

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FIRENZE

DIPARTIMENTO DI SANITA' PUBBLICA,
EPIDEMIOLOGIA E CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE

Corso di perfezionamento in:

"IGIENE AMBIENTALE"

**Contaminazione delle matrici ambientali:
prevenzione dei danni alla salute**

Calogero Claudio Pace

Infermiere Professionale

Dipendente Azienda Ospedaliera di Ragusa

RISCHI SANITARI ED AMBIENTALI DA ZINCO

ELABORATO FINALE

Firenze, 11 settembre 2003

Direttore del corso:
Prof. Eudes Lanciotti

ANNO ACCADEMICO 2002-2003

RIASSUNTO

Lo zinco (simbolo chimico Zn) è un metallo essenziale per la vita di ogni organismo vivente e per lo sviluppo della civiltà moderna.

L'uomo utilizza principalmente le caratteristiche di questo metallo per proteggere ferro ed acciaio dall'ossidazione. Questo utilizzo è di estrema importanza perchè permette un risparmio di risorse ed uno *sviluppo sostenibile* che favorisce indubbiamente l'ambiente a guadagno delle generazioni future.

Nell'organismo umano è essenziale per il corretto svolgimento di parecchie reazioni enzimatiche, per lo sviluppo, per la crescita e per le funzioni riproduttive.

Nell'ambiente è un elemento basilare per la sopravvivenza di ogni organismo presente e per l'esistenza di ogni ecosistema.

Carenze o eccessi sono tollerati in un range caratteristico per ogni organismo eucariota e procariota.

Tali variazioni sono possibili in ambiente naturale per diverse cause stagionali e geografiche e con l'omeostasi gli esseri viventi si sono adattati senza subirne danno.

Dal 1740, anno d'inizio delle attività estrattive ed industriali di Zinco, l'uomo ha immesso in ambiente quantità eccessive di tale sostanza, provocando problemi di tossicità ed ecotossicità. Con l'agricoltura intensiva e con l'uso di pesticidi, al contrario, ha provocato carenze in terreni ed in alimenti provocando danni ambientali e problemi di salute pubblica.

La presenza di altri elementi xenobiotici unitamente a particolari condizioni ambientali (piogge acide, uso di pesticidi, presenza di carbonio, temperatura, etc.) può interferire sulla biodisponibilità e sulla creazione di altre molecole tossiche di difficile risanamento.

È importante la valutazione del rischio ambientale e sarebbero necessari studi ancora più approfonditi e norme tecniche specifiche per l'analisi del rischio a livello nazionale.

La bioremediation e la phytoremediation potrebbero essere in grado di aiutare l'uomo a recuperare contaminazioni di siti inquinati che sono probabili in alcune zone altamente antropizzate. È certo che con lo sviluppo della genetica in futuro si troveranno altri rimedi per proteggere, prevenire o monitorare inquinamenti ambientali.

È stato scoperto da poco il gene della tolleranza ai metalli pesanti, *battezzato Hmt 1*, che stimola la produzione di una proteina che attira nei vacuoli delle piante elevate quantità di metalli e diverse società di fitorisanamento sono già al lavoro per trasformare le comuni piante in nuovi vegetali transgenici che, grazie all'inserimento del gene Hmt1, acquisiranno la capacità di assorbire le sostanze tossiche tra le quali lo zinco.

Rischio per la salute

Lo zinco è un metallo presente in tracce nell'ambiente naturale e si trova ovunque: in qualsiasi campione biologico; in molte rocce; in parecchi minerali.

In altre zone del mondo è maggiormente presente nelle matrici ambientali per processi naturali e per cause antropiche.

L'OMS ha misurato i range di concentrazioni in parecchi organismi e nei vari componenti delle matrici ambientali, sia in ambiente naturale sia in quello antropizzato, e solamente lo scorso anno (2002) l'IPCS ha pubblicato un importante responso tutto sullo zinco. Tali dati ci permettono di controllare le carenze o gli eccessi di zinco in ambiente e valutare il rischio di esposizione.

Con l'aiuto della tossicologia e della eco-tossicologia siamo in grado di biomonitorare l'ambiente, osservando la salute degli ecosistemi e la salute degli organismi viventi.

Rischio per la salute umana

Lo Zn ha un'azione antimicrobica, influenza il sistema immunitario ed ha capacità di legarsi ai metalli tossici e diminuirne l'assorbimento. Vi è rapporto con il rame, che diminuisce ulteriormente con un'eccessiva introduzione di zinco, ed altri metalli pesanti presenti nell'organismo.

