14	29	30	28	58	60	56	116
	40-44	15	14	29	30	28	58	60	56	116
	20-44	71	69	140	142	138	280	284	276	560
NISCEMI	20-24	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	25-29	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	30-34	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	35-39	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	40-44	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	20-44	20	20	40	40	40	80	80	80	160
BUTERA	20-24	2	2	4	4	4	8	8	8	16
	25-29	2	2	4	4	4	8	8	8	16
	30-34	2	2	4	4	4	8	8	8	16
	35-39	2	2	4	4	4	8	8	8	16
	40-44	2	2	4	4	4	8	8	8	16
	20-44	10	10	20	20	20	40	40	40	80
3 COMUNI	20-24	19	19	38	38	38	76	76	76	152
	25-29	20	19	39	40	38	78	80	76	156
	30-34	20	21	41	40	42	82	80	84	164
	35-39	21	20	41	42	40	82	84	80	164
	40-44	21	20	41	42	40	82	84	80	164
	20-44	101	99	200	202	198	400	404	396	800

Legenda: (1) numero soggetti per i quali è previsto il prelievo di sangue e l'intervista mediante questionario; (2) numero di soggetti per i quali è prevista l'intervista tramite questionario, dei quali metà sono quelli che hanno avuto un prelievo di sangue; (3) Numero di soggetti estratti dall'archivio anagrafico.

sa del rifiuto mediante domande strutturate via posta o telefonica; i soggetti entreranno a far parte del gruppo (a) nel caso dichiarino la volontà di non aderire, del gruppo (b) nel caso di non rintracciabilità o non risposta;

d) nel caso di rifiuto di prelievo di sangue ma di assenso all'intervista il soggetto entrerà a far parte del campione degli intervistati ma anche del gruppo dei rifiutanti il prelievo. Al raggiungimento del 20° rifiuto alla proposta di prelievo (5% del campione target), sarà effettuata una analisi di variabili anagrafiche contenute nel questionario per verificare la presenza di eventuali differenze rispetto al gruppo di aderenti, per valutare gli eventuali elementi di selezione non casuale riferiti a variabili di interesse principale, come residenza, condizione socio-economica, occupazione. In questo caso si provvederà ad azioni pubbliche mirate a rimuovere barriere e stereotipi (mediante media e pubbliche amministrazione);

e) nel caso di rifiuto anche al questionario, il soggetto entrerà a far parte del gruppo (a)

E' prevista una indagine su un sottocampione dei gruppi rifiutanti (a) e non rispondenti (b) mirata a conoscere le motivazioni della non adesione.

Si noti bene che non è ammesso il prelievo in assenza di intervista in quanto molte informazioni contenute nel questionario sono necessarie alla valutazione dei dati di assorbimento degli inquinanti oggetto di indagine.

# Le fasi operative dello studio

- Selezione da parte delle anagrafi comunali dei soggetti di età 20-44 al 31-12-2007, con residenza nel comune da almeno 10 anni;
- estrazione con procedura randomizzata entro classe sessoetà del doppio di soggetti necessari per intervista (N totale=800), secondo lo schema sopra riportato;
- ricerca dei soggetti eleggibili nell'archivio degli assistiti al fine di identificare il medico curante;
- contatto con il medico curante per informazione del coinvolgimento di suoi assistiti nello studio e richiesta di collaborazione;
- 5. comunicazione e convocazione dei soggetti per prelievo e intervista, secondo l'ordine di estrazione, con richiesta su criteri di esclusione; per comunicare la avvenuta selezione è prevista una lettera via postale; la convocazione è prevista in via prioritaria mediante chiamata telefonica, in caso di non reperimento mediante il medico curante;
- sostituzione del non rintracciato o non rispondente con soggetto della stessa classe di sesso-età tra quelli eleggibili;
- 7. richiesta di adesione alla proposta di prelievo e di intervista mediante questionario;
- somministrazione della sola intervista in caso di rifiuto al prelievo, con richiesta su motivazioni del rifiuto;
- sostituzione del rifiuto con soggetto della stessa classe di sesso-età tra quelli eleggibili;
- 10. somministrazione di questionario sintetico su motivazioni

- di rifiuto nel caso di rifiuto sia di prelievo che di intervista, via telefono o lettera in caso di soggetti che non si sono presentati all'appuntamento;
- 11. sostituzione del rifiuto con soggetto della stessa classe di sesso-età tra quelli eleggibili;
- 12. qualora esauriti i soggetti di riserva, si procede ad una nuova estrazione casualizzata da elenco completo (punto 1).

#### Intervista tramite questionario

A ogni partecipante sarà somministrato un questionario in modo diretto da parte di intervistatori. Allo scopo di ridurre più possibile l'errore sistematico tra intervistatori se ne prevede un numero contenuto (al massimo 4) che saranno specificamente addestrati.

Saranno raccolte variabili utili per l'accertamento dell'esposizione e per il controllo del confondimento in fase di analisi, quali le esposizioni ambientali, le attività professionali, lo stile di vita, la dieta, la storia residenziale, dati antropometrici, condizioni socio-economiche, percezione del rischio, etc.

Per le donne, verrà posta attenzione alla salute riproduttiva, dedicando una sezione del questionario a fertilità, abortività spontanea, ciclo mestruale, patologie specifiche dell'apparato riproduttivo e genito-urinario.

Nel questionario è inserita una sezione su percezione del rischio e propensione all'accettazione di rischi e benefici.

