

Gli inquinanti organici persistenti

- **Gli Inquinanti organici persistenti (Persistent Organic Pollutants POPs)** sono sostanze che:
 - (i) sono tossiche;
 - (ii) sono persistenti;
 - (iii) bioaccumulano;
 - (iv) possono subire un trasporto ed una deposizione atmosferica a lungo raggio
 - (v) possono causare effetti avversi sulla salute degli uomini o dell'ambiente vicino o lontano dal loro punto di origine.

La “sporca dozzina”: i POP più tossici e persistenti (aboliti o in via di eliminazione)

DDT	Esaclorobenzene	
Aldrin	Mirex	
Dieldrin	Toxafene	
Endrin	PCB	Non pesticidi
Clordano	Diossine	
Eptacloro	Furani	

I pesticidi

- Sono sostanze in grado di uccidere organismi indesiderati (o di controllarli)
- Bloccano un processo metabolico essenziale per gli organismi
- Ogni anno si spargono in America Settentrionale un milione di tonnellate di pesticidi!
- L'85% dei pesticidi immessi nell'ambiente su scala mondiale è legato al loro impiego in agricoltura

A seconda della coltura, occorre impiegare diversi prodotti, per garantire una produttività, una facilità di produzione, una buona conservazione. Ad esempio:

-negli U.S.A. il maggior uso di insetticidi si verifica nella produzione del cotone

-gli erbicidi vengono usati in gran parte per favorire la crescita di frumento e soia

Diverse nazioni hanno un diverso impiego di pesticidi (in funzione del tipo di produzione prevalente o delle condizioni climatiche)

Tipo di pesticida	Organismo bersaglio
Acaricida	Acari
Alghicida	Alghe
Avicida	Uccelli
Battericida	Batteri
Disinfettante	Microrganismi
Erbicida	Piante
Fungicida	Funghi
Insetticida	Insetti
Larvicida	Larve di insetti
Molluschicida	Lumache, lumaconi
Nematodicida	Nematodi
Piscicida	Pesci
Rodenticida	Roditori
Termiticida	Termiti

Insetticidi tradizionali

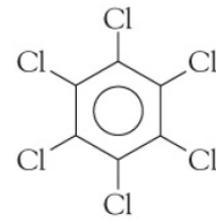
- Vari tipi di pesticidi sono stati impiegati dalle popolazioni nel corso dei secoli
- Il motivo principale dell'impiego degli insetticidi è stato nel tempo il controllo delle malattie trasmesse dagli insetti (che hanno ucciso più persone che le guerre).
- Malaria, febbre gialla, malattia del sonno, peste bubbonica, *West Nile virus*, sono alcune delle malattie trasmesse dagli insetti all'uomo.
- Altro motivo importante di impiego è la salvaguardia dei raccolti dall'infestazione (da 1/3 a 1/2 dei raccolti mondiali vengono distrutti da insetti nocivi o erbe infestanti durante la crescita, la raccolta, la conservazione!)
- Le persone comuni cercano di eliminare gli insetti per il fastidio che procurano
- In periodi storici, vi è memoria dell'impiego di insetticidi inorganici (zolfo, sali di arsenico, mercurio). Spesso questi si sono dimostrati molto tossici e persistenti

I pesticidi organici sono stati introdotti dopo la seconda guerra mondiale, come alternative più efficaci di quelli inorganici o organometallici. Essendo attivi a più basse dosi, producevano minori effetti tossici. Si supponeva anche che fossero biodegradabili.

La maggior parte degli insetticidi, specie quelli di produzione più precoce furono composti **organoclorurati**:

- Sono stabili rispetto alla degradazione ambientale
- Sono poco solubili in acqua
- Sono altamente solubili nella materia grassa dei viventi
- Sono molto tossici per gli insetti e poco per l'uomo

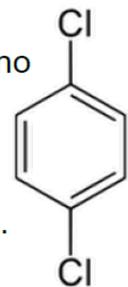
Esaclorobenzene (HCB)



hexachlorobenzene (HCB)

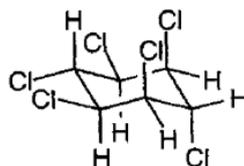
- Stabile
- Di facile preparazione (da cloro e benzene)
- Efficace fungicida per i cereali
- È molto persistente e ancora oggi viene emesso come sottoprodotto dell'industria chimica e dai processi di combustione
- Causa il cancro al fegato nelle cavie e forse nell'uomo
- Il 99% degli americani ha un livello misurabile di HCB nel tessuto adiposo
- Oggi (poiché bandito dall'uso) l'esposizione quotidiana non determina condizioni di rischio
- È uno dei POP della "sporca dozzina"

L'**1,4-diclorobenzene** è un fumigante insetticida (insetticida aerogeno). È un insetticida domestico simile per impiego alla naftalina. È un solido cristallino con una tensione di vapore apprezzabile. È efficace nell'area immediatamente prossima alla sua dislocazione. Si è dimostrato cancerogeno per gli animali e sembra responsabile del più alto rischio di cancro tra le sostanze organiche volatili (COV o VOC) per ambienti chiusi.



Cicloesano esaclorurato

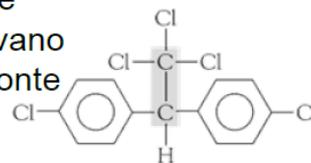
- Durante la seconda guerra mondiale si scoprì che l'1,2,3,4,5,6-esaclorocicloesano era un insetticida attivo per una grande varietà di insetti. Esistono 8 isomeri per questa formula, che differiscono per l'orientamento dei sostituenti.
- Una miscela commerciale è stata impiegata anche dopo la guerra per il controllo delle zanzare e in agricoltura. Si è dimostrato tossico e prono al bioaccumulo ed è stato quindi abolito.
- Uno degli otto isomeri, detto *Lindano*, è ancora disponibile in commercio. È impiegato nel trattamento della pediculosi e della scabbia dei bambini e in agricoltura per trattare i semi e le pianticelle arboree.



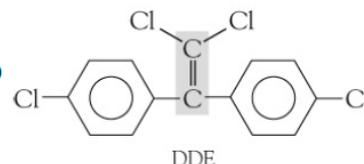
lindane

DDT

- Il p-diclorodifeniltricloroetano (DDT) è il più famoso degli insetticidi. Acclamato come il composto che ha salvato milioni di persone perché impiegato ed efficace contro le zanzare che trasmettevano la malaria e la febbre gialla ed i pidocchi del corpo, possibile fonte di trasmissione del tifo esantematico.



