Ca' Foscari University of Venice

www.unive.it

Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica DAIS

Piano Nazionale Lauree Scientifiche
Progetto:
Scienze Naturali e Ambientali

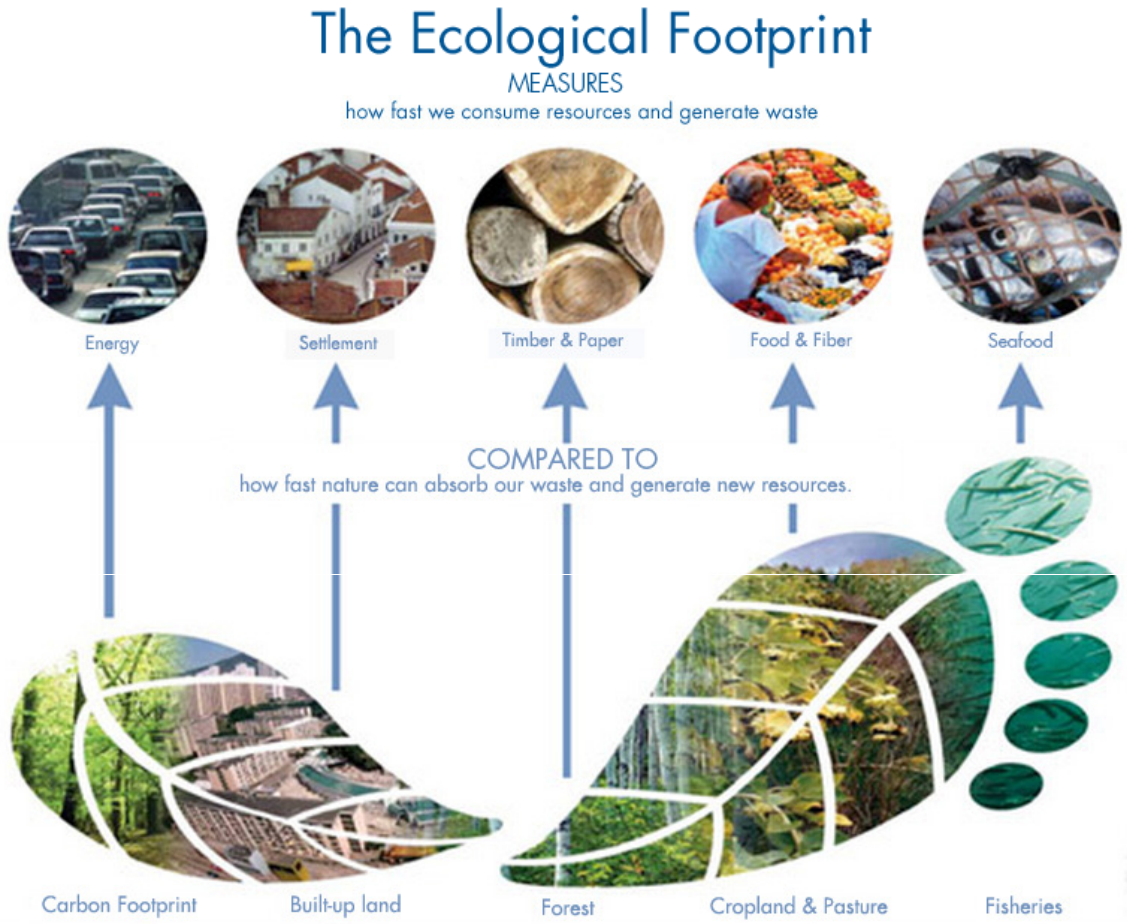
Inquinanti emergenti

Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica
Chimica analitica ambientale
Marco Roman
marco.roman@unive.it

18/11/2019

Sommario

1. *Contaminazione ambientale*
2. *Inquinanti emergenti: definizioni e contesti*
3. *Inquinanti emergenti: classi e sostanze*
4. *Strategie e approcci*