Con l'omeostasi l'organismo regola la presenza di Zinco entro un certo range di variazione. Un deficit o un eccesso di apporto è pericoloso per la vita (fig. 1).

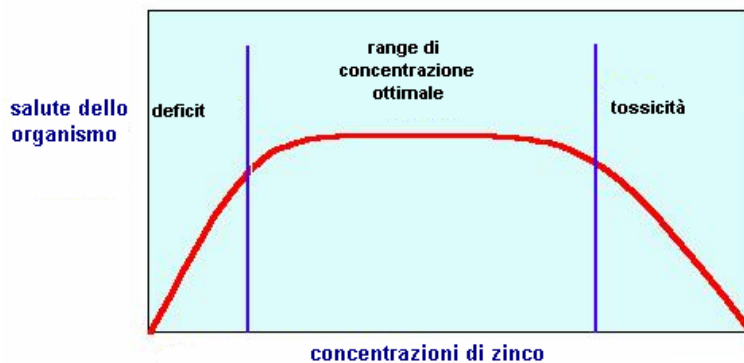
Lo zinco è introdotto nell'organismo con acqua ed alimenti ed il contenuto medio di zinco nell'organismo di un adulto è di circa 2 g.

La quantità giornaliera necessaria all'organismo umano (RDA) è di circa: 10 mg nel bambino; 15 mg/die nell'uomo adulto; 12 mg/die nelle donne; 5 mg/die per i neonati. Le donne in gravidanza hanno bisogno del 25-50% di zinco in più rispetto alle donne normali.

Nel siero dei neonati lo zinco deve essere entro i limiti di 70-150 microgrammi/dl.

L'apporto di zinco nel latte varia dai 660-1320 microgrammi/Kg, in prematuri di 800/1800 grammi di peso corporeo, ai 3000 microgrammi/Kg per i nati a termine (Hass C.-Agostino R. -Protocolli neonatali 95/96).

Fig. 1



Per cause naturali (incendi boschivi, fuligine vulcanica, etc.) o per cause antropiche può verificarsi un inquinamento delle matrici ambientali pericoloso per la salute umana ed animale.

Il particolato atmosferico (PTS) è un inquinante presente nella matrice aria, specialmente per attività umane (agricoltura, industrie, edilizia, impianti di riscaldamento e traffico veicolare), che può contenere metalli pesanti compreso lo Zinco.

La frazione di polvere considerata più pericolosa per l'uomo è quella in grado di superare la barriera delle vie aeree superiori, ovvero i PM10 e i PM2,5 (particelle di polvere con diametro tra i 10 e i 2,5 micron). I danni addebitabili a queste particelle inalate sono dovute al fatto che queste, raggiungendo gli alveoli polmonari, rilasciano sostanze tossiche e possono ostruire gli alveoli stessi provocando polmoniti interstiziali.

Questo inquinante reagisce chimicamente nell'atmosfera con altre sostanze chimiche e si deposita al suolo. Le piogge acide provvedono a creare composti nocivi che inquinano suolo ed acqua.

I lavoratori esposti ai fumi di ossido di zinco possono manifestare intossicazioni, "febbre da vapori di metallo" e processi irritativi cutanei e polmonari acuti o cronici. Tale rischio è relativo alla durata di esposizione, alla dose inalata, alle abitudini, allo stato fisico e alla presenza in ambiente di altri prodotti chimici (vedi pag.7- TLV e IBE). Particolari esami clinici permettono di analizzare capelli, saliva e urina per valutare la quantità di zinco presente nelle persone.

Esposizioni elevate si manifestano anche dal consumo di alimenti e di acqua potabile, superando livelli 10-15 volte il RDA (100 – 250 mg/die) per più giorni, infatti, può comparire anemia, spasmi allo stomaco, nausea e vomito.

Lo zinco non provoca il cancro (EPA) ad eccezione di particolari composti etichettati R 45, come i cromati di zinco, lo zinco potassio cromato, lo zinco Yellow, e R 49 come lo zinco berillio silicato

Il rischio per la salute provocato dalla carenza interessa il lato nutrizionale e specialmente la qualità dei prodotti ortofrutticoli e zootecnici. L'agricoltura intensiva moderna impoverisce i terreni di varie sostanze e di miriadi di microrganismi che agiscono a favore della biodisponibilità dei microelementi. Tale atteggiamento aggressivo verso l'agricoltura, unitamente agli antiparassitari che si accumulano nei terreni, contribuisce a provocare carenze di zinco (e di altri oligoelementi) nei prodotti che sono alimento degli esseri umani ed animali.

