

INDUSTRIE DELLE BEVANDE

40 anni di
TECNOLOGIA E ORDINE

40° 1968
2008



Riordinatori Rotativi



FAVA ARTEMIO & C

COSTRUZIONI MECCANICHE PER L'INDUSTRIA ALIMENTARE E LINEE D'IMBALLAGGIO

Via Antolini, 22 - 43044 Collecchio (Parma) Italy - Tel. ++39-0521.804171 - 804509 - Fax ++39-0521.804390
info@favaartemio.it - www.favaartemio.it

SUMMARY

The project focuses on preventive and remediation strategies for continuous elimination of poly-chlorinated phenols from forest soils and ground waters. It identifies a critical problem, which correlates the cork taint defect in bottled wines with the occasional, yet probable, presence of pentachlorophenol (PCP) in *Quercus suber* forest. Moreover, Mediterranean cork slabs have been frequently found to contain pentachloroanisole, which is a common fungal metabolite of PCP. Though legal restrictions on PCP use are widely applied, they have not lead to its elimination from the environment. It is vital to identify the existence of alternative routes for PCP formation and contamination. The intrinsic health and environmental hazards of PCP justifies the need to develop thorough research data which aims to understand the contamination status of oak forests.

SOMMARIO

Il progetto, focalizzato sulle strategie preventive e di bonifica per l'eliminazione in continuo di policlorofenoli da suoli e acque sotterranee della foresta, identifica un problema critico, che correla la presenza accidentale di policlorofenoli nella foresta di querce da sughero (*Quercus suber* L.) con la comparsa del difetto generalmente chiamato "gusto di tappo" (cork taint) nei vini imbottigliati. Inoltre, in plance di sughero di provenienza mediterranea è stato frequentemente rilevato il pentacloroanisolo, che è un comune metabolita fungino del pentaclorofenolo (PCP). Dunque, nonostante l'esistenza diffusa di restrizioni legali nell'uso, il PCP non è stato eliminato dall'ambiente. È di vitale importanza identificare le vie alternative di contaminazione ambientale da PCP; i rischi igienici ed ambientali legati all'impiego di questo pesticida giustificano la necessità di incentivare la ricerca per meglio comprendere lo stato di contaminazione delle foreste di querce da sughero.

C. SILVA PEREIRA* - M. CARVALHO - I. MARTINS - M.C. BASÍLIO

IBET/ITQB-UNL, Instituto de Biologia Experimental e Tecnológica/ Instituto de Tecnologia Química e Biológica - Universidade Nova de Lisboa - Av. da República (EAN) - 2781-901 Oeiras - Portugal

*e-mail: spereira@itqb.unl.pt

M.V. SAN ROMÃO

IBET/ITQB-UNL e EVN, Estação Vitivinícola Nacional - Quinta da Almoíña - 2565-191 Dois Portos - Portugal

I.S. MCLELLAN - A.S. HURSTHOUSE - C. MORRISON - P. TATNER

School of Engineering and Science - University of Paisley - Paisley PA1 2BE - Gran Bretagna

Strategie preventive e di bonifica per l'eliminazione in continuo di policlorofenoli da suoli e acque sotterranee in ambiente forestale

Progetto NATO - Scienza per la Pace

Preventive and remediation strategies for continuous elimination of poly-chlorinated phenols from forest soils and ground waters

Parole chiave: policlorofenoli, foresta di querce da sughero, inquinamento ambientale, bonifica
Key words: polychlorinated phenols, cork oak forest, environmental pollution, remediation

INTRODUZIONE

Lo studio di strategie preventive e di bonifica per l'eliminazione continua di policlorofenoli da suoli e acque sotterranee della foresta, tema del progetto che si intende sviluppare nel periodo 2007-2009, si basa sul concetto che l'inquinamento forestale da contaminanti organici persistenti (POP), quali i policlorofenoli, può essere rappresentato da un insieme complesso di equazioni, inserite nel quadro di uno specifico scenario ambientale,

in cui i contaminanti, benché altamente diluiti e dispersi, rappresentano un rischio per l'ambiente e per la salute umana. Il problema è duplice e consiste sia nel rischio igienico ed ambientale rappresentato di per sé dal pentaclorofenolo (PCP), sia in un'assodata correlazione tra la comparsa in vini imbottigliati del difetto definito "cork taint" e la presenza accidentale di PCP nelle foreste di querce da sughero (*Quercus suber* L.). Si giustifica pertanto la necessità di ricerche volte ad una migliore comprensione della

contaminazione da PCP della foresta di querce da sughero.