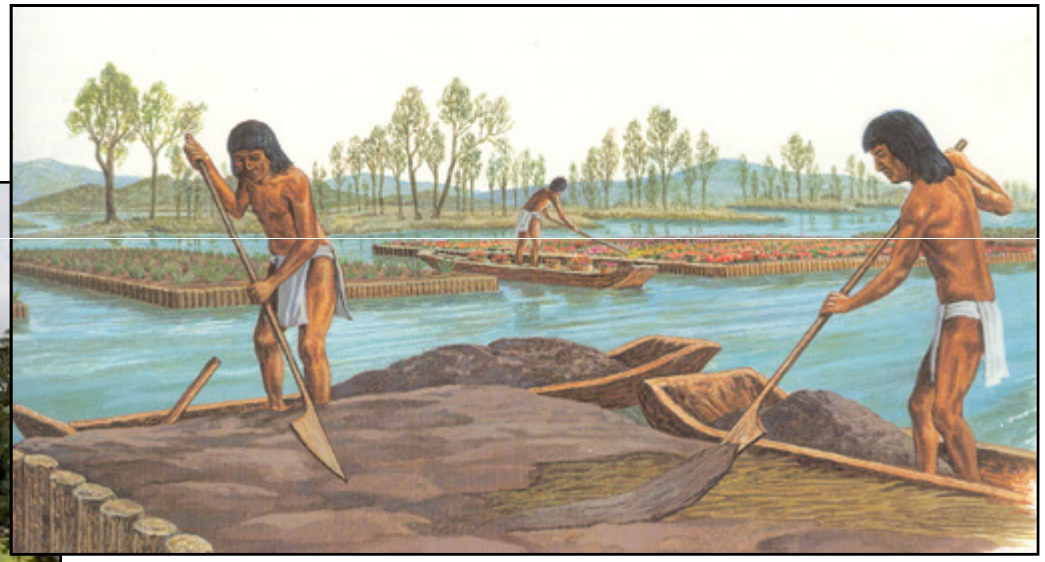


Global Footprint Network

Impronta ecologica: misura delle risorse che preleviamo dall'ambiente…

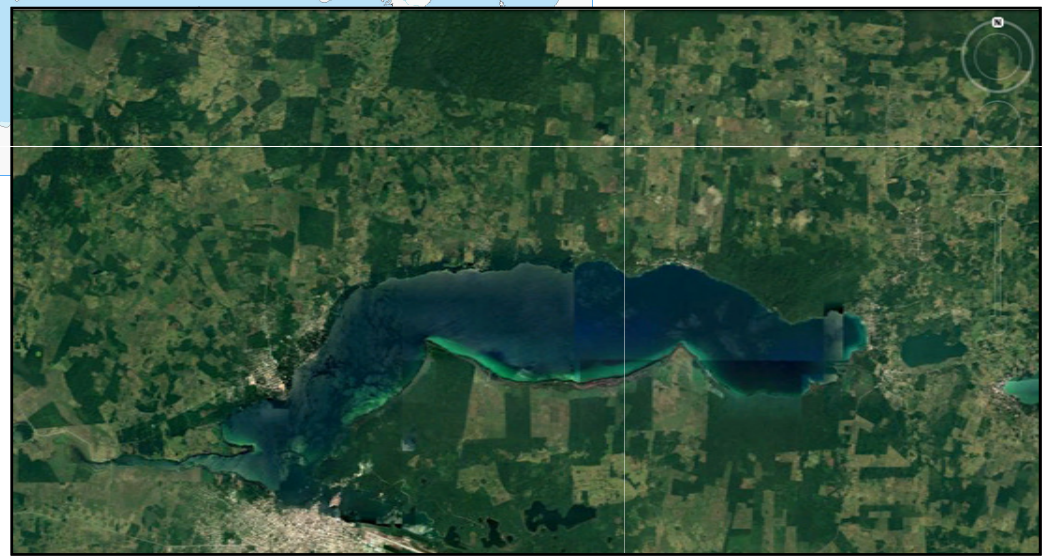
… e cosa dire di quanto invece vi lasciamo irreversibilmente?

La civiltà Maya ha abitato il mesoamerica per oltre 3000 anni fino a 1000 anni fa

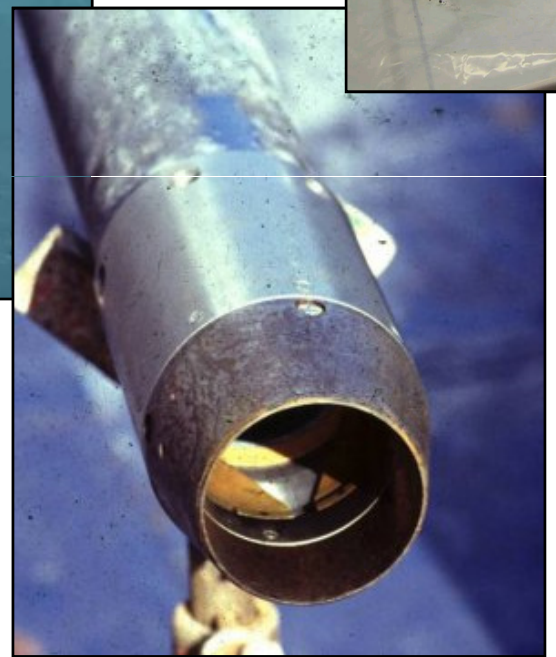


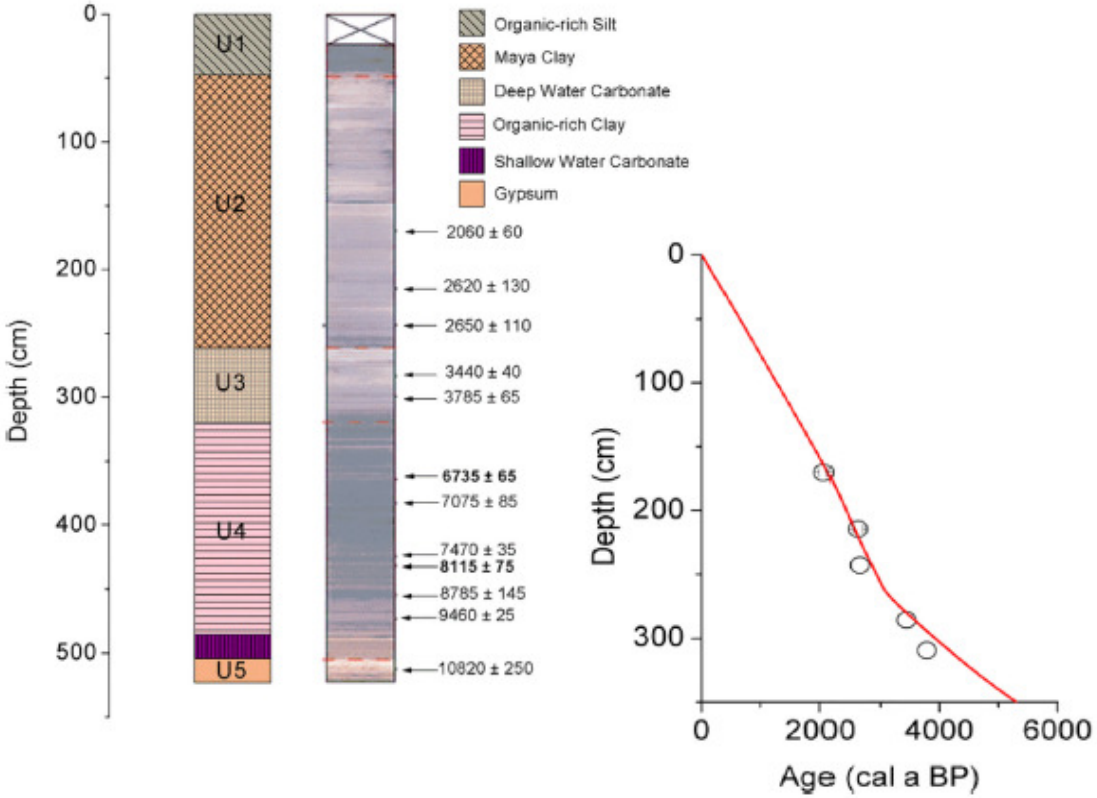
Che impatti ha prodotto sull'ambiente una cultura così primitiva?

