



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Scienze del Controllo Ambientale e della Protezione Civile

**«PRESENZA DI SOSTANZE STUPEFACENTI NEL FIUME SARNO (CAMPANIA)»
«PRESENCE OF ILLICIT DRUGS IN THE SARNO RIVER (CAMPANIA REGION, ITALY)»**

Tesi di Laurea di:
Emanuele Ausili

Docente Referente
Chiar.mo Prof.
Anna Annibaldi

Sessione Straordinaria 22/02/2021

Anno Accademico 2019/2020

ABSTRACT

Il crescente abuso di sostanze stupefacenti in tutto il mondo, ha provocato la **contaminazione** delle **acque superficiali**, tramite i sistemi fognari che rimuovono solo in parte tali materiali. (1)(3)(4)(8)(9)

Ciò è da considerare come un **nuovo rischio ecologico**, dagli effetti per lo più incogniti. (10)(23-27)

Tali contaminanti possono causare effetti tossici sull'uomo, tramite le catene trofiche, l'irrigazione e l'allevamento. (10)(23-27)

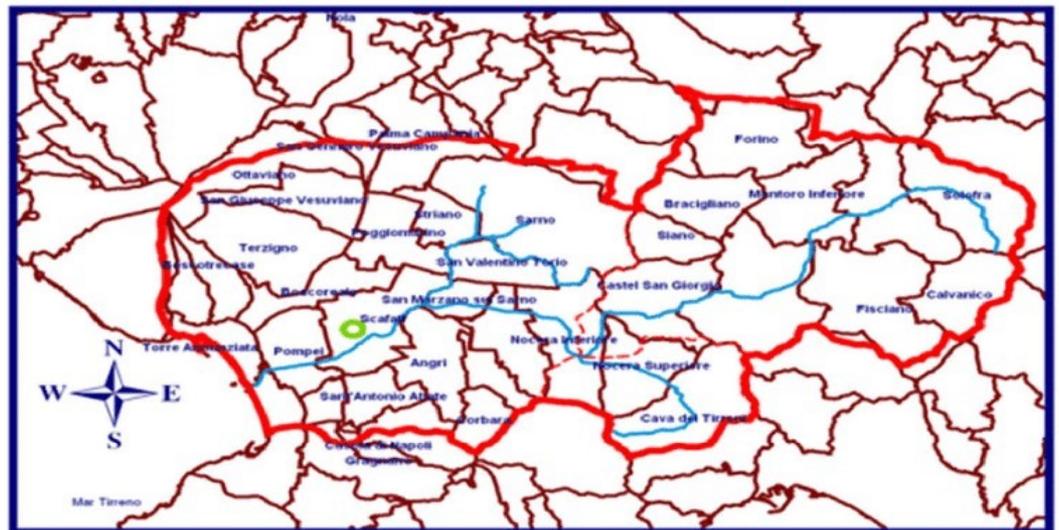
Inoltre è possibile che abbiano una larga diffusione negli ambienti acquatici, influenzando il comportamento e accumulandosi nei tessuti degli individui. (12)(28-31)

Obiettivo dello studio è la ricerca di tali sostanze, tra le suddette le più abusate in Campania, nelle acque del **fiume Sarno**, che attraversa una zona densamente popolata, con molte attività agro-industriali e con numerosi siti di valore ambientale, paesaggistico, archeologico. (12)(18)

L'analisi, svolta tramite **HPLC-MS/MS**, ha evidenziato la presenza delle sostanze illecite ricercate: cocaina e i suoi metaboliti (in concentrazioni molto maggiori delle altre), morfina, codeina, cannabis.

Il riscontro di tali sostanze, in un territorio già altamente inquinato, indica un nuovo potenziale rischio, sia per gli abitanti del bacino che per l'ecosistema acquatico.