- L'80% della produzione di DDT è stata impiegata però per l'agricoltura. Come conseguenza di questo uso smodato, si è verificato un innalzamento della concentrazione ambientale di questo prodotto, con conseguenze di accumulo negli organismi. È stato considerato responsabile della diminuzione della popolazione di alcune specie aviarie (inclusa l'aquila testa bianca).

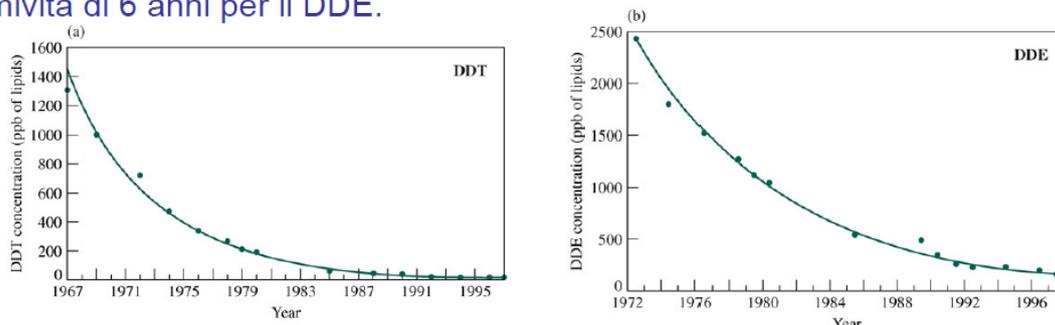


- È un etano sostituito. Molte specie animali lo metabolizzano mediante eliminazione di HCl per dare il DDE, più tossico.
- Il DDE si produce anche nell'ambiente.
- Il DDE causa la produzione di uova dal guscio più sottile in alcune specie aviarie, che comporta la rottura delle uova durante la cova.
- Il DDE è poco biodegradabile e si accumula nei tessuti adiposi.
- Il DDE non è efficace come insetticida.

- La sua persistenza lo ha reso l'insetticida ideale: basta una irrorazione per conferire protezione dagli insetti per settimane o anni.
- La sua persistenza è dovuta alla bassa tensione di vapore (lenta evaporazione) e alla sua bassa reattività alla luce, alle sostanze chimiche, ai microrganismi ambientali ed alla bassa solubilità in acqua.
- E' molto solubile nei solventi organici e nei grassi (è stato trovato nelle specie aviarie e in quelle ittiche delle profondità oceaniche, e nei deserti).
- Gran parte del DDT accumulato nei tessuti adiposi è in realtà il metabolita DDE.
- L'impiego del DDT è ora vietato nei paesi industrializzati, mentre è consentito, limitatamente al controllo delle malattie (la malaria), nei paesi in via di sviluppo.
- L'efficacia del DDT si è molto ridotta nel tempo a causa della presenza di specie di insetti in grado di metabolizzarlo a DDE (non insetticida).

Trasporto e persistenza del DDT

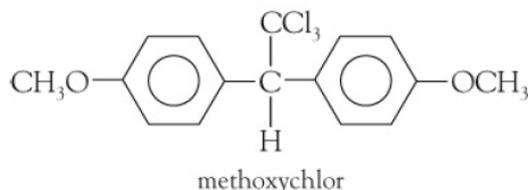
- Talvolta alternative al DDT sono meno persistenti e vanno impiegate in maggiore quantità, alla fine possono anche essere più tossiche e sono di impiego più costoso.
- Di conseguenza, DDT viene ancora impiegato per il controllo della malattie e questo determina la possibilità che sia ancora accumulato e trasportato anche a grande distanza.
- Grazie alle restrizioni implementate, i livelli di DDT nella biosfera stanno scemando (cresce il numero delle aquile testa bianca e dei falchi pellegrini artici). I livelli di DDE si stanno riducendo più lentamente di quelli di DDT.
- Studi su donne svedesi hanno mostrato un tempo di emivita di 4 anni per la riduzione del livello di DDT presente nel latte materno, mentre un tempo di emivita di 6 anni per il DDE.



- Ad alti livelli di DDT sono stati associati rischi aumentati (5X) di parti prematuri. Oggi questo rischio dovrebbe essere rientrato.

Analoghi del DDT

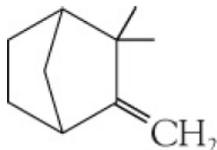
- Altre molecole di forma analoga al DDT hanno analoghe proprietà. Sembra si incastrino nei canali ionici dei nervi, mantenendoli aperti e producendo una serie continua di impulsi nervosi, fino alle convulsioni e la morte dell'insetto. Negli organismi superiori questo processo non ha luogo.
- Il p-diclorodifenildicloroetano (DDD) differisce dal DDT solo per un atomo di cloro nel gruppo $-CCl_3$. Ha proprietà simili al DDT. Anche questo composto è stato commercializzato e poi ritirato dal mercato perché comporta bioaccumulazione.
- Il metossicloro è un composto dalla struttura analoga al DDT, ma maggiormente biodegradabile.



- I gruppi $-OCH_3$ del metossicloro hanno dimensioni simili al $-Cl$, ma reagiscono più rapidamente, generando prodotti idrosolubili (degradabili ed eliminabili). Viene impiegato per il controllo di mosche e zanzare anche nell'ambiente domestico.

Toxafene

- Il toxafene ha sostituito il DDT negli anni '70.
- È una miscela di numerose sostanze affini ottenute dalla clorurazione parziale del *camfene*, un idrocarburo prodotto da sostanze estratte dalla pianta di pino.