Tali difetti di biodisponibilità o di carenze, provocate dall'uomo, producono dei deficit di apporto dietetico di zinco causando nell'uomo: perdita di appetito; ridotta sensazione di gusto e olfatto; lente cicatrizzazioni.

Zinco nell'ambiente

"Lo zinco è un elemento essenziale nell'ambiente. Sono possibili sia la carenza che l'eccesso di questo metallo. Per questo motivo è importante che i criteri regolamentatori per lo zinco, posti per proteggere dalla tossicità, non vengano stabiliti ad un livello così basso da spingere i livelli di zinco nell'area della carenza." (conclusione della pubblicazione "ZINC" – IPCS WHO 2002)

Presenza di zinco per cause naturali

Lo zinco costituisce, in media, lo 0,004% della crosta terrestre ed occupa il 25° posto per abbondanza nella graduatoria degli elementi. In alcune zone della terra è più presente per motivi geografici e geofisici e perchè contenuto in alcune particolari rocce e minerali, particolarmente ricche di tracce di questo metallo, dalle quali l'uomo estrae il metallo puro.

Alluvioni, venti, tempeste, eruzioni vulcaniche ed incendi di foreste sono processi naturali che producono l'immissione nelle matrici ambientali di quantità minime di zinco-traccia, in quantità variabile, ed il trasporto in tutte le zone della terra. Di conseguenza, le stagioni o particolari fenomeni geologici, geofisici e meteorologici permettono allo zinco di essere più presente nell'ambiente in alcuni periodi rispetto ad altri. La differenza di distribuzione temporale ha indotto gli organismi procarioti ed eucarioti ad adattarsi nei secoli a queste oscillazioni naturali per mezzo dell'omeostasi. In natura la biodisponibilità dello zinco è sempre allo stato ottimale perchè gli organismi si sono adattati alle concentrazioni biodisponibili del loro ambiente naturale. Nella figura 1 sono evidenziate le varie concentrazioni nelle matrici: aria –suolo – sottosuolo.

Fig.2

Aria (rurale)	0,01 - 0,2 mg/kg
Suolo (media)	10 - 300 mg/kg
Rocce ignee	5 - 240 mg/kg
Scisti e argille	18 - 180 mg/kg
Arenarie	2 - 41 mg/kg
Scisti nere	34 - 1500 mg/kg
Giacimenti minerali di zinco	5 -15%

Nella figura 3 sono evidenziate le concentrazioni nelle acque.

Fig. 3

Oceano aperto	0,001 - 0,06 µg/l
Mari costieri	0,5 - 1 µg/l
Fiumi di pianura	5 - 40 µg/l
Fiumi di montagna	< 10 µg/l
Grandi laghi	0,09 - 0,3 µg/l
Ruscelli vicini ai giacimenti minerali	> 200 µg/l

Presenza per cause antropiche

L'uomo, invece, immettendo nell'ambiente naturale lo zinco (come metallo e come composto), durante i processi di estrazione – lavorazione - uso e riciclo, incide sulla concentrazione naturale, con oscillazioni estreme che possono provocare danno per carenza o per eccesso. Infatti, se la concentrazione di zinco in un dato habitat aumenta o diminuisce, per causa di input antropogenici – sopra o sotto dei livelli limite, l'equilibrio può essere messo in crisi e, disturbato da vari fattori, può provocare crisi a danno della diversità di specie e della funzione dell'ecosistema. Il disturbo dell'equilibrio è provocato sia da processi fisici misurabili, (contenuto di carbonio organico, temperatura ambientale, pH, durezza delle acque, etc.) che dall'interazione dello Zn con altri inquinanti xenobiotici. Tale disturbo è quello che agisce sulla biodisponibilità e che deve essere controllato per la valutazione dell'inquinamento da Zn e regolato affinché eccessi o carenze di zinco non producano danni ambientali e di salute pubblica. Una gamma ottimale è presente per ogni organismo vivente. Una sofferenza di specie più sensibili ad escursioni elevate di zinco è un indice di inquinamento ambientale o di eccessiva carenza. Queste sofferenze sono dimostrazione di incuranza o di inadeguatezza di misure di prevenzione dei danni all'ambiente da parte di preposti locali.