Il questionario è stato definito dal soggetto responsabile dello studio, che ha recepito suggerimenti del Comitato Scientifico del programma di assistenza tecnica presso OMS ed emersi da tre incontri effettuati a Gela con soggetti target dello studio e operatori locali con esperienza su ambiente e salute (si veda a proposito l'esperienza effettuata in Campania da Turvani et al.).<sup>5</sup> In maggior dettaglio i contenuti e l'uso del questionario è di seguito riassunto:

### ■ Dati personali

Tipiche domande su dati anagrafici per descrizione

#### Condizioni ambientali

Localizzazione dell'abitazione di residenza rispetto a discariche e siti industriali, abitazioni precedenti se residente da meno di 20 anni, tipo e stato dell'abitazione, presenza di animali domestici, uso di acqua per bere e altri usi domestici.

Variabili da utilizzare sia per descrizione e caratterizzazione rispetto ad altre sezioni indagate mediante questionario (es. condizioni di salute) sia per standardizzazione dei risultati delle analisi dei biomarcatori (es. lontananza da siti pericolosi e durata di residenza correlati ai dati di carico corporeo).

Attività lavorativa ed esposizione ad agenti chimici e fisici Tipo di lavoro svolto nel passato e nel presente, tipo di esposizioni lavorative croniche e acute ad agenti tossici (lista proposta), domande specifiche su occupazione in impianti di trattamento rifiuti, agricoltura, uso di sostanze tossiche fuori orario di lavoro.

Informazioni fondamentali per suddividere in gruppi omogenei la casistica su cui si effettuano le analisi statistiche dei da-

ti relativi ai biomarcatori, e per effettuare aggiustamenti nella fase di produzione di stimatori di rischio.

#### Abitudini individuali

Fumo attivo e passivo, Alcol da utilizzare come classici confondenti o modificatori di effetto rispetto a eventi principali (marcatori) o secondari (condizioni, sintomi, fattori di rischio).

#### Storia medica

Richiesta di elenco di malattie o condizioni cliniche diagnosticate dal medico, allergie, sintomi e malattie respiratorie (classiche domande su tosse, catarro, sibili e fischi, episodi di raffreddore, bronchite, polmonite, febbre da fieno), pressione arteriosa, uso di farmaci.

Queste variabili sono finalizzate alla descrizione di caratteristiche non ricavabili dai flussi informativi sanitari correnti e potranno essere utili per incroci con altre variabili del questionario (fattori di rischio occupazionali, ambientali, residenziali, fattori di rischio individuali, tenendo conto dei periodi di potenziale efficacia e tempi di latenza).

#### Dieta

Consumo di cibi (domande su elenco), con specificazione di quantità, frequenza, luogo e modalità di produzione, adesione a diete e perdita di peso. Le informazioni di questa sezione sono di importanza fondamentale per caratterizzare alcuni fattori di rischio alimentari che a livello locale rivestono grande importanza, sia in sede di descrittiva che di valutazione di associazioni con gli end-points, anche in associazione con altri fattori.

#### Storia riproduttiva

Per le donne storia degli esiti delle gravidanze precedenti, storia di fertilità e terapie connesse, metodi contraccettivi e ultima gravidanza. Domande sull'allattamento. Storia del ciclo mestruale per le donne in età fertile.

Per gli uomini, sterilità o infertilità e cause conosciute.

Queste informazioni sono di interesse generale e, in particolare, a livello locale in relazione a una forte preoccupazione su riproduzione ed esiti.

# Scheda ambulatoriale

Domande sul prelievo (motivazione del rifiuto, riuscita del prelievo)

Peso attuale, altezza, pressione arteriosa.

#### Scheda su percezione di pericoli e rischi

A valle della definizione di pericolo e rischio si richiedono priorità su elenchi di fattori e loro presenza nell'area, mezzo d'informazione abitualmente consultato, giudizio sull'ambiente di vita. Queste informazioni hanno la finalità di descrivere la percezione da parte delle comunità e possono servire anche a interpretare i risultati di elaborazioni precedentemente richiamate.

# Analisi dei questionari

Le analisi dei questionari saranno effettuate dalla Sezione di epidemiologia dell'Istituto di fisiologia clinica del Consiglio nazionale delle ricerche. L'analisi saranno rivolte a descrivere i vari aspetti indagati e a valutare i risultati delle analisi dei biomarcatori.

# Prelievo di sangue e analisi di laboratorio

Agli individui selezionati, dietro assenso al prelievo, sarà prelevata la quantità di sangue necessaria al tipo di indagini analitiche prescelte per la determinazione dell'accumulo dei contaminanti ambientali selezionati. Da personale professionale autorizzato dalla Azienda USL, sarà eseguito un prelievo 20 ml in di sangue: 8 ml per i metalli, di cui 4 ml di sangue intero in provette non eparinate e 2 ml di siero (ottenuti da 4 ml di sangue) in provette eparinate, 12 ml per i composti organici alogenati per ottenere 6 ml di siero da immettere in provette non eparinate.

Il prelievi saranno effettuati presso il poliambulatorio del distretto di Gela, ubicato in Via Butera n. 98, e presso il presidio ospedaliero di Niscemi, Servizio di patologia clinica, con il supporto della UO di epidemiologia delle malattie cronicodegenerative del distretto di Gela.

Il siero (2 ml per i metalli e 6 per i COA) sarà estratto mediante centrifugazione presso i centri di prelievo.

Le provette riporteranno codici identificativi la cui chiave di accoppiamento ai dati sensibili è conosciuta e mantenuta dal solo responsabile dello studio per la tutela della privacy.

I campioni saranno conservati in congelatore a -20 °C presso il poliambulatorio del distretto di Gela e inviati al laboratorio di analisi mediante corriere specializzato in trasporto di campioni biologici (procedure di sicurezza a -4 °C).

I campioni biologici verranno analizzati presso il Laboratorio di misure ambientali e tossicologiche della Fondazione Salvatore Maugeri di Pavia. I metodi di analisi in dettaglio sono descritti nei lavori scientifici riportati come riferimenti 4a e 4b.

