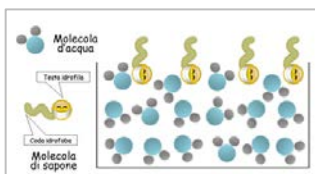


a cura di Luigi Campanella



Ormoni, antibiotici, antinfiammatori, antidepressivi sono consumati con crescente frequenza ed un recente allarme dell'Unione Europea ha fatto

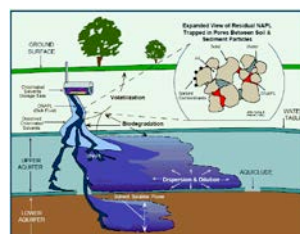
presente che, continuando con questo trend, in trent'anni si potrebbe passare, soprattutto per alcuni di essi, da concentrazioni dell'ordine di ngL^{-1} a concentrazioni 1000 volte superiori misurate nelle acque superficiali (fiumi, laghi). In Europa vengono usati più di 2.000 diversi prodotti farmaceutici, mentre i consumi annuali stimati dalle sole sostanze di tipo antibiotico sono simili per quantità a quelli di alcuni pesticidi. A questi consumi corrispondono ovviamente altrettante ricche produzioni: in Germania ad esempio vengono prodotte annualmente 130 tonnellate di farmaci. Questa situazione di allarme richiede un continuo monitoraggio per garantirsi che in questa dissennata corsa non vengano superati i limiti di sicurezza rispetto agli effetti tossici secondari di questi principi sull'ecosistema. Un farmaco, il diclofenac, è addirittura entrato nella lista preposta per le sostanze da considerare prioritarie ai fini del loro controllo. L'analisi comporta un'esigenza fondamentale per garantirne l'affidabilità e cioè la disponibilità di materiali certificati di riferimento. È questo un campo completamente in evoluzione. La Sigma Aldrich si è dimostrata particolarmente sensibile, tanto che produce oltre 400 standard farmaceutici. Ricordo che soltanto con l'approccio corretto di cui i materiali di riferimento sono parte irrinunciabile si possono evitare nelle misure i cosiddetti effetti matrice e migliorare i livelli di accuratezza. La disponibilità di standard è molto utile nell'analisi farmaceutica anche per un altro tipo di problema a cui i produttori e consumatori sono sensibili, quello della presenza di acqua nei reagenti materia prima del farmaco.



La produzione di un detergente è un processo complesso e l'approccio enzimatico introdotto di recente lo ha di certo semplificato

per il fatto che mescolando insieme enzimi diversi si ottengono prodotti commerciali capaci di aggredire macchie di differente natura, ciascuna essendo bersaglio di uno degli enzimi componenti il blend. Ad esempio una macchia proveniente da una torta al cioccolato è costituita da strati successivi rispetto ai quali l'attacco enzimatico per strati porta alla rimozione completa della macchia. Le principali classi di enzimi utilizzati nei detersivi sono le proteasi, le lipasi, le amilasi, le cellulasi e le pectatolisasi. Storicamente le proteasi sono state le prime impiegate per fare aumentare l'efficacia dei detersivi da lavanderia. Le cellulasi contribuiscono a

pulire e mantenere alle stoffe l'aspetto originale appena uscite dalla fabbrica, quasi fungendo da agenti di ringiovanimento soprattutto per tessuti a base di cotone. Le mannanasi e le pectinasi sono usate per rimuovere macchie difficili come quelle da condimenti, maionese, crema, dentifricio, frutta varia, marmellata, succo di frutta. Le lipasi sono invece attive nei confronti delle macchie di grasso. I tensioattivi hanno tradizionalmente giocato un ruolo chiave nella detergenza. L'aggiunta di enzimi aiuta a tagliare le macchie in pezzetti sempre più piccoli, più facilmente aggredibili dai tensioattivi, dei quali viene così ridotta la quantità necessaria. Ciò sta a significare che i tensioattivi possono essere parzialmente sostituiti dagli enzimi e, tenuto conto che i tensioattivi sono costituiti da una varietà di composti provenienti dalla petrolchimica e dalla oleochimica, questo vuol dire assicurare una detergenza più sostenibile. Gli enzimi inoltre sono estremamente efficaci, cosicché ne sono necessarie modeste quantità nelle confezioni di tensioattivi. Questo ha un secondo effetto benefico: a causa della loro natura catalitica si tratta di ingredienti che occupano un piccolo spazio nelle formulazioni che li contengono. Questo è un particolare valore aggiunto vista la tendenza attuale a produrre detersivi sempre più compatti. Infine minori quantità significano anche trasporti più leggeri ed economici.