L'indicatore dell'inquinamento prodotto dall'intensivo impatto delle industrie, antecedenti gli anni '70, sono i lontani ghiacciai della Groenlandia dove i vari metalli pesanti, contenuti nel particolato atmosferico, sono andati depositandosi. Questi ghiacciai sono oggi termometro globale dell'inquinamento ambientale del Nord America e dell'Europa e la dimostrazione l'uomo deve governare il progresso, e non viceversa, rispettando l'ambiente.

Il “termometro” locale potrebbe essere il Bioaccumulatore: un organismo in grado di assorbire e accumulare al suo interno elevate concentrazioni di specifici inquinanti, senza subirne danni, per periodi di tempo più o meno lunghi. Alcuni licheni, ad esempio, sono in grado sia di assorbire e accumulare al loro interno sostanze inquinanti persistenti (quali i metalli pesanti) sia di essere utilizzati nel monitoraggio dell'inquinamento stesso.

Con la bioremediation (recupero mediato da agenti biologici) e la phytoremediation (recupero mediato da organismi vegetali) potremmo prevenire o riparare possibili inquinamenti di metallo zinco in ambiente.

Come l'uomo inquina l'ambiente con zinco

Le fasi di estrazione, produzione, uso e riciclo dello zinco devono essere analizzate attentamente perché da ognuna di queste si ha un rilascio in ambiente con conseguenti danni.

L'estrazione e la produzione industriale di zinco metallico ebbe inizio in Europa da poco tempo, intorno al 1740. Lo zinco, così, è divenuto il quarto metallo maggiormente utilizzato dopo ferro, alluminio e rame. Da questo periodo si può iniziare ad avere i primi dati utilizzabili per analisi epidemiologiche.

Nel 1994 la produzione di questo metallo del mondo era di 7089000 tonnellate ed il suo consumo ammontava a 6895000 tonnellate (Fig.4).

Fig . 4 Total zinc production and consumption in 1994 (thousand tonnes)^a

Geographical area	Mine production	Zinc production	Zinc consumption
Europe	1012	2510	2350
Canada	1008	693	148
Australia	971	323	161
China	755	975	577
Peru	682	158	69
USA	597	356	1191
Mexico	369	212	108
Other countries	1271	1862	2291
World total	6665	7089	6895

^a From: ILZSG (1995). Total figures for 1995 were: mine production, 6939×10^3 tonnes; zinc production, 724×10^3 tonnes; and zinc consumption, 7354×10^3 tonnes (ILZSG, 1996).

Le fonti principali di inquinamento ambientale da zinco provengono: dai cicli di estrazione e produzione; dalla produzione del ferro e dell'acciaio; dalla combustione del carbone, dall'eliminazione come rifiuto e dagli inceneritori; dalla diffusione di fertilizzanti ed antiparassitari.

I principali minerali dai quali è estratto lo zinco sono: la *blenda* o solfuro di zinco ZnS ; la *smithsonite* o carbonato di zinco $ZnCO_3$; la *calamina* o silicato di zinco $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$.

Le più importanti miniere si trovano negli Stati Uniti d'America, in Perù, nella Slesia ed in Australia. Di minore importanza sono invece quelle del Messico, Francia, Belgio, Giappone, Inghilterra, Svezia, Cina e Spagna. In Sardegna e Lombardia erano i giacimenti italiani adesso in esaurimento.

Nella produzione industriale il solfuro e il carbonato vengono prima concentrati per sedimentazione selettiva o per flottazione e poi arrostiti in aria per preparare l'ossido di zinco.

Il processo di concentrazione consiste nella separazione del minerale, dove lo zinco può essere presente intorno al 2%, dal rifiuto roccioso. La riduzione dello zinco è ottenuta mediante due metodi: pirometallurgico (attraverso distillazione in fornace) o idrometallurgico (elettro-estrazione).

Le fasi delicate per l'ambiente e per la salute umana risultano essere: quella dell'arrostitimento, che permettere l'evaporazione dell'ossido di zinco; quella del trasporto fuori dalla camera di reazione attraverso il flusso del gas prodotto; l'immissione nell'area di baghouse dove la zinco è catturato nella polvere di baghouse (molto tossica).

In questa prima fase si iniziano a contaminare le matrici ambientali con le polveri e fumi, immessi in atmosfera come particolato, e con fanghi di lavorazione scaricati nei fiumi.