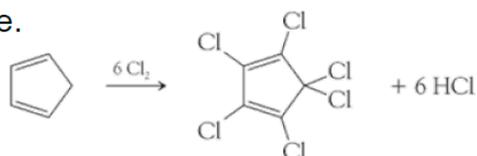


camphene

- È stato molto impiegato nella produzione di cotone e soia, fino a quando è stato bandito (fine anni '80).
- È particolarmente tossico per i pesci. Veniva quindi impiegato per liberare i laghi dai pesci indesiderati, ma poi questi laghi erano inospitali per i pesci per anni a causa della persistenza del toxafene nell'ambiente.
- Si bioaccumula nei tessuti adiposi causando il cancro nelle cavie. È nella lista dei POP ed è impiegato in modo molto limitato in paesi in via di sviluppo (e da questi si diffonde attraverso l'aria)

Insetticidi ciclopentadieni clorurati

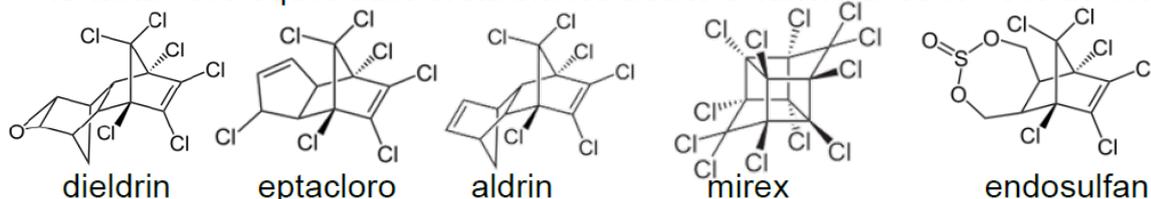
- Il ciclopentadiene è un sottoprodotto della raffinazione del petrolio
- Quando completamente clorurato può essere legato a numerose sostanze organiche per fare composti di proprietà varie: si derivano insetticidi dotati di persistenza ambientale.



ciclopentadiene

perchlorociclopentadiene

- Gran parte degli insetticidi derivati dal ciclopentadiene sono classificati come POP e messi al bando. Sono stati impiegati per il controllo degli insetti del suolo (formiche, scarafaggi, termiti, cavallette, locuste).
- Si accumulano nei tessuti adiposi e sono sospettati (almeno il dieldrin) di causare mortalità nelle aquile dalla testa bianca adulte e cancro al seno nelle donne.



dieldrin

eptacloro

aldrin

mirex

endosulfan

- L'endosulfan, meno persistente e tossico, è ancora impiegato come insetticida domestico ed in agricoltura.
- Il mirex è stato impiegato come insetticida (formiche rosse) e come ignifugo. Bandito perché persistente.

Insetticidi organofosforici (ad ampio spettro)

- Sono impiegati soprattutto in agricoltura, oltre che a livello domestico.
- Hanno breve persistenza: si degradano nel giro di poche settimane (non si accumulano nella catena alimentare).
- Hanno tossicità acuta per uomo e mammiferi molto maggiore degli insetticidi organoclorurati e possono comportare danni per chi li usa o ne viene a contatto.
- Assorbimento per ingestione, inalazione o contatto cutaneo (spesso ingestione prevale, specie per i bambini). Studi non conclusivi correlano l'impiego di organofosforici in ambienti chiusi con leucemie e tumori al cervello nei bambini.
- Dato il loro ampio uso, però, tutti gli individui sono costantemente esposti (possibili danni da esposizione cronica).
- Sono tossici per gli insetti perché inibiscono gli enzimi del sistema nervoso (legandovisi *irreversibilmente*). Impediscono la degradazione dell'acetilcolina (catalizzata dall'acetilcolinesterasi), un importante neurotrasmettitore: la soppressione della trasmissione del segnale porta alla morte.

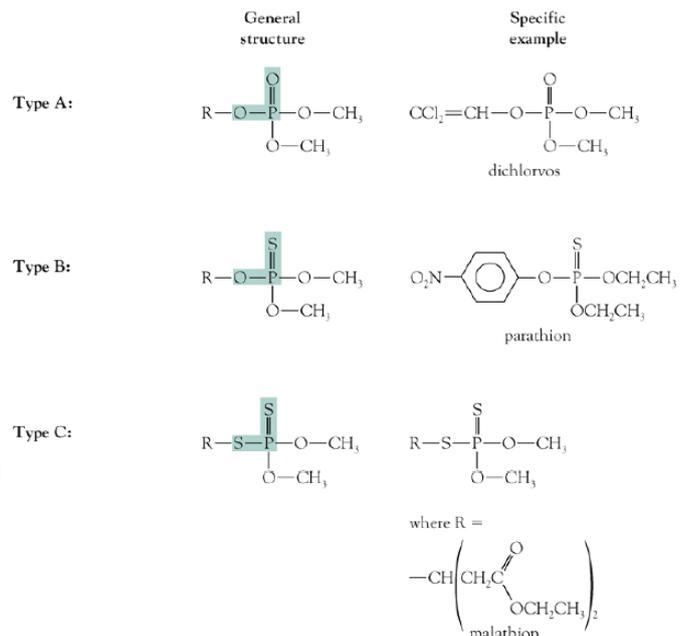
La struttura chimica degli insetticidi organofosforici

- Un atomo di fosforo pentavalente ha legato
 - Un atomo di ossigeno o di zolfo attraverso un doppio legame
 - Due gruppi metossi o etossi
 - Un radicale R più lungo e complesso legato con un legame singolo mediante un ossigeno o uno zolfo: questo permette di differenziare tra loro i composti.

3 classi principali di sostanze, che si differenziano per il numero di atomi di S legati al P.

Quelle che contengono un legame P=S vengono convertite in P=O dentro l'insetto divenendo più tossiche. La forma P=S penetra più velocemente dentro l'organismo ed è più stabile del P=O corrispondente.

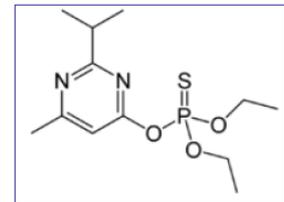
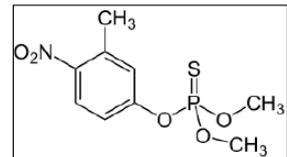
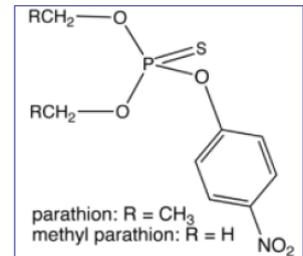
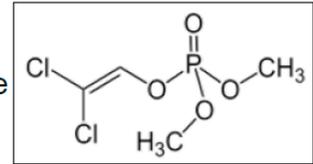
Anche l'ossigeno dell'aria converte le forme P=S in P=O. L'acqua si aggiunge ai composti idrolizzandoli ad acido fosforico e alcoli.