I DNAPL (Sostanze Liquide in Fase Non Acquosa) sono dei liquidi puri o miscele liquide più dense dell'acqua e relativamente insolubili in fase acquosa che tendono per gravità a migrare verso gli strati profondi

del sottosuolo fin quando non trovano una zona impermeabile sulla quale si stratificano; inoltre la volatilità elevata (sono considerati VOC, Volatile Organic Compounds) fa sì che tendano a ripartirsi negli interstizi della zona insatura del suolo occupati dai gas. I DNAPL hanno infatti la capacità di infiltrarsi rapidamente nel terreno provocando contaminazione di suolo e sottosuolo. Tra i più comuni tipi di DNAPL si possono includere composti che sono stati largamente impiegati per anni nei processi industriali, in particolare:

- solventi clorurati (es. tricloroetilene e tetracloroetilene), impiegati come sgrassanti;
- policlorobifenili (PCB) utilizzati nella produzione di vernici, pesticidi, inchiostri;
- catrame e creosote (miscela di fenoli aromatici e composti policiclici aromatici), prodotti nel processo di gassificazione del carbonio.

Le sorgenti dei DNAPLs sono generalmente costituite da composti organo-clorurati. I composti organici clorurati, sono molecole di idrocarburi, alogeno-sostituite, ognuna

delle quali contiene almeno un atomo di Cl. Possono essere:

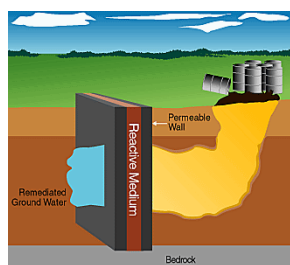
- saturi (alogenuri alchilici) derivati da etano e metano;
- insaturi (alogenuri alchenilici) derivati da etene;
- aromatici (alogenuri arilici) derivati dal benzene.

A differenza degli alogenuri alchilici e alchenilici, gli alogenuri arilici sono meno utilizzati come solventi. I solventi clorurati sono considerati tra i maggiori responsabili dell'inquinamento di falde acquifere e di terreni sia in Europa sia negli Stati Uniti. Solo negli anni Settanta fu riconosciuto il potenziale tossico di tali classi di inquinanti e si iniziò ad ottimizzarne l'impiego e a limitare l'esposizione umana ad essi. A causa del buon potere solvente, propellente e della scarsa infiammabilità, i solventi clorurati sono stati e sono ancora impiegati nell'industria meccanica come agenti sgrassanti di parti metalliche, nelle tintorie o lavanderie chimiche, nell'industria orologiera ed in quella cartaria. L'impiego estensivo è stato determinato dall'economicità di tali prodotti, dalla facilità di manipolazione e dall'assenza di odori sgradevoli connessi al loro utilizzo.

L'importanza dei solventi clorurati come contaminanti delle acque di falda è stata riconosciuta soltanto a partire dall'inizio degli anni Ottanta, sebbene tali sostanze siano state prodotte e utilizzate sin dall'inizio del secolo precedente; ciò è da imputare alla mancanza di una legislazione adatta che potesse prevenire lo sversamento incontrollato di contaminanti nel sottosuolo, e all'assenza di metodi analitici in grado di rilevare questi composti anche a basse concentrazioni.

La contaminazione di acque sotterranee da solventi clorurati, e la necessaria bonifica, rappresentano un rilevante problema nel settore del risanamento ambientale a causa della loro tossicità e dei conseguenti effetti che questi comportano sulla salute umana e sull'ambiente in generale. L'impiego estensivo di tali composti in vari settori industriali, in agricoltura e in applicazioni anche non commerciali, ne ha provocato la diffusione incontrollata nell'ambiente.