I lavoratori e le popolazioni residenti nel luogo sono i primi ad essere esposti al rischio di inquinanti che possono sprigionarsi anche con "incidenti rilevanti" nell'industria di estrazione. Una serie di norme per la protezione ambientale, delle popolazione esposte e dei lavoratori permette di controllare le emissioni entro certi limiti : TLV – IBE – norme tecniche, etc..

I TLV (threshold limit values) sono adottati per la valutazione del rischio negli ambienti di lavoro e indicano le concentrazioni atmosferiche alle quali la maggior parte dei lavoratori può essere esposta per lunghi periodi a sostanze (elencate dalla ACGIH) senza subire effetti negativi. I TLV sono divisi in tre categorie: TLV-TWA, per concentrazione media ponderata di esposizione (per 8 ore e per 40 ore settimanali); TLV-STEL, limite per breve tempo di esposizione; TLV-C-, è un limite che non deve essere mai superato neanche per breve tempo. L'IBE (indici biologici di esposizione) indicano i livelli di guardia di risposta biologica alle sostanze o dei loro prodotti metabolici presenti nei tessuti, nei liquidi biologici o nell'aria espirata dei lavoratori esposti.

L'obbligo di predisporre piani di emergenza, interni – esterni e territoriali, per “incidenti rilevanti” permette di salvaguardare ambiente salute e territorio da contaminazioni eccessive ed improvvise.

La sorveglianza epidemiologica ed il costante monitoraggio delle matrici ambientali, in questi luoghi, sono di estrema importanza, feedback che ci permette di effettuare controlli e regolazioni sul rilascio di inquinanti xenobiotici.

Lo zinco è utilizzato principalmente per il rivestimento del ferro e dell'acciaio (zincatura) e per l'utilizzo quale componente di varie leghe e di vari composti organici ed inorganici.

I residui inorganici sono utilizzati: per l'industria automobilistica; per la costruzione di accumulatori elettrici a secco; per fabbricazione della gomma e dei pneumatici; per attrezzature medicali; per l'industria farmaceutica.

I residui organici sono utilizzati come fungicidi, lubrificanti, vernici e coloranti, cosmetici etc..

I composti usati più largamente sono l'ossido, il solfuro e il cloruro. L'ossido viene impiegato per rinforzare i copertoni di gomma, come pigmento bianco per tinture, come smalto per ceramiche e per cosmetici, unguenti e lozioni. Il solfuro è impiegato nelle lampade a fluorescenza, nei tubi a raggi catodici e come pigmento bianco. Il cloruro è utile come fondente per saldature, elettrolita nelle pile a secco e conservante del legno.

L'utilizzo di zinco come metallo o in composti desta interesse sanitario ed ambientale in alcuni momenti critici: l'utilizzo di pesticidi e fertilizzanti, che intaccano gli alimenti e il suolo (dove si ha un bioaccumulo di difficile risoluzione); l'accatastamento di rifiuti nelle discariche; l'utilizzo di inceneritori.

Nei rifiuti è presente cloruro di zn, ossido di zn, solfato e solfuro di zn.

Lo zinco è un elemento metallico naturale che può essere riciclato sempre senza perdere mai le proprietà chimiche e fisiche.

L'industria secondaria dello zinco tratta i rottami metallici per il recupero dello zinco nella forma di lastre, di ossido o di polvere. La separazione dagli altri metalli presenti avviene prevalentemente con fusione selettiva, portando il forno a circa 419,4°C. Nel caso dell'acciaio rivestito con zinco galvanico si preleva la polvere della fornace per la realizzazione dell'acciaio.

Negli ultimi anni circa il 30% della fornitura mondiale proviene dal riciclo dello zinco.

Oltre 2 milioni di tonnellate di questo metallo si recuperano da prodotti in disuso, come automobili, vecchi elettrodomestici, componenti elettrici, ottone, leghe di acciaio zincato, etc..

L'industria dell'ottone recupera ogni anno circa 600.000 tonnellate di zinco.

La trasformazione dello zinco secondario produce emissioni di inquinanti nelle matrici ambientali. L'emissione nell'aria consiste di particolato, di fumi di zinco, di altri metalli volatili, fumi di fusione e prodotti generati dell'incompleta combustione di altri componenti organici ed inorganici (grasso, gomma, plastica dei rottami, etc.). Nelle fornaci a bassa

temperatura le emissioni di fumo sono trascurabili, mentre sono rilevanti le emissioni per l'incompleta combustione dei materiali carbonacei contenuti nei rottami. Questi inquinanti sono controllati da post bruciatori e le emissioni di particolato sono controllate da filtri in tessuto e da elettrofiltri ionizzatori. Nelle fasi finali del processo di recupero (distillazione ed ossidazione) c'è il recupero dell'ossido di zinco dalle polveri esauste, dalle quali l'ossido di zinco è recuperato da filtri in tessuto con un'efficacia dal 9% al 99%. È facile prevedere che un guasto all'elettrofiltro possa immettere nell'aria ossido di zinco. Nella figura seguente mostra la schematizzazione del riciclo dello zinco.