Il bacino del Sarno si estende oltre i **500 km quadrati**, con uno sviluppo fluviale di circa 170 km. Il fiume Sarno percorre circa **24 km** prima di sfociare nel golfo di Napoli. (32)



Scala 1: 2.500.0000



(b)

Il bacino comprende almeno **39 comuni** di 3 diverse province (AV, NA, SA) per una popolazione di circa 750 mila abitanti. Con una densità di circa **1500 abitanti per km quadrato** è una delle regioni più densamente popolate del Sud Italia. (12)(32)

Caratterizzato da numerosi **patrimoni paesaggistici ed ambientali** come:

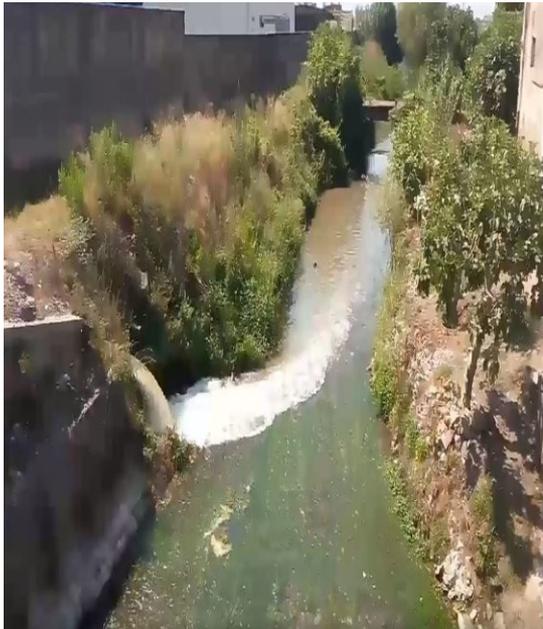
Il Parco Nazionale del Vesuvio, Il Parco Regionale dei Monti Picentini, Il Parco Regionale dei Monti Lattari. (12)

Senza dimenticare i **siti archeologici** di: Pompei, Ercolano e Stabia. (12)

È una delle più vaste ed importanti **aree economiche** della Campania. (12)

È tra i fiumi **più inquinati** d'Europa, nelle sue acque si riscontrano alte concentrazioni di svariati contaminanti: organici, microbiologici, metalli pesanti, plastiche; provenienti da fonti domestiche, agricole ed industriali. (12-17)

Inoltre sono innumerevoli i casi accertati di sversamenti illegali. (32)(34-36)



Da Tutela Ambiente – Carabinieri



Da Cronache Salerno



Da Pupia Campania

Nel 1992 il Consiglio dei Ministri proclamò il bacino come area ad **alto rischio ecologico**. (DM '92)
Nel 2004 è stato istituito il Parco Regionale del Fiume Sarno. (33)
Nel corso degli anni si sono perseguiti piani di monitoraggio e riqualifica, oltre alle indagini volte ad eliminare e punire gli sversamenti illegali. (32)(34-36)



Da Peppe Hapex



Da GreenPeace

La salute degli abitanti del bacino è a rischio, sia per l'utilizzo diretto che indiretto delle acque del fiume. (12)

La flora e la fauna del bacino sono state ampiamente danneggiate. (12)

Tramite la foce, aumenta la contaminazione delle acque marine a discapito della salute del litorale ed indirettamente del turismo. (12)

MATERIALI E METODI

Le sostanze ricercate nell'analisi sono: la **cocaina** ed i suoi principali metaboliti, il principale metabolita della **cannabis** THC-COOH, la **codeina** e la **morfina**, oppioidi, metaboliti dell'**eroina**. (19)(20)

Il sito di campionamento scelto è la **stazione idrometrica di Scafati (NA)**, situata oltre la confluenza dei canali minori del Sarno e dei tributari Cavaiola e Solofrana. (12)

Il campionamento ha previsto la raccolta di **6 campioni da 500 ml**, ogni 20 minuti per 24 ore (tramite *campionatore automatico Sigma 900*), i quali sono stoccati a -20°C fino all'analisi. (2)(3)

Sono stati ottenuti gli **standard di riferimento** per morfina, codeina, THC-COOH, cocaina e i suoi metaboliti: benzoylecgonine (BE), nor-benzoylecgonine e nor-cocaina. (3)(4)

I seguenti composti deuterati (acquisiti dal Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA) sono stati usati come **standard interni**: *cocaine-D3*, *benzoylecgonine-D3*, *norcocaine-D3*, *morphine-D3*, *THC-COOH-D3*.