Alcuni insetticidi organofosfati

- **Diclorvos.** Non contiene lo zolfo. Insetticida volatile usato come fumigante (strisce moschicide, collari antipulci). Tossico per i mammiferi ($LOD_{50}=25$ mg/kg nei ratti)
- **Parathion.** Uno zolfo legato con legame doppio al fosforo. È estremamente tossico ($LOD_{50}=3$ mg/kg). Responsabile di numerose morti tra gli agricoltori che lo impiegavano. Non specifico: può uccidere anche gli uccelli e le api. È bandito nei paesi occidentali ma ancora impiegato nei paesi in via di sviluppo.
- **Fenitrothion.** Simile al parathion, ma meno tossico per i mammiferi ($LOD_{50}=250$ mg/kg).
- **Diazinone.** Ha la struttura $P=S$. Impiegato contro formiche e scarafaggi nelle abitazioni nei giardini e nei prati (per i bruchi). Relativamente sicuro ($LOD_{50}=300$ mg/kg) ma tossico per le specie aviarie. In via di eliminazione perché forse correlato a danni neuronali nelle persone che ne sono state intossicate (bambini).

Studi hanno dimostrato correlazione tra le leucemie dei bambini e una esposizione fetale ad insetticidi organofosforici per interni. Sono stati aboliti per uso in ambienti chiusi.

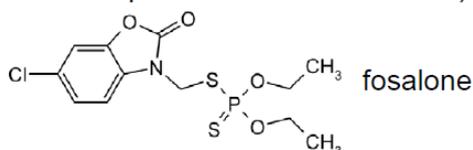
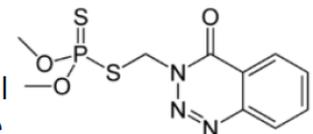
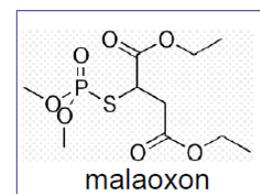
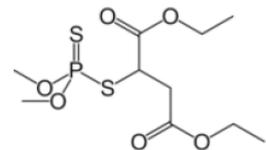


Alcuni insetticidi organofosfati con 2 atomi di S

- **Malathion.** Ha due atomi di zolfo che vengono sostituiti se esposto all'ossigeno (diventa malaoxon). Non è molto tossico ($LOD_{50}=885$ mg/kg) ma è letale per molti insetti. Se conservato impropriamente può essere convertito in un isomero 100 volte più tossico. È considerato responsabile di alcune morti tra i suoi utilizzatori e di malesseri in migliaia di persone esposte durante un trattamento per l'eradicamento della malaria in Pakistan nel 1976.

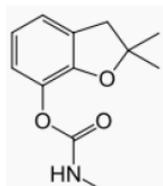
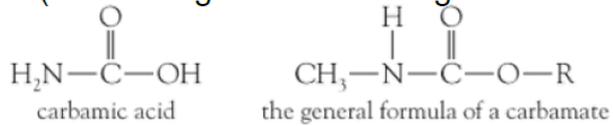
Spesso è impiegato nelle coltivazioni di frutta contro la mosca da frutto mediterranea o la zanzara per limitare l'espansione di malattie di cui è vettore (malaria, West Nile virus, encefalite di St. Louis).

- **Azinfos-metil** ($LOD_{50}=5$ mg/kg) è un insetticida largamente usato su frutta e vegetali il cui uso viene ora limitato a causa del rischio di intossicazione acuta dei bambini. Insieme al **fosalone** ed al fungicida *difenilammia* viene ritrovato nelle mele (sia negli strati superficiali che all'interno).

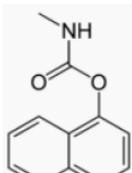


Insetticidi carbammati

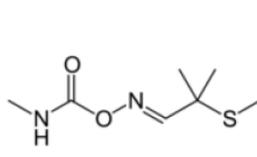
- Agiscono in modo simile agli organofosforici, legandosi *reversibilmente*, mediante un carbonio, all'enzima che catalizza l'idrolisi dell'acetilcolina (acetilcolinesterasi).
- Sono derivati dell'acido carbammico (un metile generalmente legato all'azoto ed un R più complesso all'ossigeno).
- Si idrolizzano in acqua
- Sono poco persistenti
- Hanno bassa tossicità per contatto per cui sono indicati per applicazioni cutanee.
- Esempi di carbammati: **carbofuran** (LOD₅₀=8 mg/kg, insetticida sistemico che la pianta assorbe e distribuisce – mais, patate, soia), **carbaryl** (insetticida per prati e giardini, tossico per le api, LOD₅₀=307 mg/kg), **aldicarb** (molto tossico per l'uomo, usato per le patate, contro i nematodi, LOD₅₀=0.9 mg/kg; molto solubile, potrebbe finire nell'acqua), **fenobucarb** (usato per riso e cotone, LOD₅₀=340 mg/kg) .



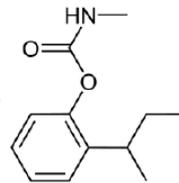
carbofuran



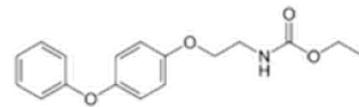
carbaryl



aldicarb



fenobucarb

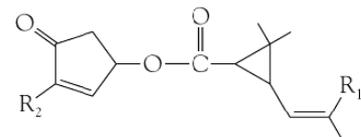


Fenossicarb (agisce come analogo ormonale impedendo lo sviluppo degli insetti. Tossico per i pesci)

- **Dati dell'OMS indicano che milioni di persone/anno sono intossicate dai pesticidi, e 10000-40000 morti/anno per avvelenamento, soprattutto (99%) nei paesi in via di sviluppo.**

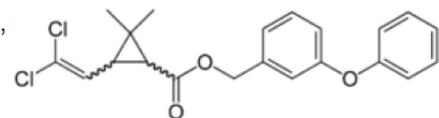
Pesticidi da fonti naturali

- Molte piante sintetizzano composti in grado di proteggerle dai parassiti
- Esempi di sostanze di questo tipo isolate: nicotina, rotenone, feromoni, ormoni giovanili.
- Le **piretrine** sono un gruppo di composti usato per secoli, ottenuti dai fiori di alcune specie di crisantemo.
- Sono considerate insetticidi sicuri.
- Provocano la paralisi dell'insetto, spesso non la morte.
- Non sono stabili alla luce solare per cui non possono essere usati in agricoltura.
- I **piretroidi** sono derivati sintetici più stabili in condizioni ambientali. Sono impiegati come insetticidi di uso domestico.