È importante notare che le restrizioni legali all'uso di PCP, oggi ampiamente diffuse, non hanno fatto ancora scomparire tale contaminante dall'ambiente. Inoltre, si devono considerare altri aspetti, quali l'esistenza di vie alternative per la formazione del PCP (oltre all'uso da parte dell'uomo, ad esempio come pesticida o preservante del legno...) e per la contaminazione degli ambienti naturali (ad esempio contaminazione a partire da regioni remote in cui il PCP è ancora autorizzato).

In secondo luogo, la molecola del PCP può essere presa come un buon modello per valutare il decadimento ambientale dei POP: il PCP antropico è persistente nell'ambiente (in quanto fotostabile) e la sua solubilità in acqua, unitamente alla sua moderata mobilità, rendono cruciale l'interazione con suolo ed acqua.

La foresta di querce da sughero è stata identificata, nell'ambito del programma qui presentato, come un importante scenario per investigare le dinamiche del decadimento ambientale del PCP,

con implicazioni estensibili al comportamento di altri importanti POP. Alcune caratteristiche della foresta di querce da sughero aumentano ulteriormente l'impatto del programma, come ad esempio la sua importanza socio-economica, la conservazione di un ecosistema unico e ricco, la protezione di una foresta sostenibile, in cui l'insieme delle attività agro-silvo-pastorali influisce sul benessere di svariati gruppi sociali.

La strategia di ricerca è stata messa a punto partendo dal presupposto che, benché tutti gli aspetti ambientali siano collegati tra loro, il suolo rimane il principale recettore e vettore di trasferimento e degradazione. Questo studio prende in esame lo stato di inquinamento da PCP della foresta e i rischi collegati (definendo le concentrazioni/dosi alle quali l'uomo e l'ambiente naturale sono o possono essere esposti), sviluppandosi sinergicamente su due differenti livelli: monitoraggio e simulazione, in determinate zone agroforestali aperte e in suoli sperimentali confinati. Saranno interpretati l'eterogeneità del PCP, la diversità microbica del suolo ed i meccanismi evolutivi di

questo contaminante (diffusione, assorbimento, trasformazione). La sperimentazione permetterà di identificare le sostanze eliminate, favorite o formate, durante il decadimento ambientale del contaminante, per facilitare lo sviluppo di efficaci metodi per il monitoraggio ambientale. Nello stesso tempo, analisi complementari, riguardanti la dinamica delle popolazioni microbiche durante il decadimento ambientale del PCP, contribuiranno a meglio comprendere questi meccanismi, su cui si basa lo sviluppo di strategie di bonifica biologica.

LA FORESTA DI QUERCE DA SUGHERO (*QUERCUS SUBER L.*)

Il sughero è la corteccia della *Quercus suber L.*, un albero estremamente importante in Portogallo, in Spagna ed in altri Paesi mediterranei quali la Tunisia, il Marocco e l'Algeria, il cui ecosistema è ricco di biodiversità [1]. La foresta di querce da sughero occupa globalmente circa 2,3 milioni di ettari e costituisce uno dei migliori esempi di ambiente forestale sostenibile. Sebbene il sughero ne rappresenti la principale risorsa, le foreste di querce da sughero sono anche utilizzate per il pascolo di animali, per le coltivazioni e per la produzione di miele, cosa che contribuisce a sostenere la foresta, a scongiurare la desertificazione e a preservare la biodiversità e gli ecosistemi indigeni. Il Portogallo è leader mondiale nella produzione e trasformazione del sughero [2], che è un materiale leggero, con buone proprietà di isolamento termico, elastico, comprimibile e praticamente impermeabile a gas e liquidi [3,4]. Esso è il materiale più adatto a produrre manufatti che richiedano un'alta comprimibilità, come ad esempio i tappi per il vino, le soles delle scarpe e certi rivestimenti per pavimento [5].