#### Analisi epidemiologica

I valori di dose misurati nei campioni di sangue saranno confrontati rispetto a dati di riferimento esterno, con particolare riferimento a quelli di studi simili effettuati in Italia (si veda De Felip et al. e Turci et al.)<sup>4</sup> e in Europa (www.eu-humanbiomonitoring.org e www.hbm-inventory.org).

I valori di dose saranno analizzati per valutare l'associazione con l'appartenenza dei soggetti a gruppi definiti su base geografica e di altre variabili rilevate tramite questionario, relative al profilo di salute, di esposizione ambientale e occupazionale, di abitudini di vita.

L'associazione tra valori di tossicità equivalente, assorbimento giornaliero, *daily intake*, e carico corporeo complessivo, *body burden*, e informazioni ottenute mediante questionario sarà valutata utilizzando modelli di analisi statistica multivariata. Analisi ecologica-epidemiologica. Per valutare complessivamente le informazioni rese disponibili dai diversi studi (eseguiti, in corso, presente progetto) ai fini dello scopo della presente proposta, sarà costituito un gruppo multidisciplinare, con professionalità almeno in ecologia dei sistemi complessi, chimica ambientale, tossicologia ed ecotossicologia, alimenti e nutrizione, oltre a quelle epidemiologiche.



#### Etica e comunicazione

Il protocollo di studio sarà presentato al comitato etico locale. Il modulo di richiesta di consenso informato conterrà tutte le informazioni previste dalla normativa per la tutela della privacy, inclusa la richiesta specifica per l'uso dei dati individuali se in forma non aggregata e la restituzione dei risultati al solo soggetto, dietro sua richiesta.

#### Piano di comunicazione

Gli strumenti preparati e diffusi comprendono:

- il questionario
- il consenso informato per la raccolta di sangue umano
- le istruzioni per il prelievo di campioni di sangue per l'analisi di microinquinanti organici e metalli pesanti
- l'informativa a tutela della riservatezza dei dati personali

■ il volantino illustrativo delle finalità e modalità dello studio Inoltre saranno preparate delle FAQ (domande presentate frequentemente) con le relative risposte che potranno essere inserite nei diversi siti internet, e utilizzate dai diversi soggetti coinvolti nello studio per facilitare la risposta a domande.

Il materiale informativo sarà preceduto da linee guida esplicative del suo utilizzo.

Sul sito web dell'Istituto di fisiologia clinica del CNR sarà creata una apposita area dedicata al progetto.

Il piano di comunicazione è curato dalla UO Comunicazione in epidemiologia, della sezione di Roma dell'Istituto di fisiologia clinica del CNR in collaborazione con il Centro ambiente e salute OMS e l'attuazione sarà sotto la responsabilità del gruppo di lavoro ed effettuata in collaborazione con le amministrazioni locali e regionali.

#### **APPENDICE A**

## I.a) Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio del mercurio nel sangue umano

Concentrazioni di mercurio totale (MT), mercurio inorganico (MI) e mercurio organico (assunto come metilmercurio (MeM) possono essere misurate in sangue, globuli rossi, plasma, capelli e urine.

Gli organi bersaglio sono:6

- per il MeM il cervello (specialmente durante lo sviluppo)
- per i vapori di mercurio (VM) il cervello e i reni
- per il Mercurio inorganico (MI) i reni.

Sia il metilmercurio (MeM) che i vapori di mercurio (VM) passano la barriera placentare.

Dose: i VM contenuti negli amalgami dentali hanno un rilevante contributo nel Daily Intake globale (fino al 50%), mentre i composti ionici (Hg $^+$  e Hg $^{++}$ ) contribuiscono in modo più modesto; l'esposizione a MeM avviene quasi esclusivamente attraverso consumo di pesce contaminato (specie pesci predatori), mentre gli altri alimenti contengono in generale basse concentrazioni sia di MeM che di MI.

Assorbimento: il MeM è assunto quasi totalmente per via orale, mentre i VM per inalazione ed in minor misura per via transdermica; circa il 95% del MeM è assorbito nel tratto gastrointestinale.7a,8

Distribuzione e diffusione: tra l'1% e il 10% del MeM assorbito nel tratto gastrointestinale entra nel sangue ed è distribuito ai tessuti in pochi giorni, raggiungendo la massima concentrazione nel cervello in 5-6 giorni. La elevata mobilità nel corpo è dovuta al fatto che si presenta come complessi idro-solubili, principalmente legati ai gruppi sulfidrilici.

Biotrasformazione: il MeM è abbastanza stabile nel corpo umano e solo una piccola percentuale subisce una demetilazione in mercurio mercurico nei macrofagi, nella flora batterica intestinale e nel fegato fetale.

Escrezione: le maggiori vie sono la bile e le feci. L'escrezione

della forma ionizzata a seguito del processo di demetilazione non avviene nel neonato. Il range di emi-vita di eliminazione è stimato in 45-90 giorni (più veloce nelle donne che allattano). Gli individui regolarmente esposti raggiungono un carico corporeo stabile (steady-state body burden) in circa 5 emi-vite pari a circa 1 anno.

La concentrazione di MT nel sangue è spesso usata come proxi di esposizione a MeM, assumendo che la concentrazione ematica di MI è bassa.9

Oltre il 90% del MeM è confinato nell'emoglobina<sup>8b,10</sup> e il 90% del MT risulta sotto forma di MeM con una bassa variabilità inter-individuale, inoltre una quota del mercurio inorganico può essere attribuito a MeM demetilato.<sup>11</sup>

Pertanto, la concentrazione di MT nei globuli rossi è spesso usata come adeguato proxi di esposizione a MeM, a favore della misura del MT nel sangue intero, caratterizzata da maggiore variabilità interindividuale e che da luogo ad una sovrastima dell'esposizione a MeM.