È stata ottenuta **acqua Milli-Q** per HPLC con *MILLI-RO PLUS 90* (Millipore, Molsheim, Francia).

Sono stati utilizzate per SPE **cartucce mono-uso Oasis MCX** (60 mg, Waters Corp., Milford, MA).

ANALISI

(3)(4)

Ad ogni campione è stato aggiunto lo standard interno ed aggiustato il pH a 2.0 con 37% Hcl.

Le cartucce sono state condizionate con 6 ml di metanolo, 3 ml di acqua Milli-Q e 3 ml di acqua a pH 2.0.

Il campione è stato estratto in fase solida, inversa, con un flusso di 10 ml/min sottovuoto.

Le cartucce sono state disidratate sottovuoto per 5 min ed eluite con 3 ml di metanolo e 3 ml di idrossido d'ammonio al 2% in metanolo.

Gli eluiti sono stati raccolti e disidratati con azoto, per poi essere di nuovo disciolti in 200 ml di acqua Milli-Q, centrifugati e trasferiti in fiale di vetro.

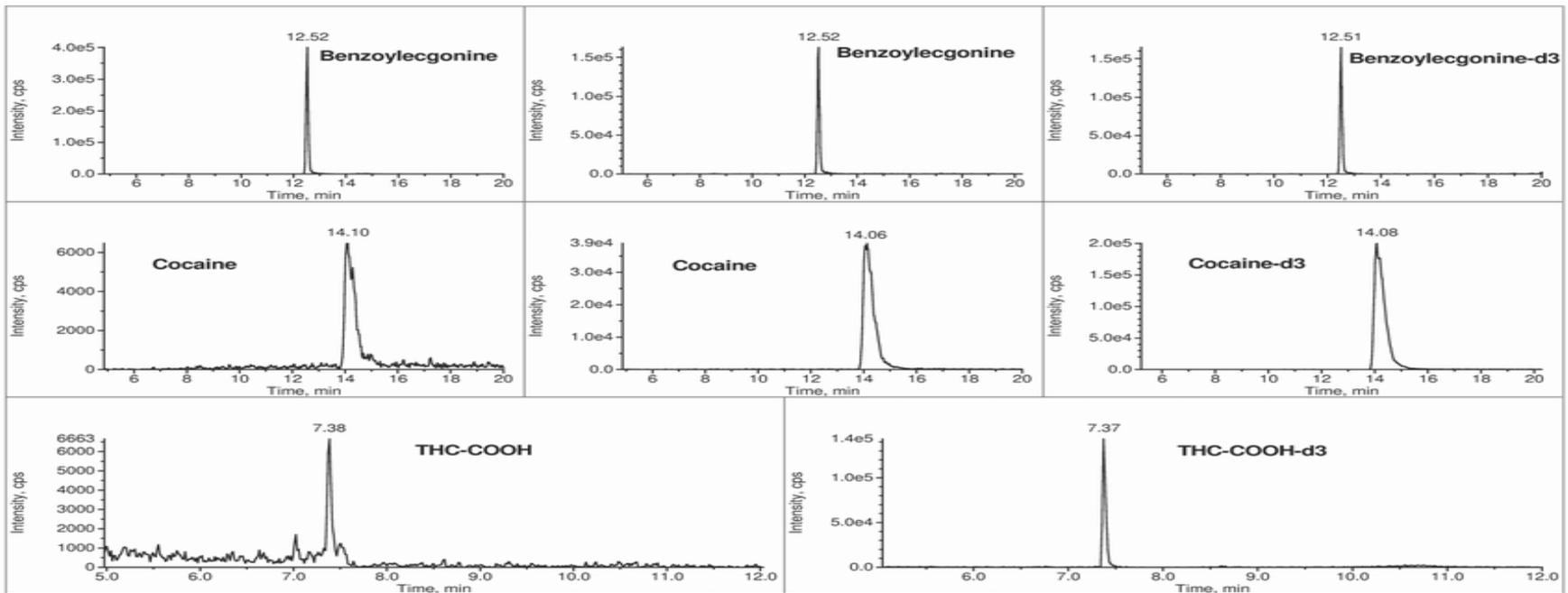
Infine analizzati tramite HPLC-MS/MS utilizzando lo spettrometro di massa *API 3000* (a triplo quadruplo), sorgente ionica E.S.I. (*Applied Biosystem-Sciex, Thornill, Ontario, Canada*), sistema di pompaggio *LC Series 200* (*Perkin-Elmer, Norwalk, CT*).