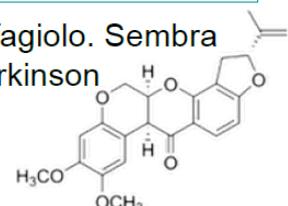


general pyrethrin structure

La struttura della **permetrina**, insetticida, acaricida, repellente per insetti. Scarsamente assorbito dalla pelle, è tossico per gatti, api e pesci. Usato in agricoltura per cotone, grano, mais. Le reti anti-zanzara per protezione dalla malaria sono impregnate di permetrina.



- Il **rotenone** è un prodotto naturale dalle radici di alcune piante di fagiolo. Sembra che la sua esposizione cronica sia collegata all'insorgenza del Parkinson
- Piretrine e rotenone non hanno comunque una tossicità acuta molto diversa da quella di certi insetticidi sintetici

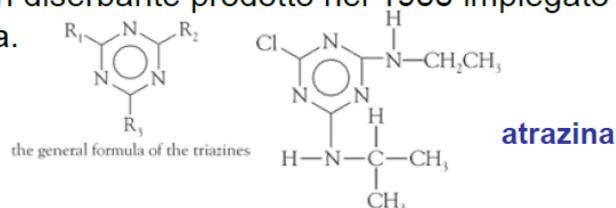


Erbicidi

- Sono sostanze che distruggono le piante. Utilizzati per uccidere le erbe infestanti, preferenzialmente rispetto alle piante coltivate.
- Nei paesi industrializzati, l'impiego di erbicidi ha sostituito la sarchiatura a mano o meccanizzata, riducendo quindi i costi di manodopera in agricoltura.
- Metà degli erbicidi in U.S.A. sono impiegati solo per cotone, soia e grano.

Atrazina e derivati

- Le **triazine** sono eterocicli simmetrici contenenti 3 atomi di azoto. Il membro più noto della classe è l'**atrazina**, un diserbante prodotto nel 1958 impiegato per diserbare i campi di grano e soia.



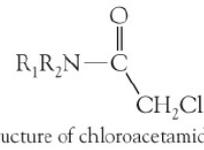
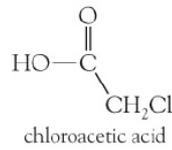
- L'atrazina funziona bloccando la fotosintesi. Le piante superiori metabolizzano l'atrazina a composti non tossici. Alte concentrazioni in ambienti con scarsa umidità sono tossiche per tutte le piante. Alcune piante stanno acquisendo resistenza.
- Si può usare per diserbare completamente vaste aree (parcheggi). Il pericolo ecologico risiede nell'impiego per eliminare piante nei pressi di corpi idrici.
- È moderatamente solubile in acqua (30 ppm) e può essere rimossa dal terreno durante le piogge finendo nelle acque di pozzo.

Persistenza della triazina

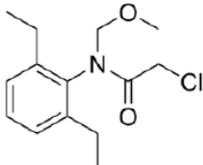
- Persiste nei terreni per pochi mesi
- Quando penetra nei corpi idrici, la sua emivita (e quella dei suoi metaboliti) può diventare anche alcuni anni. Il tempo di emivita dipende anche dalla temperatura dell'acqua del corpo idrico.
- Non viene rimossa dai normali trattamenti di potabilizzazione, a meno di non usare carbone attivo.
- Nell'Unione Europea, il livello considerato privo di rischio per la presenza di atrazina è fissato a 0.5 ppb.
- In molti paesi è stato messo al bando, come altri pesticidi che possano trovarsi in dosi di 0.1 ppb nell'acqua potabile.
- Non viene considerato un composto molto tossico ($LOD_{50}=2000$ mg/kg). Sono però probabili correlazioni con l'incidenza di alcuni tipi di cancro e malformazioni fetali. L'EPA lo ha classificato come 'possibile cancerogeno per l'uomo.'

Cloroacetamidi

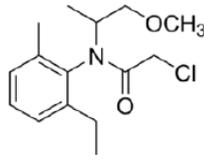
- Sono derivati dell'acido cloroacetico (ClCH_2COOH). Hanno sostituito l'atrazina per le coltivazioni di soia o cereali.



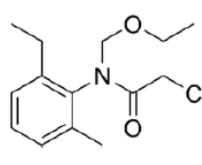
- I più importanti erbicidi di questa classe sono **alaclor**, **metolaclor**, **acetoclor**. Si sono rivelati cancerogeni per gli animali e c'è rischio che possano contaminare le acque di falda. Sono tossici per i pesci. Alaclor è stato trovato nelle acque di falda. Metolaclor si degrada con la luce solare e l'acqua.



alaclor



metolaclor

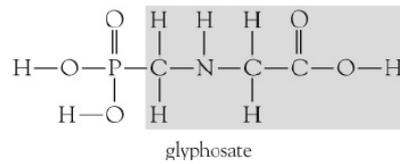


acetoclor

- Questi pesticidi (e l'atrazina) sono stati trovati anche nelle acque piovane: come conseguenza dell'evaporazione dai campi e, in seguito, alla precipitazione dopo assorbimento nelle gocce d'acqua.