Ricostruzione mediante analisi chimiche di carote di sedimento lacustre



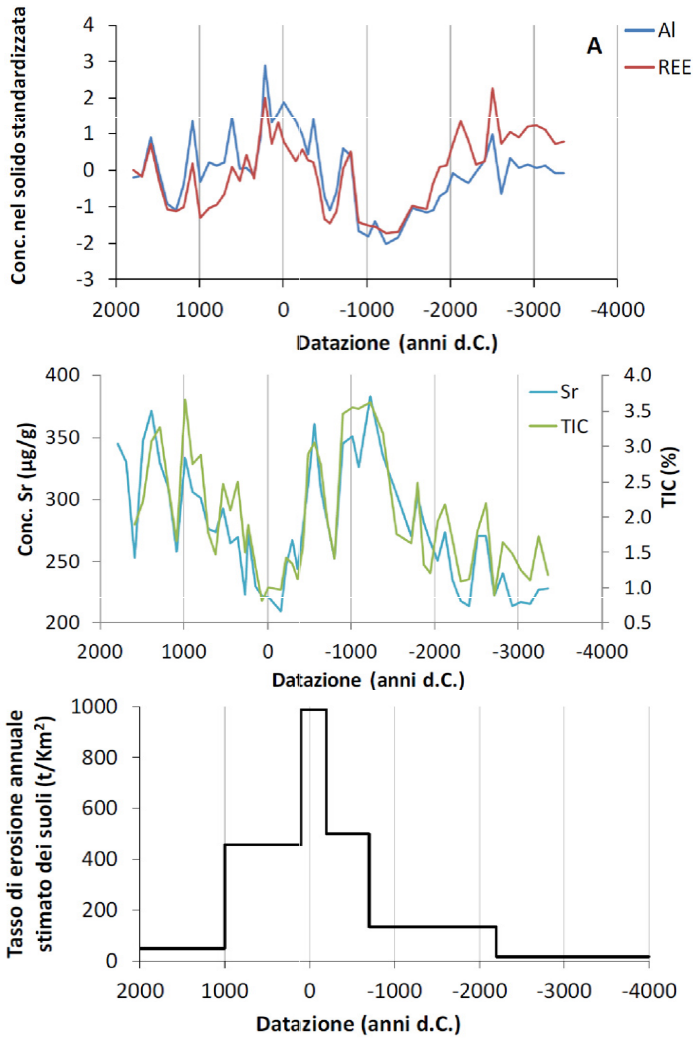
Peten Itza

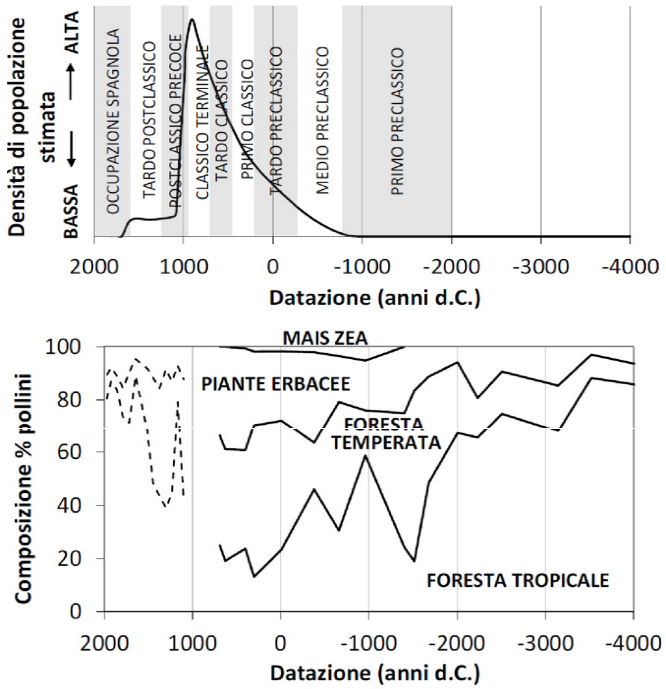




J. Quat. Sci 2018, 33:166

La massima densità di popolazione corrisponde ad un massimo del tasso di erosione dei suoli