Sono state usate *colonne Xterra MS C18, 100x2.1 mm, 3.5 μm* (*Waters Corp., Milford, MA*) ed applicato un flusso di 200 μl/min.

RISULTATI

Le concentrazioni sono state confrontate tramite analisi **della varianza unidirezionale** per la significatività statistica, **il test di Duncan** per la variabilità interna, **il «t» test di Student** per la variabilità tra gruppi.

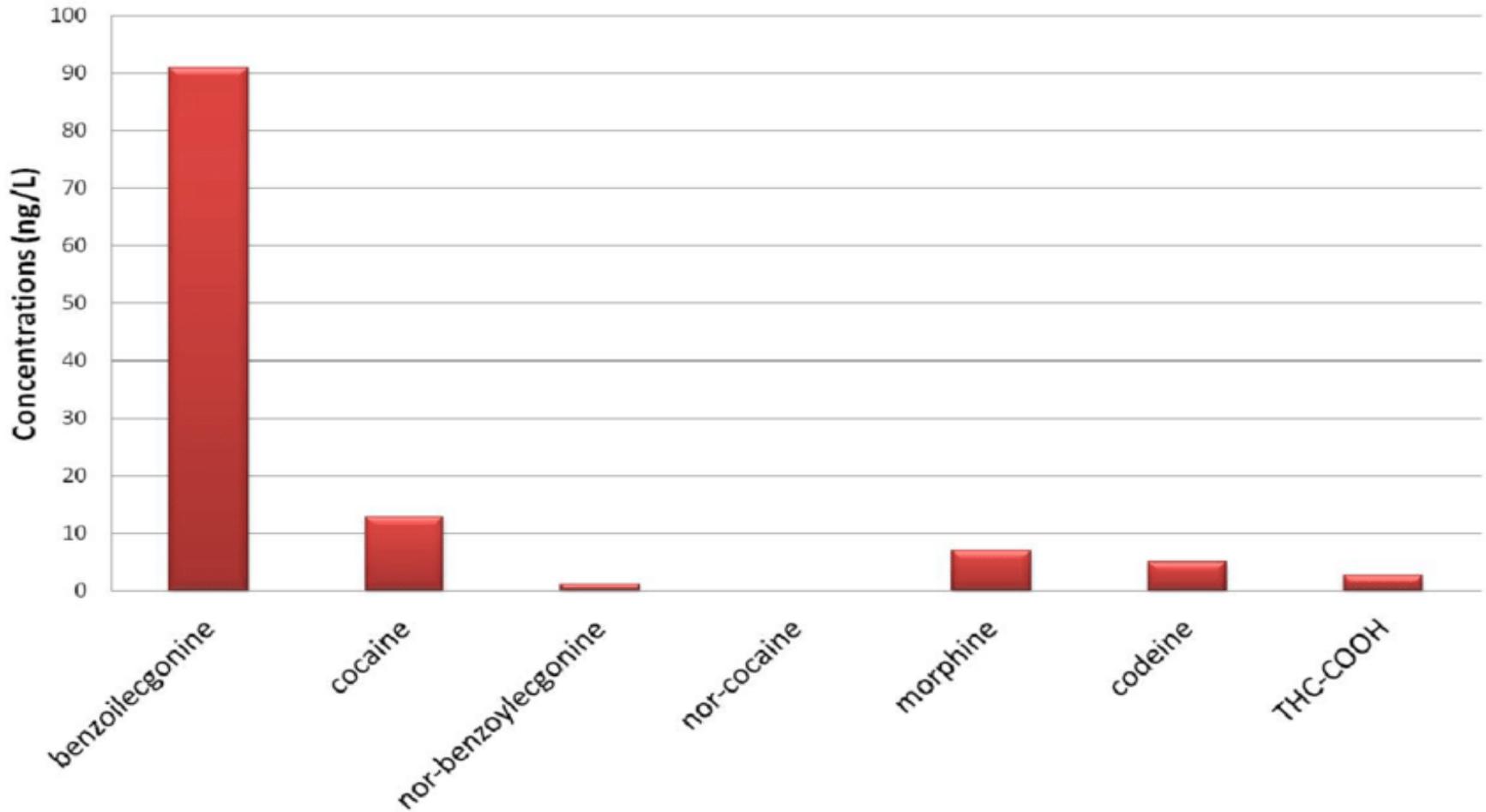
Le differenze sono considerate significative quando **P<0.05**.