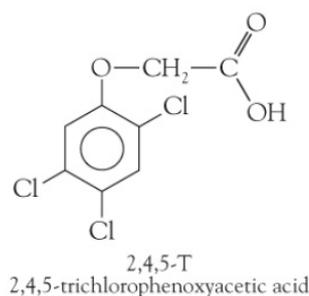
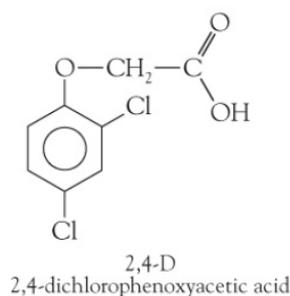
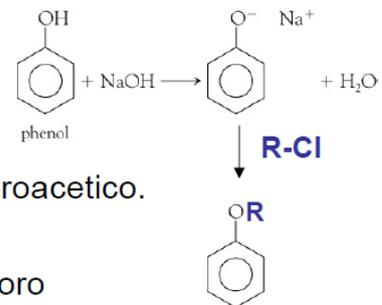
glifosato

- È un fosfonato, simile agli organofosforici
- È poco tossico per contatto ma può essere letale per ingestione.
- Agisce impedendo la sintesi degli aminoacidi aromatici, per cui impedendo la sintesi proteica. È in grado di distruggere quasi tutte le piante, ma sono state fatte ingegnerizzate di soia transgenica (*Round-up ready soy*, dal nome commerciale del composto, *Roundup*, della Monsanto) che gli resistono.
- Non sono noti effetti cancerogeni o teratogeni sull'uomo (sugli animali si, anche se rari).
- Resta associato alle particelle di terreno, per cui non contamina le acque superficiali, spesso usate come rifornimento per l'acqua potabile.
- È considerato un erbicida poco dannoso. Viene assorbito dalle foglie e trasmesso alle parti in crescita delle piante, su cui è attivo: non è attivo se le piante non sono in crescita. È considerato tossico per gli organismi acquatici.
- Viene utilizzato dal governo colombiano per eliminare le piantagioni di coca. In risposta, i coltivatori hanno sviluppato specie di coca geneticamente modificate *Round-up ready* (o coltivano la coca nei parchi nazionali dove non si possono spargere erbicidi).
- A contatto con il suolo viene sequestrato e può essere degradato in un tempo variabile tra 3 e 140 giorni (misure sperimentali).

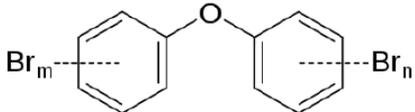


Erbicidi fenossialifatici

- Introdotti alla fine della seconda guerra mondiale.
- I sottoprodotti sono più tossici degli erbicidi.
- Il reagente impiegato sul fenossido è spesso l'acido cloroacetico.
- Si ottiene l'acido fenossiacetico.
- Sostituendo alcuni atomi di H sull'anello con atomi di cloro si ottengono gli erbicidi commerciali.
- 2,4-D (acido 2,4-diclorofenossiacetico), diserbante per le erbe incolte a foglia larga
- 2,4,5-T (acido 2,4,5-triclorofenossiacetico) efficace per diserbare il sottobosco.
- Gli agricoltori che fanno uso di questi erbicidi presentano un' aumentata incidenza di linfomi non-Hodgkin.

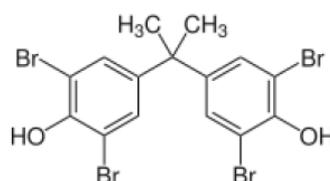


Difenileteri bromurati

- I composti organici bromurati sono ignifughi. Gli atomi di bromo stabilizzano i radicali liberi del processo di combustione, inibendola.
- Sono usati in grande quantità e stanno accumulandosi.
- I **difenileteri polibromurati** sono incorporati in ragione del 5-30% nelle materie plastiche per renderle ignifughe. Ad esempio, sono incorporate nel poliuretano espanso.
- Sono analoghi dei PCB (atomo di O in mezzo, ) (209 congeneri)
- In genere ci sono almeno 4 atomi di bromo nelle miscele commerciali. Sono mobilizzabili dai prodotti commerciali verso l'ambiente.
- Sono persistenti, lipofile, si accumulano. Alcuni congeneri sono tossici.
- Sono stati trovati nei fanghi di acque reflue (spesso poi cosparsi sui terreni agricoli) e nei pesci pescati (inclusi i capodogli).
- Nelle normali condizioni ambientali si trovano in forma solida. I congeneri con più Br sono meno tossici. Il *decabromo difeniletere* è il meno tossico, ed il più presente sul mercato. È usato come ignifugo nella plastica dei computer e dei televisori. Potrebbe degradarsi perdendo atomi di bromo e diventando più tossico.
- Prodotti con meno bromi (**più tossici**) sono impiegati per materiali termoplastici o schiume poliuretatiche. Questi ultimi sono materiali che facilmente si deteriorano frantumandosi e quindi possono essere trasportati e penetrare nelle acque e quindi nella catena alimentare
- I PBDE altamente bromurati non bioaccumulano perché si legano fortemente ai sedimenti e non sono rilasciati. I congeneri con meno Br si legano meno fortemente ai sedimenti e sono assunti dagli organismi e bioaccumulano.
- Rappresentano una futura minaccia per la salute umana.
- Potrebbe interferire con il sistema endocrino e nervoso umano. I livelli di PBDE nel latte materno sono cresciuti fortemente dagli anni '90.
- I prodotti con meno atomi di Br sono stati messi al bando in Europa. Una eliminazione totale si scontra con la maggiore sicurezza dei materiali che li contengono (bilancio dei benefici: ridurre le perdite di vite con gli incendi giustifica l'impiego).

Anche i difenili polibromurati sono impiegati come ritardanti di fiamma.

Il **tetrabromobifenolo-A** è una sostanza ignifuga che si lega covalentemente con le materie plastiche (resine epossidiche, resine ABS) invece di essere semplicemente dispersa, per cui non si disperde facilmente nell'ambiente. Si trova commercialmente come miscela.



Fungicidi

Caratteristiche:

- poco tossici per la pianta
- attivi di per sé o bio-attivati
- alta capacità di penetrare nel micelio e nelle spore
- formare una protezione sulla pianta resistente agli agenti atmosferici
- assenza o scarsa tossicità per i mammiferi.

Caratteristiche dell'attacco da funghi

I problemi dell'attacco da funghi sono in parte diversi da quelli della difesa dagli attacchi degli insetti, per la quasi illimitata capacità dei funghi di rigenerarsi da piccolissime quantità di micelio: un fungo già insediato è di difficile estirpazione.

Dopo l'infezione i prodotti di copertura sono poco efficaci (limitano solo la diffusione dell'infezione), mentre i sistemici sono in grado di estirpare il fungo.

Da notare che i fungicidi, al contrario degli insetticidi, sono molto selettivi: ci sono almeno 20 gruppi di fungicidi, la maggior parte dei quali con limitato spettro d'azione.