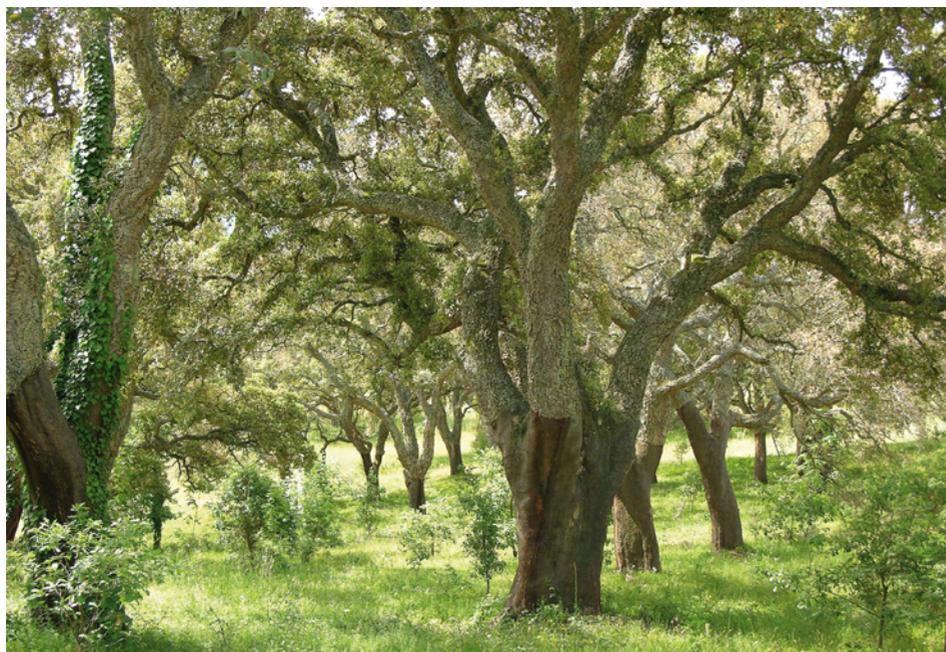


Fig. 1 - La quercia da sughero è un albero sempre verde, imponente e maestoso, che predilige climi temperati e piovosi e un'altitudine non superiore ai 900 m. Può raggiungere un'altezza di 20 m, un diametro di un metro e mezzo e può vivere fino a 200 anni. (Foto della Sughereta Sperimentale di "Cusseddu-Miali-Parapinta". Fonte: Stazione Sperimentale del Sughero, Tempio Pausania).

I tappi in sughero, che sono il più redizito prodotto industriale della foresta di querce da sughero, sono soggetti alla comparsa di anomalie gusto-olfattive ("cork taint"), cioè di gusti/odori di terra o di muffa che possono riguardare l'1-5% delle bottiglie di vino e che sono associati essenzialmente a contaminazioni del sughero da cloroanisoli [6,7]. I cloroanisoli possono essere prodotti nel sughero per metilazione fungina dei corrispondenti clorofenoli: ad esempio la degradazione del PCP può provocare in alcuni casi la formazione di pentacloroanisolo (PCA) [8,9], tramite un passaggio di detossificazione, dal momento che il PCA è meno tossico del PCP [10]. Certi funghi filamentosi isolati da plance di sughero [11,12] hanno la capacità di degradare alcuni clorofenoli, producendo occasionalmente i corrispondenti anisoli [6,13,14]. Uno studio recente ha evidenziato la presenza nel vino di tracce di 2,4,6-triclorofenolo, un prodotto di trasformazione del PCP [15].

È evidente che il tempo di permanenza del sughero sull'albero (9-10 anni) può consentire l'accumulo nella corteccia di pesticidi organoclorurati e di altri POP, a causa dell'alta lipofilità di tali contaminanti. L'analisi di sughero di diversa provenienza ha mostrato sostanziali differenze nel contenuto di alcune classi di pesticidi organoclorurati, cosa che è probabilmente dovuta alle pratiche d'uso dei pesticidi nelle varie regioni in cui gli alberi sono cresciuti [16]. Poiché la contaminazione da parte di pesticidi organoclorurati si verifica nelle fasi iniziali della produzione dei tappi, è ragionevole supporre che la presenza di PCP nella foresta di querce da sughero sia strettamente correlata alla comparsa di cloroanisoli nei vini imbottigliati. In definitiva, sembra verosimile che il PCP possa essere spesso, anche se non sempre, associato al "cork taint" e che la contaminazione del sughero da PCP possa essere legata al suo uso in foresta o ad una

contaminazione indiretta dovuta ad esempio alla diffusione di PCP proveniente da attività agricole o industriali svolte nelle vicinanze.