Le sostanze ricercate sono state riscontrate con una concentrazione tra **1 e 91 ng/l**.

La concentrazione di cocaina è maggiore delle altre (P<0.001), tra i suoi metaboliti il BE è il più abbondante (P<0.001), la nor-cocaina non è stata rilevata.

Sarno river



Tali risultati dimostrano, per la prima volta, la presenza nel fiume Sarno di sostanze stupefacenti quali: cocaina (in concentrazioni molto maggiori rispetto le altre), cannabis, morfina e codeina.

CONCLUSIONI

Ciò conferma che il fiume Sarno è esposto alla contaminazione da sostanze stupefacenti come altri fiumi italiani ed europei. (1-7)

Comprova l'alto grado di contaminazione del fiume Sarno, ancora definito il fiume più inquinato d'Europa. (12-17)(21)(22)

Quindi il rischio, per gli abitanti del bacino, dovuto all'utilizzo sia diretto che indiretto delle acque. (12)

Nonché le ripercussioni sulla flora e sulla fauna acquatica del bacino, che sono quasi danneggiate del tutto. (12)

Infine, tali risultati accertano che il crescente abuso di sostanze stupefacenti sta avendo come ripercussione la contaminazione delle acque superficiali. (1-8)

Perciò tali sostanze sono da considerare come (nuovi) inquinanti delle acque superficiali; che nonostante si trovino in basse concentrazioni, possono avere interazioni ed effetti tossici per la salute umana e degli organismi acquatici. (1-8)(10)(11)

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- (1) Heberer, T. (2002) Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceuticals Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters*, **131**, 5-17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- (2) Zuccato, E., Chiabrando, C., Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Schiarea, S. and Fanelli, R. (2005) Cocaine in Surface Waters: A New Evidence-Based Tool to Monitor Community Drug Abuse. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, **4**, 14-21.
- (3) Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Chiabrando, C., Grassi, P. and Fanelli, R. (2008) Illicit Drugs, a Novel Group of Environmental Contaminants. *Water Research*, **42**, 961-968. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.010>
- (4) Castiglioni, S., Zuccato, E., Crisci, E., Chiabrando, C., Fanelli, R. and Bagnati, R. (2006) Identification and Measurement of Illicit Drugs and Their Metabolites in Urban Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **78**, 8421-8429. <http://dx.doi.org/10.1021/ac061095b>
- (5) Mari, F., Politi, L., Biggeri, A., Accetta, G., Trignano, C., Di Padua, M. and Bertol, E. (2009) Cocaine and Heroin in Waste Water Plants: A 1-Year Study in the City of Florence, Italy. *Forensic Science International*, **189**, 88-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.04.018>
- (6) Zuccato, E. and Castiglioni, S. (2009) Illicit Drugs in the Environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **367**, 3965-3978. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2009.0107>
- (7) Postigo, C., de Alda, M.C.L. and Barcelò, D. (2010) Drugs of Abuse and Their Metabolites in the Ebro River Basin: Occurrence in Sewage and Surface Water, Sewage Treatment Plants Removal Efficiency, and Collective Drug Usage Estimation. *Environmental International*, **36**, 75-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.004>
- (8) Daughton, C.G. (2011) Illicit Drugs: Contaminants in the Environment and Utility in Forensic Epidemiology. In: Whitacre, D.M., Ed., *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, New York, 59-110.
- (9) Boleda, M.R., Galceran, M.T. and Ventura, F. (2009) Monitoring Opiates, Cannabinoids and Their Metabolites in Wastewater, Surface Water and Finished Water in Catalonia, Spain. *Water Research*, **43**, 1126-1136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.056>
- (10) Brecher, E.M. (1972) Licit and Illicit Drugs. The Consumers Union Report on Narcotics, Stimulants, Depressants, Inhalants, Hallucinogens, and Marijuana—Including Caffeine, Nicotine, and Alcohol. Little, Brown and Company, Boston.