Il MT nel plasma è usato come proxi di esposizione a MI.<sup>7b</sup>

# I.b) Motivazioni dell'interesse al biomonitoraggio dei PCBs

I bifenili policlorurati (PCBs) costituiscono una famiglia di 209 composti di sintesi. Nella pratica nelle miscele complesse ne sono stati separati circa 130-140.<sup>2a,12</sup> Ciascuna molecola contiene due anelli fenolici in cui uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti dal cloro. In una molecola i due anelli possono ruotare intorno al legame che li tiene uniti.

- Persistenza nell'ambiente è conseguenza di alta stabilità e grande resistenza ad acidi e basi.
- Bioaccumulazione è conseguenza della facile solubilità in matrice grassa. Il grado di solubilità dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro nella molecola.

Le caratteristiche strutturali dei diversi congeneri possibili di PCBs permettono una suddivisione delle molecole in due gruppi:

- planari: "diossina-simili", si legano con grande affinità al recettore Ah; mono-orto-coplanari, mostrano minore affinità al recettore Ah e attività diossina-simile inferiore (effetti tossici osservati su animali: cloracne, immunotossicità, inibizione dell'accrescimento corporeo, tossicità riproduttiva); 13,14
- non-planari: formano addotti macromolecolari potenzialmente tossici con specie reattive del metabolismo (come effetti si osservano alcune trasformazioni neurochimiche nel cervello).<sup>15</sup>

Il numero e la posizione degli atomi di cloro nelle molecole di PCB causano differenze nell'induzione enzimatica e nella tossicità. I composti di PCB maggiormente clorurati sono induttori enzimatici più potenti e più tossici. <sup>16</sup>

Due classi principali di PCB si individuano in relazione al loro meccanismo di azione (la differenza peculiare nel modo di azione è dovuta alla presenza o assenza di molecole di cloro nelle posizioni in orto (2, 2', 6, 6')):

- estrogeno-simile: hanno vita breve e vengono convertiti nel corpo in composti solforati che mostrano affinità per polmone e tessuti uterini. Indirettamente possono avere effetti sulla produzione del fattore della crescita.
- diossina-simile: la responsività di un particolare organo o cellula bersaglio dipende dalla presenza di recettori Ah citosolici funzionali. <sup>14</sup> In campioni ambientali congeneri con tale attività costituiscono una parte minore dei possibili PCB identificabili.

PCB non-orto e mono-orto coplanari sono i più tossici e vengono determinati analiticamente per definire il potenziale di tossicità del latte materno e dell'assunzione alimentare dell'adulto.

Esposizione: tra le possibili vie di esposizione ai PCBs (che comprendono: ingestione, inalazione, assorbimento dermico, assorbimento transplacentare) la principale forma di assunzione appare quella per via orale attraverso l'alimentazione, primariamente a base di pesce ma anche carne e latte (ATSDR, 2000).<sup>17</sup>

Distribuzione e trasformazione: la biotrasformazione del PCB nei vertebrati è mediata dalla ossigenasi a funzione mista (MFO) citocromo P450 dipendente. Rlcune evidenze indicano che differenti enzimi del citocromo 450 metabolizzano differenti congeneri.

La perdita di PCB accumulato nei tessuti è scarsa poiché i PCBs tendono a raccogliersi nei lipidi.

I PCBs in genere sono soggetti a significativa biomagnificazione nella catena alimentare acquatica, come indica la concentrazione rilevata negli organismi acquatici ai più alti livelli della catena alimentare.<sup>19</sup>

Cinetica e metabolismo: i principali trasportatori dei PCB

nel plasma umano si trovano nella frazione lipoproteica. I PCBs tendono ad accumularsi nei tessuti ricchi in lipidi, soprattutto i congeneri con più atomi di cloro. Le concentrazioni più alte si trovano in genere nel fegato, tessuto adiposo, cervello, e pelle. Una concentrazione media di 5.1, 3.2, e 0,76 mg/kg su grasso estratto è stata ritrovata in campioni prelevati da adipe addominale, fegato e cervello rispettivamente. Le concentrazioni sono molto più alte nel sangue del cordone ombelicale che nel latte. Le concentrazioni nella placenta possono essere anche circa tre volte superiori di quelle nel latte. Le concentrazioni di quelle nel latte.

Nel flusso sanguigno si verifica una limitata assunzione infatti si verifica sperimentalmente che i PCBs lasciano il sangue per entrare nel tessuto molto rapidamente. Secondo questo modello il metabolismo avviene nel fegato in una sola fase portando alla formazione di un metabolita che viene escreto nelle urine e nella bile come coniugato del glucuronide. Una chiara riduzione della emi-vita nel sangue viene riportata per i figli rispetto alle madri; questo appare spiegato in parte dall'accrescimento dei bambini (più veloce deposizione nei tessuti in accrescimento, con conseguente decremento nel sangue; si verifica diluizione più che eliminazione). <sup>22</sup>

Le principali vie di eliminazione dei PCBs sono feci, urine, latte materno.

**Dose**: in studi su animali si osservano variazioni nella LD50 sia per differenze nella composizione in congeneri sia per fattori soggettivi (età, sesso, ecc...)

Biomonitoraggio: mentre sangue, siero (in tali campioni i limiti di concentrazione misurata in ppb sono in un intervallo di bassa e sub-rintracciabilità; <sup>23-26</sup> latte materno, tessuto adiposo, e capelli sono stati usati come biomarcatori di esposizione, la possibile equivalenza tra questi biomarcatori non è conosciuta. Solo per siero e latte materno si è verificato che non si ottengono equivalenti misure di esposizione anche se espresse su base lipidica.