Recenti studi hanno riguardato la trasformazione del PCP nell'ambiente [17-18] e molti lavori hanno dimostrato che la maggior parte degli ecosistemi sono contaminati da PCP, ma nessuna ricerca è mai stata condotta sinora sulle foreste di querce da sughero. Questo problema diventa di particolare importanza per l'Africa del nord poiché altri contaminanti organoclorurati sono già stati trovati in questa regione [19-21, 22]. Inoltre focolai di contaminazione da PCP vengono frequentemente rilevati in sughero tunisino (M. Cabral, Amorim & Irmaos, comunicazione personale).

Il rischio di contaminazione ambientale aumenta se si considerano certe caratteristiche della regione mediterranea, ad esempio i brevi periodi di pioggia, le alte variazioni stagionali ed annuali e le alte perdite di acqua per irrigazione. Inoltre il litorale sud del Mediterraneo e le aree del Medio Oriente hanno una disponibilità idrica pro-capite tra le più basse del mondo e circa il 7% della popolazione mediterranea vive sotto la soglia di povertà.

In queste zone la situazione ambientale è critica, con un eccessivo sfruttamento delle acque sotterranee ed una continua diminuzione della qualità dell'acqua a causa di inquinamento industriale, inefficacia dei trattamenti e mancato monitoraggio dell'impatto degli inquinanti.

L'INQUINAMENTO AMBIENTALE

La contaminazione ambientale da parte di POP, come i pesticidi, è frequente in molte parti d'Europa e rappresenta una particolare minaccia, dato che queste sostanze persistono nell'am-

biente, sono in grado di spostarsi molto lontano dalla loro sorgente e si accumulano nei tessuti della maggior parte degli organismi viventi a livelli potenzialmente dannosi per gli uomini e per la vita selvatica. L'inquinamento ambientale da POP è un problema che travalica i confini e che richiede un'azione globale.

Nell'ambiente naturale, la migrazione dei contaminanti organici è attenuata da fenomeni dovuti ad assorbimento, azione capillare, assunzione da parte delle radici, bioaccumulo, diluizione per ossidazione e degradazione microbica; ciò fa aumentare l'eterogeneità dei processi di contaminazione e rende complessa l'esecuzione di strategie di bonifica. Ad esempio, il rischio di contaminazione delle acque sotterranee a causa dell'inquinamento forestale dipende dalle proprietà chimiche del contaminante, da fattori climatici (es. distribuzione, durata ed abbondanza delle piogge) e dalle proprietà geologiche del suolo e del sottosuolo (es. permeabilità, materia organica, pH).

Gli ecosistemi agro-forestali ricevono sostanze chimiche antropiche, che provocano la contaminazione di suolo, acqua e aria e ciò rappresenta, insieme al consumo di cibo contaminato, la principale via di esposizione ai POP per l'uomo.

L'inquinamento agricolo è stato spesso oggetto di studi, ma le foreste sono state dimenticate, essendo considerate comunemente ambienti non contaminati, pur ricevendo alte quantità di pesticidi e conservanti del legno.

Nella foresta, il suolo è il più esteso e più attivo comparto ambientale, che permette la diluizione e la dispersione degli inquinanti ed è un fattore critico, a causa del forte assorbimento di POP sulla materia organica presente nei suoli. Di conseguenza, la trasformazione dei POP da parte di microrganismi endogeni è una parte fondamentale del ciclo di vita di questi composti. La biodisponibilità e la tossicità dei POP, cioè il bilancio dinamico tra assorbimento

chimico e metabolismo durante l'esposizione [23], sono controllate dalle proprietà chimico-fisiche del suolo [24, 25, 26, 27]. Tra le specie microbiche del suolo, i funghi sono microrganismi chiave, in quanto sono responsabili della tappa più importante del ciclo del carbonio: la decomposizione enzimatica della struttura lignino-cellulosica, molto poco reattiva. La struttura chimica dei POP si avvicina a quella della lignina, cosa che potrebbe spiegare la capacità dei funghi di degradare/trasformare questi contaminanti.

IL PENTACLOROFENOLO

Il PCP è stato introdotto nel 1936 come conservante del legno e da allora è stato impiegato diffusamente come insetticida, fungicida, erbicida non selettivo da contatto e disinfettante generico; ciò ha portato ad un'estesa contaminazione di suoli e di sedimenti [28].