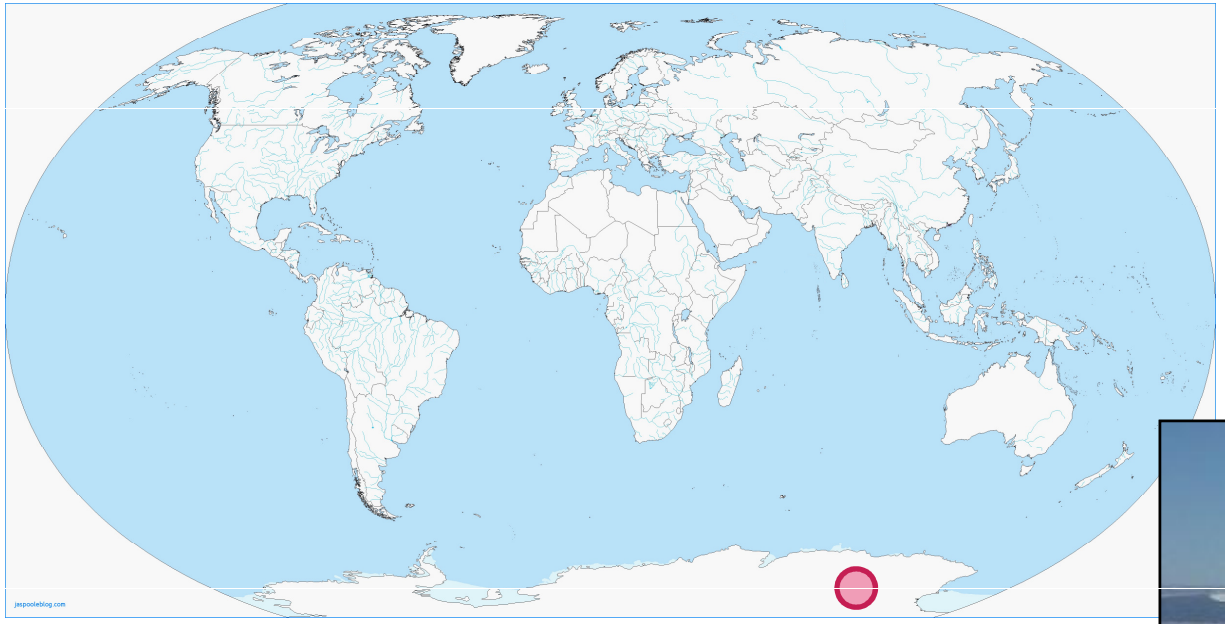


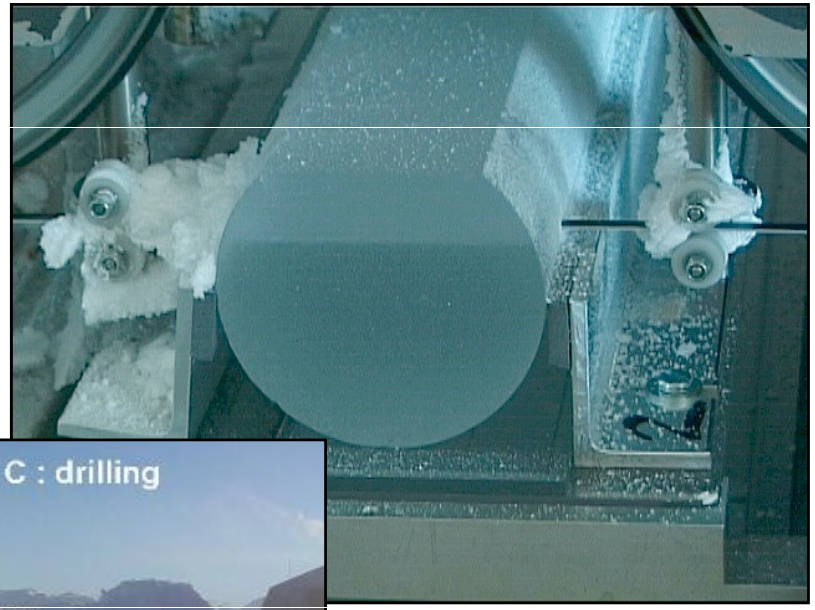
J. Quat. Sci 2018, 33:166

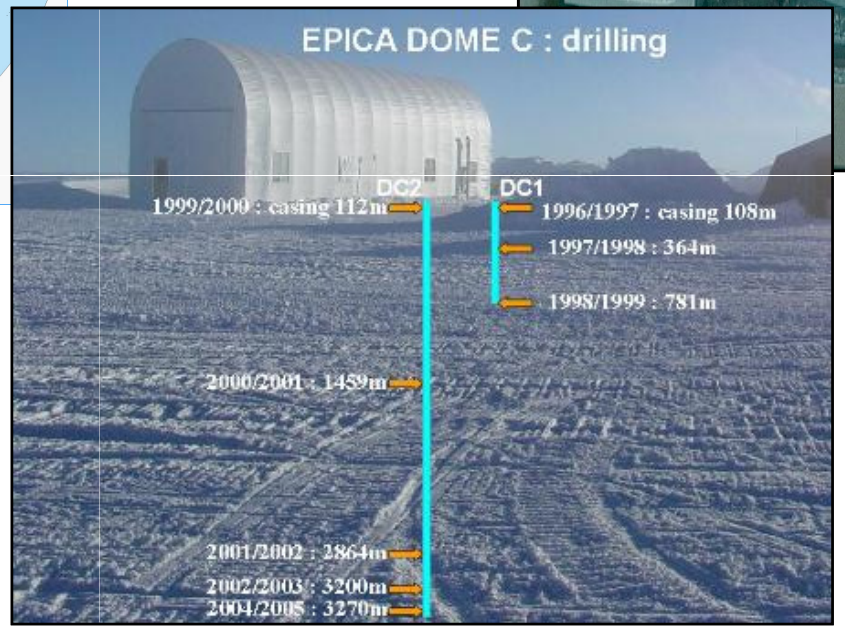
Creative Commons, S. Turner

I Maya non scoprirono nemmeno la ruota, ma furono comunque in grado di distruggere il loro ambiente, e così loro stessi

Quali le conseguenze degli impatti dell'uomo moderno?