Indicatori o marker: in letteratura viene suggerito che i congeneri di PCB rilevanti per l'impatto ambientale siano 36 e tra questi quelli principalmente analizzati sono 7:

- PCB 28 (2, 4, 4' triclorobifenile)
- PCB 52 (2, 2', 5, 5' tetraclorobifenile)
- PCB 101 (2, 2', 4, 5, 5' pentaclorobifenile)
- PCB 118 (2, 3', 4, 4', 5 pentaclorobifenile)
- PCB 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5 esaclorobifenile)
- PCB 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5' esaclorobifenile)
- PCB 180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' eptaclorobifenile)

La natura complessa delle miscele di PCB rende difficile la valutazione del rischio sull'uomo. Per questo motivo è stato introdotto il concetto di TEF (fattore di tossicità equivalente) che esprime il grado di tossicità di ciascun congenere assumendo, come valore di riferimento la tossicità del 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (TCDD) e consente di cumulare gli effetti di tutti i congeneri in termini di tossicità equivalente (TEQ).



#### **Bibliografia**

- 1. a. Martuzzi M, Mitis F, Biggeri A, Terracini B, Bertollini R. Ambiente e stato di salute nella popolazione delle aree a rischio di crisi ambientale in Italia. Epidemiol Prev 2002; 26(6 suppl): 1-53.
  - b. Fano V, Cernigliaro A, Scondotto S et al. Stato di salute della popolazione residente nelle aree ad elevato rischio ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia. O.E. Notiziario dell'Osservatorio epidemiologico regionale, Regione Siciliana, 2005.
  - c. Cernigliaro A, Fano V, Scondotto S et al. Esperienza della Sicilia sulle aree a rischio ambientale. In Bianchi F, Comba P (eds). Indagini epidemiologiche nei siti inquinati: basi scientifiche, procedure metodologiche e gestionali, prospettive di equità. Rapporti ISTISAN 06/19, Roma, Istituto superiore di sanità, 2006.
  - d. Fano V, Cernigliaro A, Scondotto S et al. Analisi della mortalità (1995-2000) e dei ricoveri ospedalieri (2001-2003) nell'area industriale di Gela. Epidemiol Prev 2006; 30(1): 27-32.
  - e. Bianchi F, Bianca S, Dardanoni G, Linzalone N, Pierini A. Congenital malformations in newborns residing in the municipality of Gela (Sicily, Italy). Epidemiol Prev 2006; 30(1):19-26.
  - f. Bianchi F, Bianca S, Minichilli F, Pierini A, Protti MA. Studio casocontrollo sul rischio di malformazioni congenite nel comune di Gela. XXX Congresso Associazione italiana epidemiologia, Palermo 5-6.10.2006
- a. McFarland VA, Clarke JU. Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis. Environ Health Perspect 1989;
  - b. Safe SH. Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. Crit Rev Toxicol 1994; 24: 87-149.
- 3. a. Turci R, Angelari F, Minoia C. A rapid screening method for routine congener-specific analysis of polychlorinated biphenyls in human serum by high-resolution gas chromatography with mass spectometric detection. Rapid Commun Mass Spectrom 2002; 16: 1957-64.
  - b. Turci R, Mariani G, Marinaccio A et al. Critical evaluation of a high-throughput analytical method for polychlorinated biphenyls in human serum: which detector for the establishment of the reference values? Rapid Commun Mass Spectrom 2004; 18: 421-34.
- a. Turci R, Marinaccio A, Balducci C, Catenacci G, Finozzi E, Minoia G. Livelli serici di policlorobifenili in due gruppi di popolazione italiana: distribuzione di congeneri e correlazione con l'età. Epidemiol Prev 2006; 30(2): 100-07
  - b. De Felip E, Ingelido AM. Levels of persitent toxic substances in the general population in Italy. Ann Ist Super Sanità 2004; 40(4): 411-15.
- Turvani M., Alberini A., Tonin S., Chiabai A. Politiche di bonifica dei siti contaminati: primi risultati di un'indagine nazionale presso la popolazione. In Bianchi F. e Comba P (eds). Indagini epidemiologiche nei siti inquinati: basi scientifiche, procedure metodologiche e gestionali, prospettive di equità. Rapporti ISTISAN 06/19, Roma, Istituto superiore
- Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicology, National Research Council. Toxicological effects of methylmercury. Washington DC, National Academy Press, 2000.
- 7. a. International Programme on Chemical Safety (IPCS), WHO. Methylmercury. In Environmental Health Criteria. Volume 101. Geneva, World Health Organization, 1990.
  - b. International Programme on Chemical Safety (IPCS), WHO. Inorganic mercury. In Environmental Health Criteria. Volume 118. Geneva, World Health Organization, 1991.
  - c. Lindberg A, Björnberg KA, Vahter M, Berglund M. Exposure to methylmercury in non-fish-eating people in Sweden. Environ Res 2004;
- 8. a. Miettinen JK. Absorption and elimination of dietary (Hg2+) and methylmercury in man. In Miller MW and Clarkson TW(eds). Mercury, Mercurial, and Mercaptans.. Springfield, Charles. C. Thomas, 1973. b. Aberg B, Ekman L, Falk R, Greitz U, Persson G, Snihs JO.