Fungicidi Inorganici

Rame

La tossicità dello ione Cu^{2+} è piuttosto alta e deriva dalla capacità di formare complessi. Sono impiegati come fungicidi di copertura, con azione preventiva in frutticoltura, viticoltura, orticoltura.

- ossicloruri (es: $3\text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). È il composto contenente rame più usato, come polvere o liquido colloidale.
- ossiduli di rame (Cu_2O): come sospensione acquosa.
- poltiglia bordolese: sostanza di composizione non ben definita ottenuta per reazione fra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CuSO_4 . Il composto a cui si devono le proprietà anticrittogamiche è il solfato basico $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Zolfo

È uno dei più antichi fitofarmaci. Impiegato nelle pratiche agricole da più di due secoli. L'azione tossica (probabilmente della sostanza allo stato elementare) è generalmente ad ampio spettro. La tossicità verso le piante ad animali e invece molto bassa. Il potere fungicida dello zolfo è in funzione della temperatura (ad alta temperatura diventa fitotossico), della finezza delle particelle e dell'umidità relativa (l'azione diminuisce con l'aumentare dell'umidità).

Composti organo metallici

Composti del mercurio (cloruri di fenilmercurio e il corrispondente acetato). Sono vietati in Italia dal 1972.

Composti dello stagno, molecole estremamente fungitossiche, del tipo R_3SnX , R_2SnX_2 e R_3SnX (in ordine di tossicità, dove R è un radicale alchilico o arilico, e X un anione monovalente).

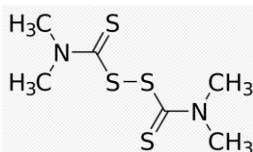
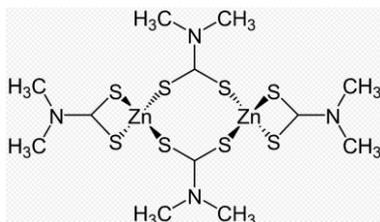
Fungicidi organici non sistemici

Agiscono per contatto e spesso su molteplici siti d'azione. Ciò è estremamente importante perché riduce il pericolo della comparsa dei fenomeni di resistenza (che stanno diventando sempre più importanti con i fungicidi sistemici).

Ditiocarbammati (tra i più importanti)

Sono tra i fungicidi organici più impiegati al mondo. Sono derivati dell'acido carbammico, sostituendo entrambi gli atomi di ossigeno.

alchiliditiocarbammati: Fra i più importanti vi sono lo ziram ed il thiram.



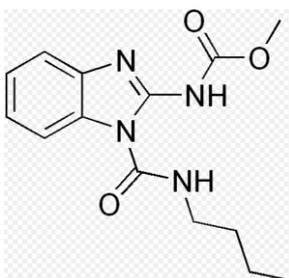
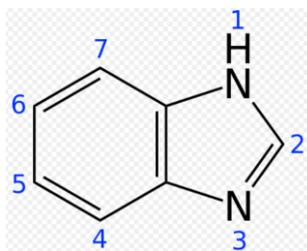
Tra i prodotti di degradazione di questi principi attivi è presente l'etilentiourea, molecola potenzialmente cancerogena.

Fungicidi organici sistemici

Hanno avuto un grosso successo perché in grado di attaccare il micelio contenuto all'interno della pianta. Un altro vantaggio rispetto ai fungicidi di copertura deriva dal fatto che la loro presenza all'interno della pianta sottrae la molecola all'attacco degli agenti atmosferici (dilavamento, degradazione).

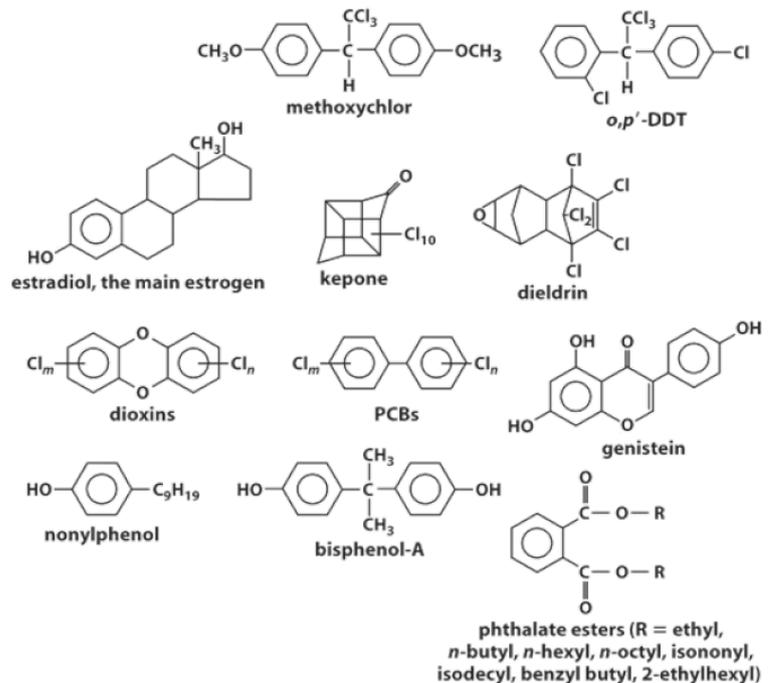
Benzimidazoli

I derivati del benzimidazolo, come il benomyl, sono senz'altro fra i fungicidi sistemici più usati, per l'ampio spettro d'azione. Il loro grande svantaggio, dovuto principalmente allo specifico sito d'azione tossica, è quello di indurre resistenze, al punto di rendere il loro effetto assolutamente inefficace.



Estrogeni ambientali o disruptori endocrini

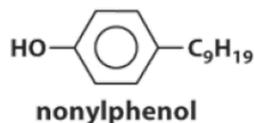
- Negli ultimi due decenni sono state identificate sostanze di sintesi presenti nell'ambiente che possono avere effetti sul sistema endocrino e riproduttore umano contribuendo, ad esempio, alla comparsa dell'infertilità o aumentando la frequenza del cancro degli organi riproduttivi.



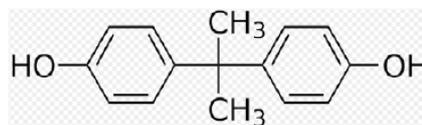
- La maggior parte delle interferenze sembra possa aver luogo con gli estrogeni (gli ormoni femminili, presenti anche nell'uomo).
- Sostanze ambientali possono legarsi al recettore cellulare dell'ormone mimandone il comportamento o inibendo l'ormone.