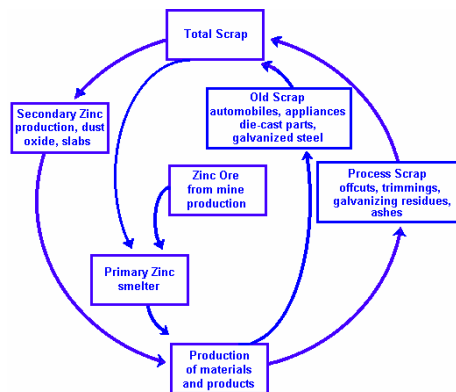


Fig. 5 riciclo dello zinco

Analisi del rischio per l'ambiente

Per l'Agenzia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US EPA, 1992) e del Canada (Environment Canada, 1993), l'analisi del rischio ambientale è basata sui tre concetti principali: *sorgente di contaminazione* (ad es. sedimenti superficiali fortemente arricchiti di zinco considerati contaminanti) – *percorso di esposizione* (ad es. trasporto in soluzione nelle acque sotterranee, esposizione tramite ingestione e/o contatto cutaneo, esposizione dei vegetali tramite assorbimento radicale, etc.) – *potenziale bersaglio* (uomo, animali, organismi vegetali ed invertebrati o organismi acquatici).

Il rischio ambientale esiste solamente quando tutte e tre le componenti sono presenti contemporaneamente, mentre l'assenza di anche una sola di queste componenti lo elimina completamente.

Per l'analisi del rischio è importante determinare le concentrazioni massime ammissibili di zinco per i vari possibili bersagli selezionati, utilizzabili successivamente anche in simulazioni. Altri importanti parametri sono necessari, come quelli relativi alla *velocità di trasporto in soluzione* (V_{inq}): il coefficiente di ripartizione tra solido e liquido (K_d); il limite di solubilità (S), il fattore di ritardo (R_f). Tali parametri sono fortemente influenzati da alcune caratteristiche chimico-fisiche del terreno e dell'acqua sotterranea, come il pH che risulta quello più significativo.

Conclusioni

Negli ultimi 20 anni c'è stata una netta riduzione del tasso di zinco nelle matrici ambientali perché l'uomo ha iniziato a rispettare l'ambiente dove vive.

Adesso l'uomo dovrà imparare a rispettare il suo simile oppure a difendersi da esso.

Sarebbe interessante, infatti, effettuare delle ricerche sui danni ambientali ed alla salute pubblica dovuti all'11 settembre di due anni fa a New York, oppure sui danni alle popolazioni coinvolte da conflitti bellici ed esposte a polveri, fumi di bombe e a prodotti di combustione.

Bibliografia

- F. Van Assche and M. Martin - *Zinc in the environment* – Zinc World Publications
- Boutron C F, Houg S. and Candelone JP. 1995. - *History of the large scale atmospheric pollution* of the Northern hemisphere for heavy metals as documented in Greenland snow-.
- In “Heavy Metals in the Environment”, RD Wilken, U Förstner and A Knöckel (editors). CEP Consultants Edinburgh Publ. Vol. 1, p. 28-33.
- International Programme on Chemical Safety – *ZINC* -. (IPCS/WHO 2002).
- Van Assche F, van Tilborg W. and Waeterschoot H. 1996. “*Environmental Risk Assessment for Essential Elements - Case Study Zinc*”, in “Report of the International Workshop on Risk Assessment of Metals and their Inorganic Compounds”. ICME, Ottawa, Publ. P. 171-180.
- Haass C., Agostino R. – *Protocolli natali 95/96* – Aggiornamenti in neonatologia

Siti internet

- http://www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_221.html
- <http://www.iza.com/>
- <http://www.zincworld.org>
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>
- <http://www.cdc.gov/niosh/81-123.html>
- <http://www.usamriid.army.mil/>
- <http://www.iss.it>
- <http://www.arpat.toscana>
- <http://www.ministerosalute.it>
- <http://www.enea.it>