- Metabolism of methyl mercury (203Hg) compounds in man. Arch Environ Health 1969; 19: 478-84.
- c. Clarkson, Thomas W. The Three Modern Faces of Mercury. Environ Health Perspect 2002; 110, (suppl 1): 11-23.
- a. Weil M, Bressler J, Parsons P, Bolla K, Glass T, Schwartz B. Blood mercury levels and neurobehavioral function. JAMA 2005; 293:1875
  - b. Grandjean P, Weihe P, Jørgensen PJ, Clarkson T, Cernichiari E, Viderø T. Impact of maternal seafood diet on fetal exposure to mercury, selenium, and lead. Arch Environ Health 1992; 47:185-95.
  - c. Grandjean P, Weihe P, White RF et al. Cognitive deficit in 7-yearold children with prenatal exposure to methylmercury. Neurotoxicol Teratol 1997; 19: 417-28.
  - d. Schober SE, Sinks TH, Jones RL et al. Blood mercury levels in US children and women of childbearing age, 1999-2000. JAMA 2003; 289: 1667-74.
- 10. Kershaw TG, Clarkson TW, Dhahir PH. The relationship between blood levels and dose of methylmercury in man. Arch Environ Health 1980; 35: 28-36
- 11. Berglund M, Lind B, Björnberg KA, Palm B, Einarsson O, Vahter M. Inter-individual variations of human mercury exposure biomarkers: a cross-sectional assessment. Environ Health 2005; 4: 20.
- 12. Larsen B, Bøwadt S, Tilio R. Congener specific analysis for 140 chlorobyphenyls in technical mixtures in five narrow-bores GC columns. Int J Environ Anal Chem 1992; 47: 47-68.
- 13. ATSDR (1993). Toxicological Profile for Selected PCBs (Aroclor-1260, -1254, -1248, -1242, -1232, -1221, and -1016). US Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- 14. U.S. EPA (1991). Workshop report on toxicity equivalency factors for polychlorinated biphenyl congeners. Risk Assessment Forum. EPA/625/3-
- 15. Seegal RF, B Bush, KO Brosch. Comparison of effects of Aroclors 1016 and 1260 on non-human primate catecholamine function. Toxicology 1991; 66: 145-63.
- 16. International Programme on Chemical Safety (IPCS), WHO. Polychlorinated biphenyls and terphenyls (second edition). In Environmental Health Criteria. Volume 140. Geneva, World Health Organi-
- 17. ATSDR (2000). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). US Department of Health and Human Services, Public Health Servi-
- 18. Safe S, Bandiera S, Sawyer T et al. PCBs: structure-function relationships and mechanism of action. Environ Health Perspect 1985; 60:
- 19. LeBlanc GA. Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals: Implications in assessing environmental biomagnification. Environ Sci Technol 1995; 29: 154-60.
- 20. Kraul I, Karlog O. Persistent organochlorinated compounds in human organs collected in Denmark: 1972-73. Acta Pharmacol Toxicol (Coenh) 1976; 38: 38-48
- 21. DeKoning EP, Karmaus W. PCB exposure in utero and via breast milk: A review. J Exp Anal Environ Epidemiol 2000; 10: 285-93.
- 22. Yakushiji T, Watanabe I, Kuwabara K et al. Postnatal transfer of PCBs from exposed mothers to their babies: influence of breast-feeding. Arch Environ Health 1984; 39: 368-75.
- 23. Luotamo M, Iarvisalo J, Aitio . Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in human serum Environ Health Perspect 1985; 60: 327-32.
- 24. Needham LL, Burse VW, Price HA. Temperature-programmed gas chromatographic determination of polychlorinated and polybrominated biphenyls in serum. J Assoc Off Anal Chem 1981; 64: 1131-37.
- 25. NIOSH (1984). NIOSH manual of analytical methods. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health Vol. 1: Method no. 8004.
- 26. Poon K-F, Lam PKS, Lam MHW. Determination of polychlorinated biphenyls in human blood serum by SPME. Chemosphere 1999; 39(6): 905-12.

#### **APPENDICE B MODULO DI CONSENSO INFORMATO**

Io sottoscritto/a accetto di partecipare alla ricerca promossa da OMS e Regione Siciliana "Indagine sulla popolazione nell'area di Gela" Lo studio si propone di verificare l'esistenza e l'eventuale concentrazione nel sangue umano delle seguenti sostanze:

- policlorobifenili (PCB) diossina-simili e non diossina-simili (60 diversi congeneri),
- polibromodifenil eteri (PBDE),
- metalli pesanti, come cadmio (Cd), mercurio (Hg) e piombo (Pb)
- altre sostanze chimiche considerate dalla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti

(I POP – inquinanti organici persistenti - sono oggetto del Protocollo sugli inquinanti organici persistenti del 1998 nell'ambito della Convenzione sull'inquinamento atmosferico trasfrontaliero a lunga distanza. L'Italia ha ratificato il Protocollo nel marzo 2006). La ricerca prevede:

- una intervista tramite questionario, con domande che riguardano la sua storia medica, alcune informazioni sull'ambiente in cui vive, sulle sue abitudini di vita, inclusa la dieta alimentare, sulla sua storia lavorativa, infine se donna la sua storia di gravidanza;
- il prelievo di campioni di sangue sui quali verranno effettuate analisi per la determinazione dei composti chimici sopra elencati. Lo studio si propone di verificare se la contaminazione del terreno, delle acque e degli alimenti locali di varia origine abbia determinato un'aumentata esposizione della popolazione e un aumentato carico corporeo di inquinamento. Queste informazioni sono indispensabili per individuare possibili relazioni tra fattori nocivi per l'ambiente, esposizione umana e malattie specifiche. I risultati di questo tipo di ricerche sono importanti anche per programmare interventi di riqualificazione e protezione ambientale, come le bonifiche, e di prevenzione di malattie.

Il presente studio non ha interessi commerciali.

I prelievi verranno fatti su volontari, selezionati per sorteggio dall'elenco degli assistiti e scelti per sesso e età, che abitano in aree selezionate dai responsabili della presente ricerca, individuate come potenzialmente inquinate. Sarà inoltre effettuato il prelievo di sangue in volontari che abitano in aree diverse, individuate come non inquinate. I dati saranno utilizzati per la ricerca scientifica e per fini statistici ed epidemiologici.

L'intervista attraverso un questionario durerà circa 30 minuti.

L'indagine si svolgerà dal secondo semestre 2007 al 2008.

Lo studio è condotto dal Dr. Fabrizio Bianchi e collaboratori dell'Istituto di fisiologia clinica del CNR.

Mi è stato spiegato che per partecipare a questo studio mi saranno prelevati 25 mL di sangue, che serviranno esclusivamente per la ricerca delle sopracitate sostanze.