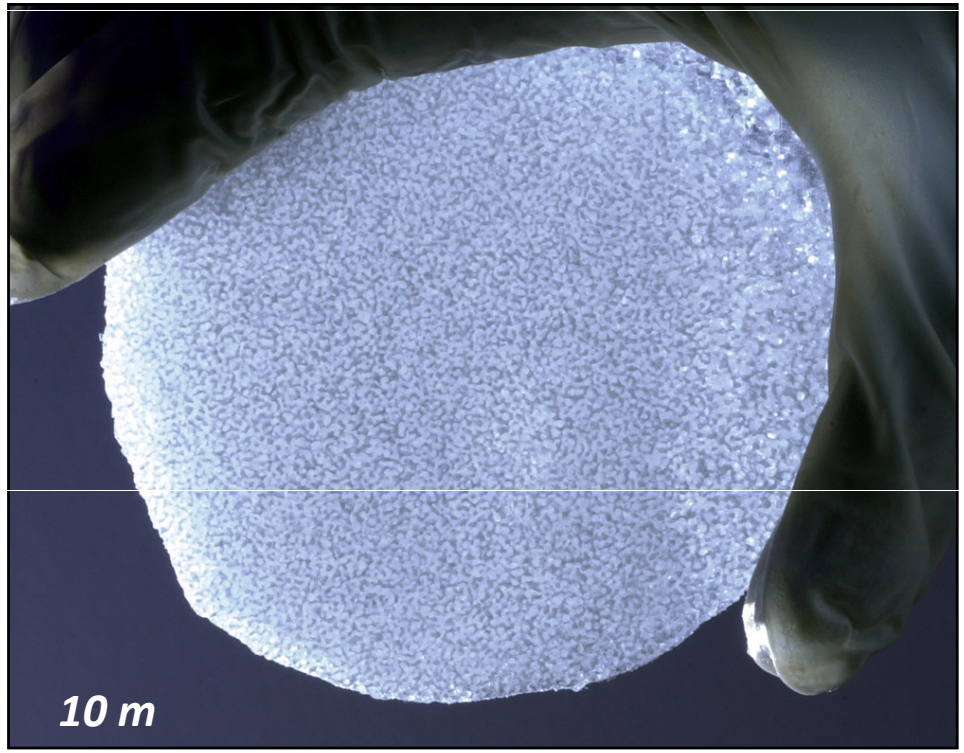


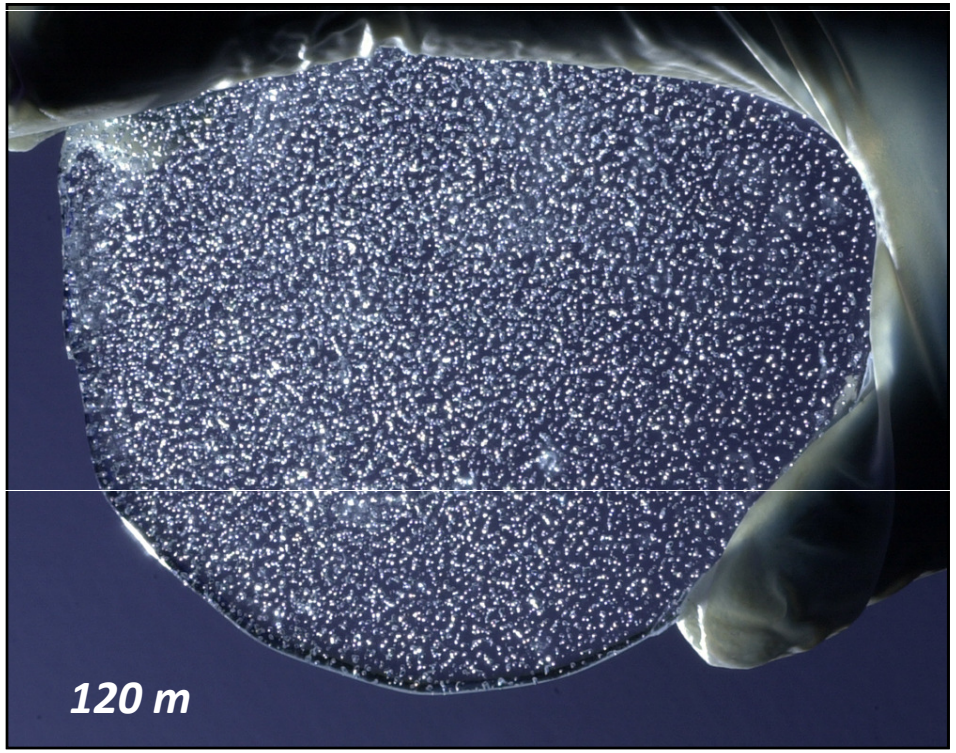


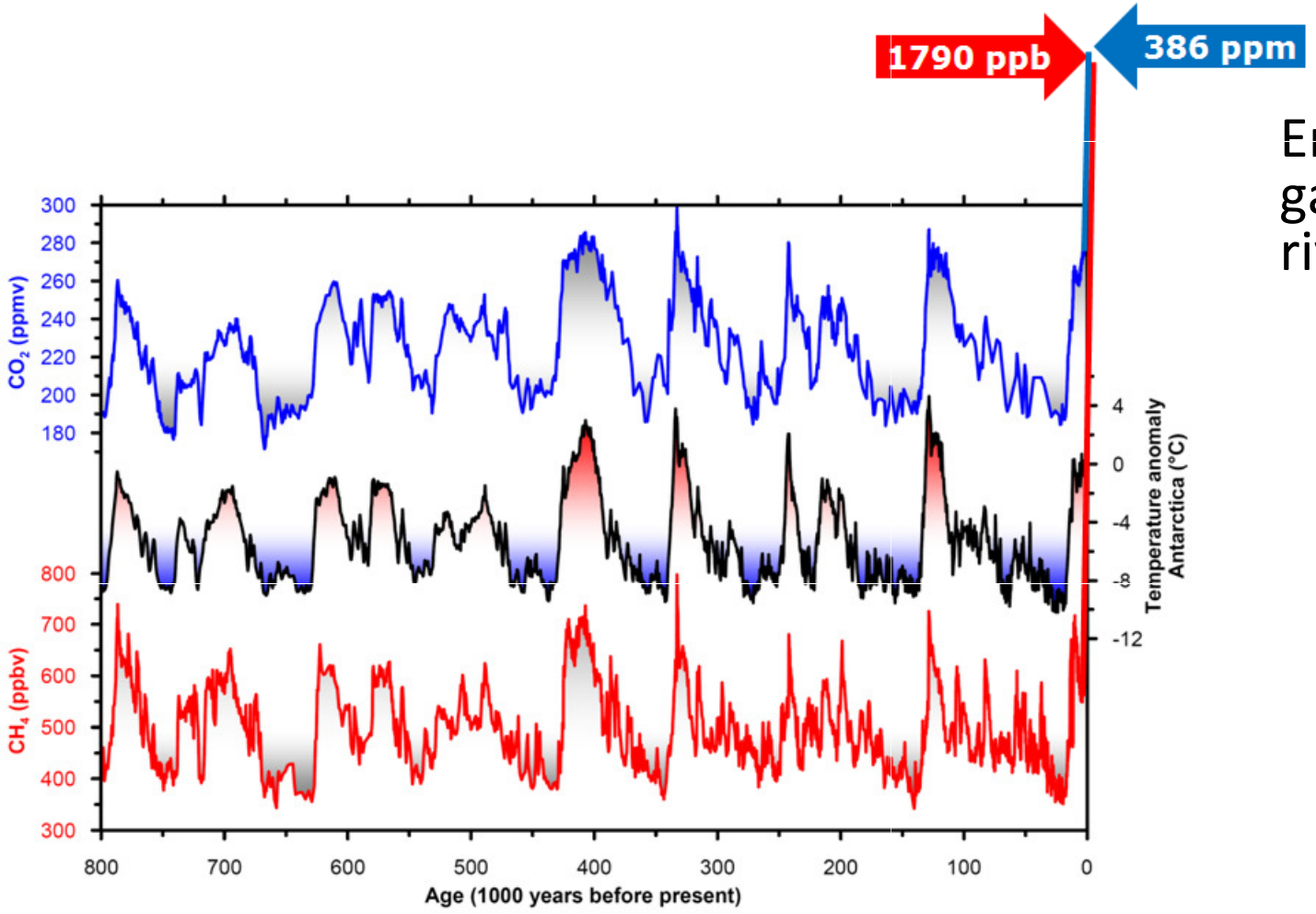


Laurent Augustin, LGGE, Grenoble

EPICA Dome C, sito di carotaggio in Antartide
3270 m spessore della calotta
890 000 anni indietro nel tempo