Il PCP, insieme a numerosi prodotti della sua trasformazione, è bioaccumulabile nell'uomo [29-31], negli organismi acquatici [32, 33] e in quelli terrestri [23, 34] e può influire negativamente sulla germinazione dei semi [35] ed impedire le reazioni di fotosintesi [36]. Il PCP antropico può venire trasportato nell'atmosfera su lunghe distanze e rappresenta perciò una sorgente indiretta di contaminazione per alimenti ed acqua potabile. La tossicità per l'uomo dei clorofenoli dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro [18, 36, 37]: ad esempio il PCP può provocare aberrazioni cromosomiche e comparsa di carcinomi [33]; livelli di 5-1 µg/kg/giorno inducono effetti rispettivamente acuti e cronici per la salute (Profilo tossicologico del PCP, EPA, 1987). La variazione della tossicità del PCP nel tempo è il risultato della formazione e della distruzione dei prodotti tossici di trasformazione

[38], ad esempio il 2,3,4,5-tetraclorofenolo e il 3,4,5-triclorofenolo sono più tossici per batteri e funghi rispetto al PCP [39].

Nell'Unione Europea il PCP viene usato come sostanza di riferimento per la valutazione della qualità dell'ambiente acquatico ed è anche incluso nella lista dei 12 pesticidi più pericolosi del Pesticide Action Network statunitense.

Il PCP è stato trovato nelle acque e nei sedimenti di fiumi europei (circa 60 µg/kg) ed è stato inserito nell'elenco delle sostanze prioritarie come "sostanza pericolosa"; dal 2004 è considerato dall'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) come una delle sostanze più pericolose. Dati scientifici suggeriscono che il PCP può causare disturbi endocrini [40, 41], rinforzando le preoccupazioni sulle conseguenze a lungo termine dell'esposizione da parte dell'uomo, degli animali e delle piante. Alcuni prodotti di degradazione del PCP sono oramai inclusi nella lista delle sostanze prioritarie, nel quadro della direttiva europea 76/464; per esempio è probabile che il 2,3,6-triclorofenolo sia cancerogeno per l'uomo ed in grado di provocare effetti irreversibili [42, 43].

A causa dei pericoli per la salute e per l'ambiente legati all'uso del PCP, in Europa sono state introdotte restrizioni di impiego e attualmente ne è consentito solamente l'uso professionale e industriale, ma in condizioni molto controllate (direttiva Marketing ed Impiego 76/769/EEC ed il suo 9° emendamento 91/173/EEC). La vendita e l'uso di PCP sono limitati ad utilizzatori certificati ed il suo uso agricolo è stato sospeso o ristretto, tra l'altro, in Canada, Danimarca, ex Repubblica Democratica Tedesca, Giappone. È importante notare che il PCP può anche essere rilasciato durante l'incenerimento dei rifiuti urbani [44] ed i trattamenti di clorurazione dell'acqua [18].

Sorprendentemente, la restrizione all'uso non ha portato alla completa eliminazione del PCP da suolo, acqua ed alimenti, anzi un'ampia serie di dati dimostra la dimensione mondiale di questo problema. Il PCP è stato rilevato praticamente nel 100% dei campioni di urina raccolti in modo casuale tra individui statunitensi/canadesi [45, 46]; i livelli trovati in aghi di pino erano ben correlati con quelli trasportati nell'atmosfera [47]; questi ultimi danno un contributo stimato nel 30-70% alla quantità di POP trovati nei paesi della Comunità Europea. Pratiche agricole inidonee possono portare alla contaminazione delle acque sotterranee: ad esempio in Cina si suppone che il PCP utilizzato in agricoltura sia la causa di contaminazione dei pesci nei vivai [48].

I POP trovati nell'ambiente artico derivano da sorgenti distanti e vengono trasportati da lontano attraverso l'atmosfera e l'oceano a partire dalle latitudini più basse [52]; ad esempio i clorofenoli, prodotti dalla degradazione microbica del PCP, appaiono in sedimenti datati 1940, poco dopo l'introduzione del PCP. È stato suggerito che i nuovi impieghi dei pesticidi clorurati ancora autorizzati (ed occasionalmente anche quello dei pesticidi proibiti) stiano tuttora contribuendo alla contaminazione dell'Artico.

Benché i livelli di contaminazione riscontrati in Europa nelle acque marine e dolci stiano diminuendo, a causa soprattutto della limitazione e/o proibizione d'uso delle normative nazionali, essi vengono tuttora rilevati. Il PCP e altri clorofenoli (prodotti di trasformazione) sono stati identificati, ad esempio, in fiumi portoghesi, nei quali si sono trovati livelli più alti tra aprile e agosto, periodo che coincide con l'uso di PCP nelle regioni agricole [49, 50]; essi sono stati anche rilevati in Italia nel fiume Po [51]. Il numero di siti di monitoraggio dei POP è insoddisfa-

cente soprattutto nell'Europa del sud e dell'est e manca tuttora una strategia di monitoraggio "multifunzionale" che colleghi tra loro siti urbani, rurali e globali.