Sono a conoscenza del fatto che per lo studio saranno raccolte alcune informazioni personali; queste informazioni e i campioni di sangue verranno identificati solo da un numero di codice e non riporteranno il mio nome. Il risultato delle mie analisi, se presentato in relazioni e pubblicazioni scientifiche, non sarà corredato da elementi che permettano di ricondurlo alla mia persona.

# Dichiarazione di Consenso Informato Il sottoscritto/a ...., contattato/a da .... delegato/a dal responsabile dello studio, ha acconsentito a partecipare allo studio le cui finalità sono descritte nel premesso "Modulo La mia firma indica che ho avuto l'opportunità di fare domande circa lo studio e che ho ricevuto risposte esaurienti e chiarificatrici, nonché copia del presente testo esplicativo. I risultati della ricerca relativi alla mia persona, confrontati con gli altri che fanno parte della stessa ricerca, potranno essermi illustrati su mia richiesta. I risultati della ricerca relativi alla mia persona mi saranno illustrati tramite un medico mia di fiducia Si Firma del medico che ha fornito l'informazione ......

#### APPENDICE C INFORMATIVA TUTELA DELLA RISERVATEZZA DEI DATI PERSONALI (DL IVO 196/03)

Gentile Signore/a,

il Codice in materia di protezione dei dati personali (Decreto Legislativo n. 196/2003), sancisce a favore degli interessati una serie di diritti. Lei, in quanto interessato/a ai trattamenti effettuati presso IFC-CNR, titolare del trattamento, ha il diritto di essere informato/a sulle caratteristiche del trattamento dei suoi dati personali e sui diritti che la legge Le riconosce. Per quanto sopra, ai sensi dell'Art. 13 del Codice in materia di protezione dei dati personali, Le forniamo le seguenti informazioni. I dati personali che Lei fornirà, cioè le informazioni personali e sanitarie che La riguardano, contribuiranno all'individuazione e alla valutazione del rischio per la salute dei cittadini che abitano in zone potenzialmente esposte a sostanze quali policlorobifenili (PCB) diossina-simili e non diossina-simili (60 diversi congeneri), polibromodifenil eteri (PBDE),

metalli pesanti, come cadmio (Cd), mercurio (Hg) e piombo (Pb)

altre sostanze chimiche considerate dalla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti

Il progetto si propone di verificare la concentrazione di tali sostanze nel sangue umano, prelevato da volontari che abitano in aree selezionate dai responsabili della presente ricerca, individuate come potenzialmente inquinate. Sarà inoltre effettuato il prelievo di sangue in volontari che abitano in aree diverse, individuate come non inquinate. I dati saranno utilizzati per la ricerca scientifica e per fini statistici ed epidemiologici.

Il prelievo sarà accompagnato da un'intervista attraverso un questionario, che durerà circa 30 minuti.

I dati saranno utilizzati proteggendo la Sua riservatezza.

Secondo quanto previsto dalla normativa, il trattamento dei Suoi dati è improntato ai principi di correttezza, liceità, e trasparenza. I Suoi dati saranno utilizzati, nei modi previsti dalla legge e nel rispetto del segreto professionale. Essi potranno essere comunicati, solo se necessario, agli altri soggetti che partecipano al progetto.

I suoi dati sono al sicuro:

L'Istituto di Fisiologia Clinica del CNR custodirà i Suoi dati in archivi cartacei o informatici, e proteggerà questi ultimi con misure di sicurezza in grado di garantire che solo il personale autorizzato e tenuto al segreto possa conoscere le informazioni che La riguardano.

Lei ha diritto di avvalersi dell'Art. 7 del Decreto Legislativo n. 196/2003 per l'esercizio dei suoi diritti.

Garanzie sulla riservatezza dei dati:

qualunque informazione che Lei vorrà fornirci sarà considerata assolutamente confidenziale. Ai dati avranno accesso esclusivamente i ricercatori che stanno conducendo l'indagine e i risultati verranno resi noti in forma rigorosamente anonima. I dati verranno trattati per le sole finalità della presente ricerca, non saranno comunicati né diffusi a terzi se non in forma anonima.

Titolare del trattamento è l'Istituto di Fisiologia Clinica del CNR con sede in Pisa, via Moruzzi 1.

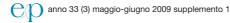
Responsabile del trattamento dei dati è il Dr. Fabrizio Bianchi, che è disponibile a fornire ulteriori informazioni.

Grazie per la sua collaborazione.

Consenso all'utilizzo dei dati personali

Sono stato/a informato/a e acconsento, ai sensi degli Artt. 7 e 23 del DL.ivo n. 196/03 affinché i miei dati personali possano essere esaminati dalle autorità competenti e da persone appositamente autorizzate. Sono al corrente che tali informazioni saranno trattate come strettamente confidenziali ed in modo anonimo.

Data e luogo	
Firma dell'interessato/A	





#### ALLEGATI

# **ALLEGATO 2**

# Il piano di comunicazione

#### La progettazione strategica

#### 1. Analisi dello scenario

#### Scenario interno

- L'indagine su Gela fa parte di un più ampio studio commissionato dalla Regione Siciliana all'OMS, che ha come obiettivo la comprensione dello stato di salute della popolazione nelle aree a rischio di Augusta/Priolo, Milazzo e Gela.
- L'area identificata per l'indagine include i comuni di Gela, Niscemi e Butera è quella dichiarata ad alto rischio ambientale nel 1986. La Regione Siciliana ha impegnato, con il presente progetto affidato all'OMS, una quota dei finanziamenti ricevuti per l'area nel 1995 per la verifica della condizione di ambiente e salute, finalizzata ad azioni di risanamento.
- I risultati della presente indagine contribuiranno alle raccomandazioni relative a un piano di risanamento per l'area di Gela, così come sopra identificata.
- Sono state raccolte le indagini scientifiche realizzate nell'area, in particolare l'indagine epidemiologica sui lavoratori del petrolchimico e l'indagine sulle malformazioni nell'area, commissionate dalla Procura della Repubblica e di recente pubblicate; le informazioni di monitoraggio ambientale prodotte dal Ministero dell'Ambiente e ICRAM, i dati di monitoraggio ambientale dall'Arpa Sicilia.
- Sono in programma incontri mirati con i portatori di interesse sul territorio, che verranno appositamente mappati, per comprendere gli elementi essenziali che entreranno in gioco nella comunicazione del presente studio.
- Sulla base di questa prima analisi verrà preparata una bozza di FAQ (frequently asked questions), le domande frequenti, con le relative risposte che possono essere, per esempio, inserite in un sito internet oppure usate come materiale informativo.