10 m


120 m



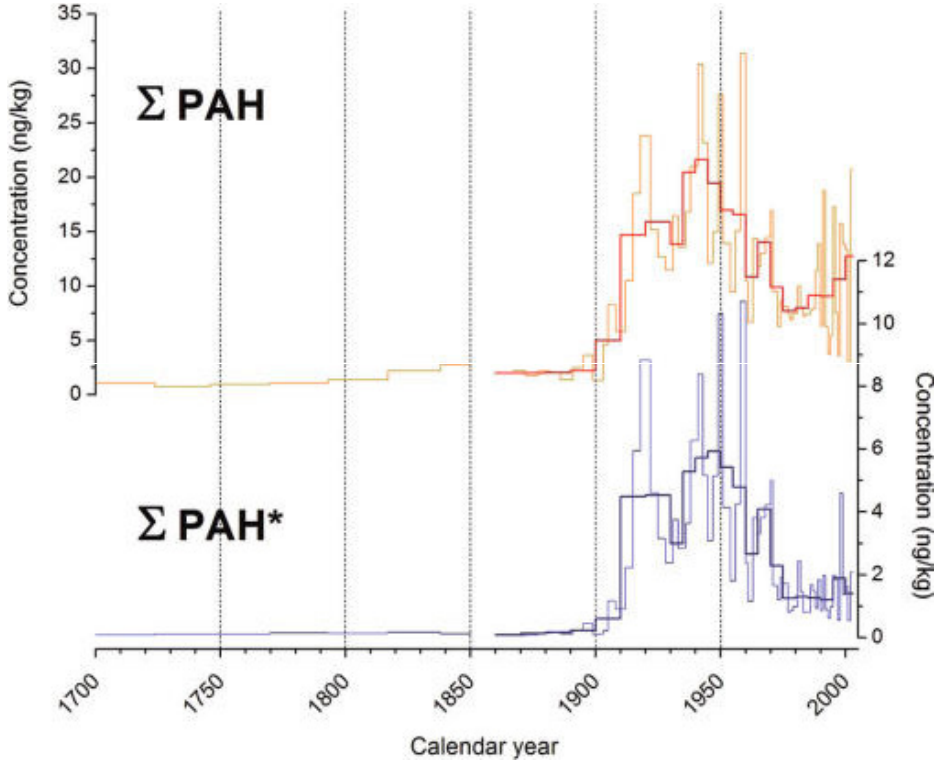
Emissioni ed impatti dei gas serra dalla rivoluzione industriale

Ricostruzione dell'andamento di CO_2, metano e temperatura

Altri impatti più recenti: ghiacciai alpini

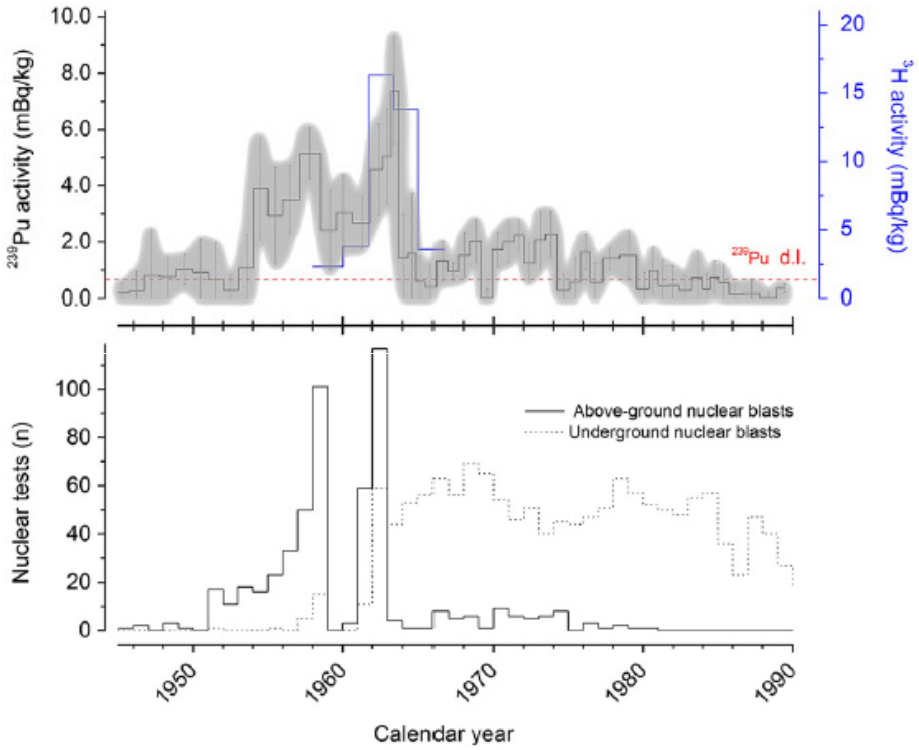
M. Sigl

Inquinanti organici da combustione



Environ. Sci. Technol. 2010, 44: 3260

Radionuclidi emessi dai test nucleari



Atmos. Environ. 2011, 45: 587

LA TUTELA DELL'AMBIENTE OGGI: MONITORAGGIO DELLE SOSTANZE PRIORITARIE

Direttiva Quadro acque 2000/60/CE

Introduce **obiettivi di qualità** chimica/ecologica dei corpi idrici

Decisione 2455/2001/CE

Aggiornamento, istituisce un **elenco di sostanze prioritarie**

Direttiva 2008/105/CE

Definisce gli **standard di qualità** ambientali per l'elenco delle sostanze prioritarie

Direttiva 2009/90/CE

Definisce le specifiche delle tecniche di **monitoraggio e analisi**

Direttiva 2013/39/UE

Aggiornamento

Alaclor	Fluorantene	Pentaclorofenolo
Antracene	Esaclorobenzene	Idrocarburi policiclici aromatici
Atrazina	Esaclorobutadiene	*(Benzo(a)pirene)*
Benzene	Esaclorocicloesano	*(Benzo(b)fluoroantene)*
Difenileteri bromati	*(gamma-isomero, lindano)*	*(Benzo(g,h,i)perilene)*
Cadmio e composti	Isoproturon	*(Benzo(k)fluoroantene*
C_{10-13}-cloroalcani	Piombo e composti	*(Indeno(1,2,3-cd)pirene)*
Clorfenvinfos	Mercurio e composti	Simazina
Clorpyrifos	Naftalene	Composti del tributilstagno
1,2-Dicloroetano	Nichel e composti	*(Tributilstagno-catione)*
Diclorometano	Nonilfenoli	Triclorobenzeni
Ftalato di bis(2-etilesile) (DEHP)	*(4-(para)-nonilfenolo)*	*(1,2,4-triclorobenzene)*
Diuron	Octilfenoli	Triclorometano *(Cloroformio)*
Endosulfan	*(para-terz-octilfenolo)*	Trifluralin
(alpha-endosulfan)	Pentachlorobenzene	
Tetracloruro di carbonio	Endrin	Tetracloro-etilene
Aldrin	Isodrin	Tricloro-etilene
Dieldrin	DDT	

INQUINANTI EMERGENTI

Attualmente **non inseriti nei programmi** di monitoraggio di routine a livello UE, ma che **potrebbero presentare un rischio** significativo tale da renderne necessaria la regolamentazione, in base ai loro potenziali effetti (eco)tossici, oltre che alle loro concentrazioni nell'ambiente acquatico (2013/39/UE)

Non necessariamente sostanze «nuove», bensì di **presenza/ecotossicità** recentemente emersa

La watch list

Direttiva 2013/39/UE

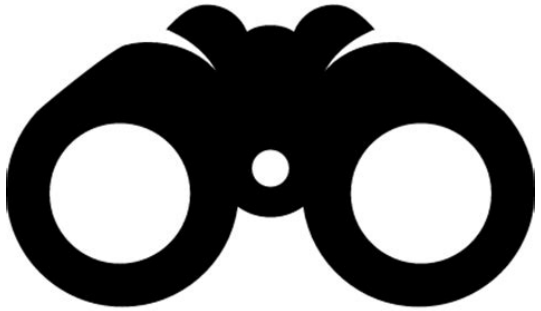
predisposizione Watch List di monitoraggio dinamico in EU per eventuale inclusione nella lista prioritaria.