- (11) Rehm, J., Taylor, B. and Room, R. (2006) Global Burden of Disease from Alcohol, Illicit Drugs and Tobacco. *Drugs and Alcohol Review*, **25**, 503-513. <http://dx.doi.org/10.1080/09595230600944453>
- (12) De Pippo, T., Donadio, C., Guida, M. and Petrosino, C. (2006) The Case of Sarno River (Southern Italy). Effects of Geomorphology on the Environmental Impacts. *Environmental Science & Pollution Research*, **13**, 184-191. <http://dx.doi.org/10.1065/espr2005.08.287>
- (13) Melluso, G., Esposito, A., Guida, M., Maurano, F., Trieff, N.M. and Pagano, G. (1994) Distribution of Inorganic and Organic Pollutants in River Sediments in Campania, Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **52**, 13-18. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00197351>
- (14) Arienzo, M., Adamo, P., Bianco, M.R. and Violante, P. (2001) Impact of Land Use and Urban Runoff on the Contamination of the Sarno River Basin in Southwestern Italy. *Water, Air & Soil Pollution*, **131**, 349-366. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011908019933>
- (15) Russo, C., Rocco, L., Morescalchi, M.A. and Stingo, V. (2004) Assessment of Environmental Stress by the Micronucleus Test and the Comet Assay on the Genome of Teleost Populations from Two Natural Environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **57**, 168-174. [http://dx.doi.org/10.1016/S01476513\(03\)00027-7](http://dx.doi.org/10.1016/S01476513(03)00027-7)
- (16) Motta, O., Capunzo, M., De Caro, F., Brunetti, L., Santoro, E., Farina, O. and Proto, A. (2008) New Approach for Evaluating the Public Health Risk of Living near a Polluted River. *Journal of Preventive Medicine and Hygiene*, **49**, 79-88.
- (17) Vigliotta, G., Motta, O., Guarino, F., Iannece, P. and Proto, A. (2010) Assessment of Perchlorate-Reducing Bacteria in a Highly Polluted River. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **213**, 437-443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2010.08.001>
- (18) Rome-Central Directorate for Anti-Drug Services (2009) Annual Report 2009 by the Central Directorate for Anti-Drug Services of the Ministry of the Interior. http://www.interno.gov.it/mininterno/export/sites/default/it/sezioni/sala_stampa/documenti/droga/0094_20_10_05_16_Relazione_antidroga_PS_2009.html_8783074.html
www.interno.gov.it/mininterno/report_antidroga/2009
- (19) Baselt, R.C. (1982) Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man. 7th Edition, Biomedical Publications, California.