# Scenario esterno

L'indagine delle opportunità e minacce, che non sono alla portata dell'intervento dei responsabili della ricerca in corso, verrà effettuata con il procedere dell'analisi.

#### I pubblici di riferimento

a) gli abitanti del comune di Gela, b) le persone che verranno biomonitorate, c) associazionismo, d) enti pubblici locali e regionali, e) il pubblico in generale, f) i media locali, regionali e nazionali.

#### 2. Gli obiettivi di comunicazione

Obiettivi strategici: contribuire alla identificazione dell'esposizione della popolazione residente nei comuni di Gela, Niscemi e Butera a prodotti chimici e alla stesura di raccomandazioni per i decisori (committenti della ricerca) utili a contribuire alla realizzazione di un piano di risanamento.

Obiettivi operativi: informare la cittadinanza sulle attività dello studio, facilitare la realizzazione dello studio di biomonitoraggio umano con la preparazione di moduli e materiali informativi, comunicare i risultati e le raccomandazioni finali.

# 3. I destinatari

#### Destinatari:

- ■il committente: Regione Siciliana,
- ■il gruppo di lavoro di supporto in loco,
- gli abitanti dei comuni di Gela, Niscemi e Butera,
- ■le persone che vengono biomonitorate,
- associazionismo,
- enti pubblici locali e regionali,
- ■il pubblico in generale,
- ■i media locali, regionali e nazionali.

#### La progettazione operativa

#### 4. Le azioni di comunicazione

Nello schema seguente vengono dettagliate le attività previste nelle diverse fasi.

La valutazione delle azioni viene elaborata con la descrizione dei singoli prodotti, in termini di quantità e qualità, supportati da una valutazione di efficacia in termini di:

- perseguimento dell'obiettivo dello studio (numero di soggetti campionati)
- supporto locale (fornitura di strumenti di lavoro a supporto dello studio, presenza a iniziative locali dei soggetti convocati, fornitura di strumenti utili alla moltiplicazione delle informazioni)
- presenza di notizie sui media locali e nazionali
- ■interviste ai responsabili dello studio
- richieste di informazioni
- coinvolgimento dei responsabili della ricerca in iniziative locali.



Destinatari	Azioni	Strumenti	Attori da coinvolgere	Obiettivi	
	di comunicazione		Interni	Esterni	di comunicazione
Il committente: Regione Siciliana	Aggiornamento Condivisione Redazione conclusioni	Report periodici Riunioni Report finale	Responsabili della ricerca	Consultati	Efficacia e trasferimento dei risultati in misure operative
Il gruppo di lavoro di supporto in loco	Formazione	Seminari formativi	Responsabili della ricerca		Organizzazione del lavoro per la migliore realizzazione dello studio
Gli abitanti dei comuni di Gela, Niscemi e Butera	Informazione	Attività di ufficio stampa Redazione materiale informativo	Comunicatori + responsabili della ricerca	Media locali e nazionali	Informare sulle attività in corso
Le persone che vengono biomonitorate	Informazione	Redazione materiale informativo e moduli Dono per prelievo Presentazione dei risultati	Comunicatori + responsabili della ricerca	Media locali Associazionismo	Informare per invitare a donare il sangue Istruire le procedure previste dalle leggi vigenti Informare sui risultati individuali
Associazionismo	Coinvolgimento e informazione sugli obiettivi nello studio Supporto allo studio	Incontri mirati individuali e di gruppo	Comunicatori + responsabili della ricerca		Raccolta di informazioni sulla percezione Messa a punto di materiali Moltiplicazione delle informazioni
Enti pubblici locali e regionali	Supporto allo studio Coinvolgimento e informazione sugli obiettivi nello studio	Incontri mirati individuali e di gruppo	Comunicatori + responsabili della ricerca	Media locali e nazionali Associazionismo	Moltiplicazione delle informazioni
Il pubblico in generale	Informazione	Attività di ufficio stampa Redazione materiale informativo	Comunicatori + responsabili della ricerca	Media locali e nazionali Associazionismo	Moltiplicazione delle informazioni
I media locali regionali e nazionali	Informazione	Attività di ufficio stampa Redazione materiale informativo	Comunicatori + responsabili della ricerca		Moltiplicazione delle informazioni

Tabella dei tempi									
ATTIVITÀ	2007 2008					2009			
	10/11/12	1/2/3	4/5/6	7/8/9	10/11/12	1/2/3	4/5/6		
Ott. 07-Giu. 09 trimestri:	1	2	3	4	5	6	7		
Organizzazione studio, rete collaboratori, formazione, etc	Х	Х							
Preparazione materiale informativo	X	Х							
Definizione del questionario	Χ	Χ							
Interviste e prelievi di sangue			Χ	Χ	Χ				
Analisi campioni biologici						Х			
Analisi interviste e risultati analisi				Х	Χ	Χ			
Stesura rapporto finale						Х	Χ		
Presentazione risultati							Χ		
Attività d'informazione e comunicazione	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х		

Tabella 1. Sintesi delle azioni di comunicazione.

Tabella 2. Tabella dei tempi.