Decisione 2015/495/UE

primo elenco

Decisione 2018/840/UE

aggiornamento



Watch list «ufficiale»

estrogeni naturali e sintetici, pesticidi, sostanze farmaceutiche, composti chimici usati in cosmetica, alimenti e materiali

Altre sostanze di interesse

bisfenolo A (BPA), composti perfluoroalchilici (PFAS), glifosato e suoi derivati, microplastiche e fragranze

Sostanza/gruppo di sostanze della Watch List	Tipologia/utilizzo	Presente nella WL 2015	Presente nella WL 2018
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	Sostanza farmaceutica - estrogeno di sintesi	SI	SI
17-beta-estradiolo (E2)	Estrogeno naturale (uomo, animali) Sostanza farmaceutica (naturale o di sintesi)	SI	SI
estrone (E1)	Estrogeno naturale prodotto di degradazione di E2	SI	NO
diclofenac	Sostanza farmaceutica (uso umano e veterinario)	SI	NO
2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo (BHT)	Antiossidante (contenuto in alimenti, cosmetici, materiali)	SI	NO
4-metossicinnamato di 2-etilesile (EHMC)	Filtro UV (contenuto in cosmetici, materiali)	SI	NO
Antibiotici macrolidi (eritromicina, claritromicina, azitromicina)	Sostanze farmaceutiche (uso umano e veterinario)	SI	SI
Metiocarb	Insetticida, acaricida, molluschicida	SI	SI
Neonicotinoidi (imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidin, acetamiprid)	Insetticidi, molluschicidi (uso agricolo, Imidacloprid anche veterinario)	SI	SI
Ossadiazone	Erbicida	SI	NO
Tri-allato	Erbicida	SI	NO
Metaflumizone	Pesticida	NO	SI
Amoxicillina	Sostanza farmaceutica (antibiotico)	NO	SI
Ciprofloxacina	Sostanza farmaceutica (antibiotico)	NO	SI

https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/updated-surface-water-watch-list-adopted-commission

FARMACI

- Sostanze chimiche utilizzate principalmente per prevenire o curare **malattie** umane e animali
- **Gruppi terapeutici**: antibiotici, analgesici e antidolorifici, farmaci cardiovascolari e regolatori dei lipidi nel sangue, terapie ormonali, antidepressivi, antiepilettici
- Uso **umano** + uso **veterinario**
- Rilascio **indiretto**, **diretto** e **metaboliti**

FARMACI

Sono specificatamente progettati per essere assorbiti e **biologicamente attivi** con target specifici per determinati meccanismi metabolici, enzimatici o di segnalazione cellulare

- Eventualmente liposolubili e bioaccumulabili
- Interferenti endocrini (ormoni)
- Antibiotici (impatto sull'ecosistema e resistenza microbica)
- Metabolizzabili

FARMACI

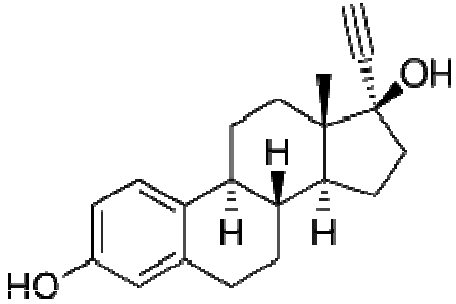
- L'uso di ingredienti attivi nei prodotti farmaceutici autorizzati in Europa è monitorato dall'**Agenzia europea per i medicinali** (EMA) e le informazioni sono disponibili attraverso una banca dati online

- Il consumo di prodotti farmaceutici è monitorato da ogni stato membro

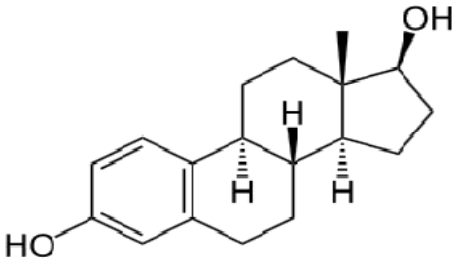
- in Italia **l'Agenzia italiana per i prodotti farmaceutici (AIFA**) ospita l'Osservatorio nazionale sull'uso dei prodotti farmaceutici (OsMED) che pubblica le **stime annuali** del consumo di prodotti farmaceutici con focus su scala regionale

FARMACI

Con benzodiazepine e farmaci per la disfunzione erettile, i contraccettivi orali sono i farmaci in classe C più venduti



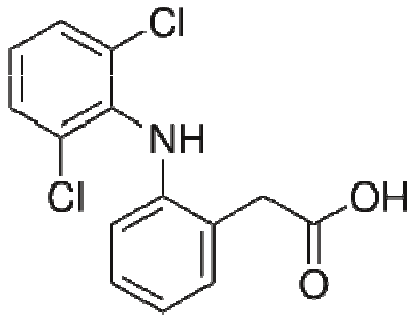
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)
ormone sessuale femminile sintetico, metabolita del mestranolo, l'estrogeno utilizzato nei *contraccettivi* e per le terapie ormonali durante la menopausa



17-beta-estradiolo (E2)
ormone sessuale femminile *naturale* prodotto durante il periodo fertile, utilizzato come estrogeno nelle *terapie ormonali in menopausa*. Vietato per usi non terapeutici in medicina veterinaria

FARMACI

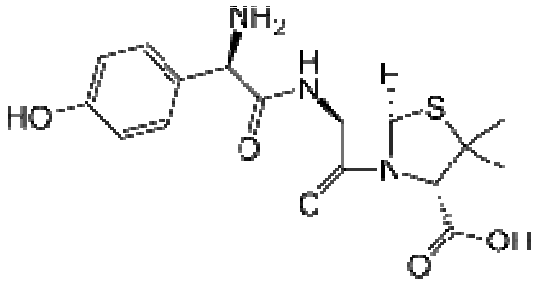
Gli anti infiammatori non steroidei sono i principi attivi per automedicazione (classe C-bis) più venduti



Diclofenac

In Italia al primo posto per la spesa nazionale in farmaci per l'automedicazione, segue l'ibuprofene. Trend i aumento

FARMACI



Amoxicillina

antibiotico beta-lattamico per il trattamento delle infezioni batteriche. Al primo posto in termini di spesa nazionale e regionale nella categoria di antibiotici di applicazione sistemica. Ampio utilizzo in *veterinaria* (gatti, cani, pecore, maiali, galline, tacchini, anatre e bovini).