Il potenziale estrogenico/endocrino di molte sostanze non è ancora conosciuto!

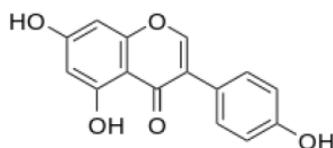
- Non esiste necessariamente somiglianza strutturale tra disruptori endocrini e ormoni. Spesso hanno gruppi simili che possono legarsi al recettore, magari con diverse affinità.
- Spesso sono molecole che contengono ossidrilici (o sostanze che vengono metabolizzate dall'organismo mediante aggiunta di ossidrilici). Si ritiene che questo possa essere un gruppo importante per il legame dell'estradiolo al suo recettore. Spesso gli estrogeni ambientali sono fenoli, per questo simili all'estradiolo.
- Nonilfenolo** e **octilfenolo** sono il risultato della degradazione di sostanze immesse nell'ambiente (nei detersivi, negli spermicidi, nelle vernici, in alcune plastiche) o sono prodotti di degradazione di emulsionanti dei pesticidi. Sono potenti estrogeni ambientali che si trovano anche nell'acqua potabile.



- Il **bisfenolo-A** è un noto disruptore endocrino. Presente in molte materie plastiche, incluse alcune che vengono a contatto con gli alimenti. Si potrebbe liberare al riscaldamento della plastica.



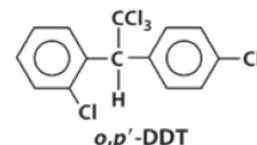
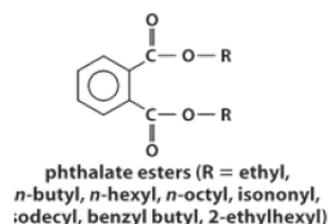
Genisteina



- Sostanza naturale (flavonoide) prodotta dalle piante (legno e prodotti a base di soia). La sua struttura è simile a quella degli estrogeni.
- Nelle acque di scarico delle cartiere può provocare femminilizzazione dei pesci.
- Nonilfenolo e genisteina provocano danni negli animali da laboratorio a dosi molto basse, compatibili con quelle a cui è esposto chi consuma prodotti a base di soia (bambini che consumano latte di soia).
- Non è ancora chiaro il tipo di effetto che potrebbe causare sull'uomo.

Ftalati

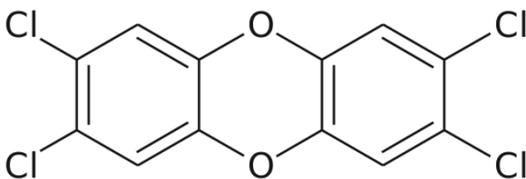
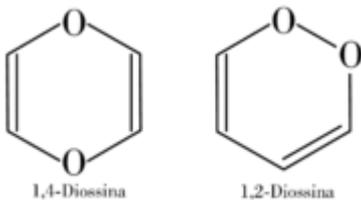
- Sono ampiamente usati come **plastificanti**.
- Non essendo legati alle plastiche possono essere trasferiti all'ambiente o all'uomo (ad esempio attraverso gli imballaggi degli alimenti).
- È presente anche in grandi quantità nei materiali (fino al 45%) ed anche in presidi medico-chirurgici.
- Sono proibiti nei materiali per i giocattoli dei bambini sotto i 3 anni.
- Le conseguenze maggiori degli estrogeni ambientali si hanno nella trasmissione dalla madre al feto. I danni possono riversarsi sullo sviluppo del bambino, sul suo sistema nervoso, sulla probabilità di sviluppare il cancro in età adulta.
- **Lago Apopka in Florida:** nel 1980 grandi quantità di DDT furono riversate nel lago. Si notò che solo una piccola parte delle uova di alligatore si schiudevano e i pochi piccoli presentavano anomalie a carico del loro apparato riproduttore. Gli effetti furono attribuiti al DDE, il metabolita del DDT.
- Le pantere della Florida meridionale si nutrono di procioni. I procioni si nutrono di pesce contaminato dal DDE. Le pantere presentano difficoltà riproduttive e rischiano di estinguersi.
- Nelle preparazioni di DDT ci può essere fino al 20% di *o,p'*-DDT. Sembra che questo composto abbia attività estrogenica e possa aumentare il rischio delle donne esposte (paesi in via di sviluppo) di contrarre il cancro al seno.



- Anche l'**atrazina** viene considerata un estrogeno ambientale. Sono stati verificati effetti estrogenici (influenza sullo sviluppo sessuale, estinzione) sulle popolazioni di anfibi esposti.

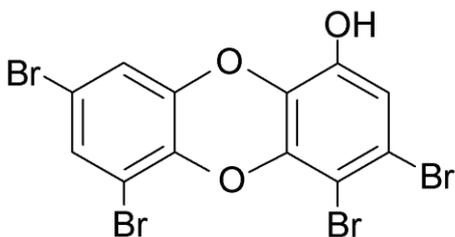
PCB, diossine etc.

- Ci sono evidenze che anche i PCB e le diossine possono avere effetti sull'apparato riproduttore.
- Casi accidentali di esposizione umana hanno verificato sbilanciamenti della proporzione dei sessi dei nati (se erano esposti soggetti minori di anni 20) o lo sviluppo di tumori insoliti all'apparato riproduttore.
- Gli effetti sembrano durare tutta la vita.
- I **fitoestrogeni** sono sostanze naturali simili agli estrogeni che possiamo assumere con la dieta. Sono presenti ad esempio nei broccoli, il grano, le mele, le ciliegie. Sembra che abbiano un comportamento protettivo rispetto a certi tipi di cancro.
- Alcuni sminuiscono gli effetti negativi degli estrogeni ambientali sintetici proprio perché siamo esposti a dosi più elevate di fitoestrogeni.
- Molti estrogeni ambientali sintetici si accumulano nei grassi, mentre i fitoestrogeni vengono metabolizzati e non possono avere effetti a lungo termine.



dibenzodiossine policlorurate

si bioaccumulano, con emivita variabile



anche diossine naturali, con proprietà antifungine, usate per applicazioni farmacologiche (antimalariche, per es.)