- (20) Macchia, T. and Gentili, S. (2006) The Laboratory Diagnosis: Technical Aspects. In: *Cocaine: Manual Update Technical Sciences cap. 4*, President Council of Ministers, Rome, 217-244.
<http://www.dronet.org/pdf/4.2%20Cocaina.pdf>
- (21) Adam, N., d'Alise, C., Parrella, P., D'Antonio, G., Del Gaizo, S., Onorato, G., Russo, R. and Scala, F. (2009) Report on the State of Campania in 2009. Chapter 7, Campania Region, Arpac, 157-175. www.arpacampania.it/
- (22) Vörösmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Reidy Liermann, C. and Davies, P.M. (2010) Global Threats to Human Water Security and River Biodiversity. *Nature*, **467**, 555-561. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09440>
- (23) Nestler, E.J. (1992) Molecular Mechanisms of Drug Addiction. *Journal of Neuroscience*, **12**, 2439-2450.
- (24) Nestler, E.J. and Malenka, R.C. (2004) The Addicted Brain. *Scientific American*, **290**, 78-85.
<http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican0304-78>
- (25) Zaheer Khan, M. and Law, F.C.P. (2005) Adverse Effects of Pesticides and Related Chemicals on Enzyme and Hormone Systems of Fish, Amphibians and Reptiles: A Review. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, **42**, 315-323.
- (26) Newton, S.S. and Duman, R.S. (2006) Chromatin Remodeling: A Novel Mechanism of Psychotropic Drug Action. *Molecular Pharmacology*, **70**, 440-443. <http://dx.doi.org/10.1124/mol.106.027078>
- (27) Renthal, W. and Nestler, E.J. (2008) Epigenetic Mechanisms in Drug Addiction. *Trends in Molecular Medicine*, **14**, 341-350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molmed.2008.06.004>
- (28) Painter, M.M., Buerkley, M.A., Julius, M.L., Vajda, A.M., Norris, D.O., Barber, L.B., Furlong, E.T., Schultz, M.M. and Schoenfuss, H.L. (2009) Antidepressants at Environmentally Relevant Concentrations Affect Predator Avoidance Behavior of Larval Fathead Minnows (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology & Chemistry*, **28**, 2677-2684. <http://dx.doi.org/10.1897/08-556.1>
- (29) Guler, Y. and Ford, A.T. (2010) Anti-Depressants Make Amphipods See the Light. *Aquatic Toxicology*, **99**, 397-404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.05.019>
- (30) Schultz, M.M., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Werner, S.L., Schoenfuss, H.L., Barber, L.B., Blazer, V.S., Norris, D.O. and Vajda, A.M. (2010) Antidepressant Pharmaceuticals in Two US Effluent-Impacted Streams: Occurrence and Fate in Water and Sediment, and Selective Uptake in Fish Neural Tissue. *Environmental Science & Technology*, **44**, 1918-1925. <http://dx.doi.org/10.1021/es9022706>

(31) Schultz, M.M., Painter, M.M., Bartell, S.E., Logue, A., Furlong, E.T., Werner, S.L. and Schoenfuss, H.L. (2011) Selective Uptake and Biological Consequences of Environmentally Relevant Antidepressant Pharmaceutical Exposures on Male Fathead Minnows. *Aquatic Toxicology*, **104**, 38-47.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.03.011>

(32) Dipartimento della Protezione Civile

http://www.protezionecivile.gov.it/attivita-rischi/rischio_ambientale/emergenze/emergenza-fiume-sarno

(33) Ente Parco Regionale del Bacino Idrografico del Fiume Sarno <http://www.enteparcodelfiumesarno.it/>

(34) Gazzetta Ufficiale – Senato della Repubblica

https://www.gazzettaufficiale.it/atto/serie_generale/caricaDettaglioAtto/originario?atto.dataPubblicazioneGazzetta=2003-04-07&atto.codiceRedazionale=03A04683&elenco30giorni=false;

Commissione Parlamentare d'inchiesta sulle cause d'inquinamento del fiume Sarno

https://www.senato.it/documenti/repository/commissioni/sarno/documento_conclusivo.pdf

Gazzetta Ufficiale – Comitato interministeriale per la programmazione economica

https://www.gazzettaufficiale.it/atto/serie_generale/caricaDettaglioAtto/originario?atto.dataPubblicazioneGazzetta=2007-04-10&atto.codiceRedazionale=07A03071&elenco30giorni=false

(35) Comando Carabinieri per la Tutela Ambientale Roma – Napoli

<https://www.carabinieri.it/cittadino/informazioni/comunicati-stampa/ambiente-controlli-lungo-la-valle-del-fiume-sarno-117-denunce>

(36) Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Archivio notizie e comunicati

<https://www.minambiente.it/archivio-notizie>; <https://www.minambiente.it/archivio-comunicati-stampa>