IL CONSORZIO DEL PROGETTO NATO "SCIENZA PER LA PACE"

"Scopo del programma NATO è di contribuire alla sicurezza, alla stabilità ed alla solidarietà tra le nazioni, applicando la scienza alla soluzione di problemi. Grazie alla sua universalità, la scienza civile ha dato prova di essere un mezzo altamente efficace per stimolare il dialogo internazionale" (<http://www.nato.int/science/>)

Il consorzio unisce gruppi di ricerca di tre paesi NATO (Portogallo, Inghilterra, Italia) e di due nazioni del Dialogo mediterraneo (Tunisia e Marocco).



Fig. 2 - Scorcio della Sughereta Sperimentale di "Cusseddu - Miali - Parapinta", di proprietà della Stazione Sperimentale del Sughero e situata in comune di Tempio Pausania (SS), nel cui territorio verranno effettuate attività di ricerca inerenti il progetto.

Il gruppo portoghese dell'IBET (Istituto de Biologia Experimental e Tecnologica) ha realizzato numerosi studi sulle funzioni microbiche specifiche in diversi ecosistemi e possiede, tra l'altro, conoscenze multidisciplinari sul sughero, a partire da dati tassonomici e biochimici sul consorzio fungino che lo colonizza, fino a dati chimici e microbiologici riguardanti il "cork taint". Dal 2004 la dr. Cristina Silva Pereira, coordinatrice del progetto NATO, porta avanti in collaborazione con altri ricercatori un programma di studio nel campo della micologia applicata ed ambientale su argomenti reali e concreti.

Fin dall'inizio, un ruolo chiave nella definizione del progetto è stato svolto dal prof. Andrew Hursthouse, del Laboratorio di Geochimica dell'Università di Paisley (UK), esperto in geochimica ambientale, fondamentale applicata all'analisi del rischio di contaminazione dei suoli e dei sedimenti.

Discipline scientifiche complementari sono state coinvolte, per raggiungere lo scopo fissato dal progetto. Gli aspetti di carattere idrologico sono affrontati dal gruppo di ricerca tunisino del CERTE (Centre de Recherche et des Technologies des Eaux), coordinato dal prof. Abdennaceur Hassen, e dall'ing. Hamadi Kallali del Laboratorio per il Trattamento ed il Riciclaggio delle Acque Reflue. Il gruppo italiano dell'Università Cattolica del Sacro Cuore è coordinato dalla prof. Valeria Mazzoleni e dalla dr. M. Daria Fumi (Istituto di Enologia e Ingegneria agro-alimentare), che metteranno a frutto la loro esperienza sullo studio dei caratteri microbiologici, chimici e fisici del sughero per uso enologico, con riferimento alla ricerca di pesticidi nella matrice suberosa. Il gruppo marocchino, il quale analizzerà il ruolo dei batteri nel decadimento ambientale del PCP, è coordinato dal prof. Mohamed Blaghen, del Laboratorio di Microbiologia, Biotecnologie



Fig. 3 - Scorcio di una delle sugherete tunisine, in cui si svolgerà parte del progetto NATO.

e Ambiente dell'Università Hassan II, esperto nell'impiego di processi batteriologici per il trattamento di acque contaminate.

Nel periodo 2007-2009, il consorzio parteciperà ad attività scientifiche complementari: i ricercatori intraprenderanno dapprima una revisione di tutte le pratiche istituzionali ed attuali di gestione della foresta nella regione mediterranea, compresa una piattaforma iniziale per descrivere la situazione corrente delle politiche forestali in tutta la regione. La valutazione del rischio da PCP fornirà la base per il rafforzamento di una politica comune tra EU e paesi mediterranei ed avrà forti implicazioni per le pratiche agricole correnti e future destinate a preservare gli ecosistemi forestali. Il consorzio auspica di contribuire alla creazione di linee programmatiche comuni per la gestione agro-forestale.

Nota: Il progetto è parzialmente finanziato dalla NATO nel quadro dell'iniziativa "Scienza per la pace" (progetto ESP.MD.SFPF 981674).

La traduzione è stata effettuata dalla prof. Valeria Mazzoleni.

I riferimenti bibliografici sono disponibili su domanda all'Autore corrispondente.