La biodegradazione degli idrocarburi clorurati alifatici avviene molto lentamente in condizioni naturali ed è generalmente mediata da microrganismi naturalmente presenti nelle aree contaminate che si sono adattati alla presenza del contaminante.



Permeable reactive barriers have the potential to lower the cost and increase the effectiveness of groundwater cleanup.

È una efficace strategia di risanamento di acque sotterranee contaminate da solventi clorurati. Le cinetiche di biodegradazione di tali composti sono in genere piuttosto limitate, spesso a causa della mancanza nell'acquifero di adeguate

condizioni ambientali (idonee condizioni redox, opportuno donatore di elettroni, nutrienti, ecc.) che determinano lunghi tempi per il recupero del sito contaminato.

Tuttavia, sono disponibili delle tecnologie di bonifica di acque di falda. Le principali tecnologie impiegate per la bonifica sono Pump & Treat, Barriere Permeabili Reattive e il Biorisanamento. Il Pump & Treat (P&T) è un sistema di messa in sicurezza e/o di bonifica che consiste nell'intercettare la falda inquinata al fine di evitare il trasporto dei contaminanti verso valle, nell'emungere l'acqua mediante dei pozzi di estrazione e nel trattare l'acqua estratta in uno specifico sistema di abbattimento posto in superficie. Le Barriere Permeabili Reattive (PRB) sono sistemi di risanamento che sfruttano la possibilità di collocare nel terreno, ortogonalmente alla direzione di flusso, un materiale reattivo permeabile, che rappresenta la barriera.

Negli Stati Uniti ed in alcuni Paesi Europei la tecnologia delle PRB è stata prima oggetto di importanti progetti di studio ed ha ormai trovato rapida applicazione nella bonifica di falde contaminate (ad oggi circa 200 installazioni nel mondo).

Il biorisanamento è un'efficace strategia di risanamento di acque sotterranee contaminate da solventi clorurati e si basa sulla possibilità di accelerare l'attività dei microrganismi naturalmente presenti nel sito, capaci di degradare contaminanti specifici. A causa del loro elevato grado di clorurazione, i contaminanti quali PCE (tetracloroetilene) e TCE (tricloroetilene) sono raramente ossidati in condizioni aerobiche (solo ossidazione co-metabolica). La degradazione ossidativa è invece più semplice per composti a minor grado di clorurazione quali DCE (dicloroetilene) e VC (vinile cloruro) (anche metabolica). La dechlorazione riduttiva di eteni clorurati è pertanto il processo principale attraverso cui solventi alto clorurati sono completamente ridotti tramite la sostituzione degli atomi di cloro con atomi di idrogeno a composti come l'etilene. Tale processo richiede un donatore di elettroni esterno (fonte di carbonio organico e/o H_2) ed è effettuato da microrganismi anaerobici altamente specializzati, naturalmente residenti nell'area contaminata, che sono in grado di utilizzare i solventi clorurati per le proprie esigenze metaboliche trasformandoli in composti non tossici e compatibili da un punto di vista ambientale. Il biorisanamento anaerobico di acque di falda contaminate da solventi è un processo consolidato a livello internazionale e numerose sono le realizzazioni in piena scala.

Dall'esame delle esperienze statunitensi, è evidente una tendenza a sostituire progressivamente interventi bonifica basati sul P&T, o almeno basati sul solo P&T, con interventi basati sull'uso di tecnologie *in situ*. Finora il principale ostacolo alla diffusione di tali tecniche è stato il fatto che un intervento *in situ* deve essere preceduto da una caratterizzazione accurata e dedicata nonché da test in scala di laboratorio e da verifiche su campo in scala pilota. Un'ulteriore "barriera" risiede nel fatto che alcune di queste tecnologie (ad es. il biorisanamento) richiedono "l'iniezione" di sostanze chimiche in acqua di falda, con preoccupazioni circa la possibile formazione di composti indesiderati e/o sconosciuti.