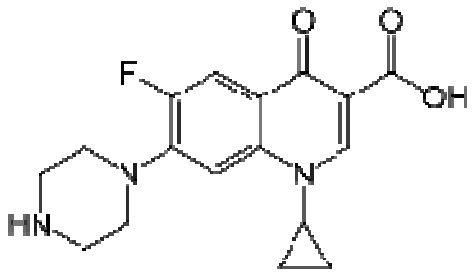
- In acqua viene *rapidamente degradata* producendo *intermedi* che si sospettano più persistenti e potenzialmente più tossici della molecola originaria

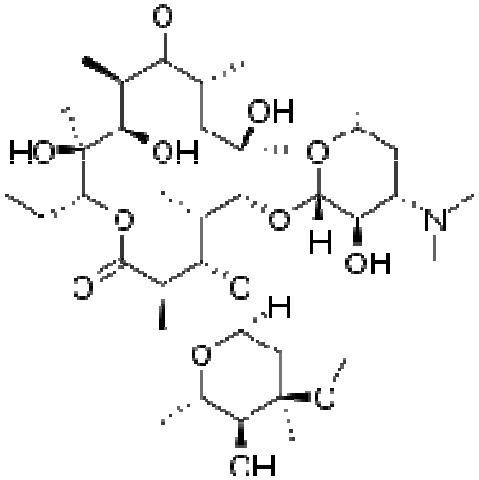
- Può *bioaccumularsi* nei tessuti muscolari dei pesci, comportando rischi per il consumo umano (risposte immunoallergiche) e sviluppo di *resistenza batterica*

FARMACI

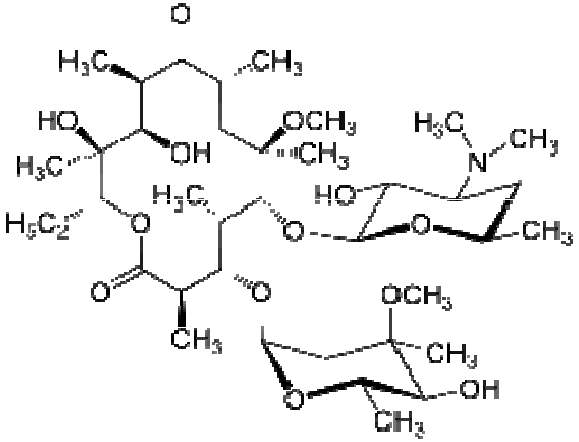
Altri antibiotici

Ciprofloxacina



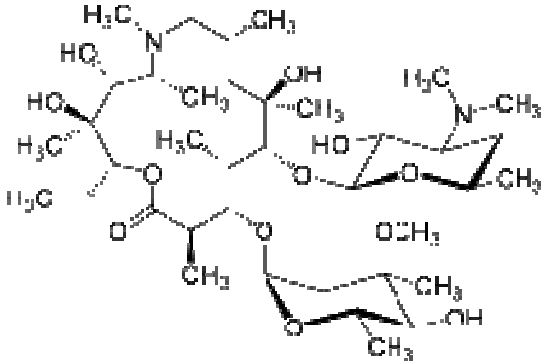


Erythromycina



Clarithromycina

Azithromycina



PRODOTTI FITOSANITARI

I prodotti fitosanitari (PPP) sono **pesticidi** che vengono principalmente utilizzati per mantenere in salute le colture (o altre piante utili o desiderabili) e per impedire loro e i loro prodotti di essere distrutti da malattie e infestazioni.

Includono **erbicidi, fungicidi, insetticidi, acaricidi, molluschicidi, regolatori della crescita delle piante e repellenti** (mentre i "pesticidi" sono una classe più ampia che include anche biocidi, destinati all'uso non vegetale).

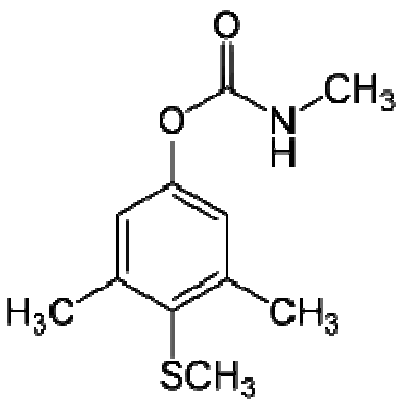
Sono utilizzati principalmente nel settore agricolo, ma anche nella silvicoltura, nell'orticoltura, nelle aree ricreative e nei giardini domestici. Generalmente commercializzati come **miscele**.

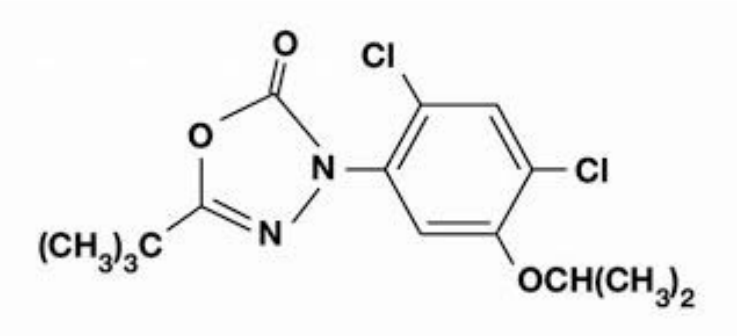
PRODOTTI FITOSANITARI

- Ampiamente regolamentati **l'Agenzia europea per la sicurezza alimentare (EFSA)** valuta le sostanze attive utilizzate nei PPP e gli Stati membri valutano e autorizzano i prodotti a livello nazionale. I prodotti fitosanitari sono principalmente disciplinati dal regolamento quadro (CE) n. 1107/2009.

- I dati per la quantità venduta in Veneto sono forniti da **ARPAV** e la composizione di ciascun prodotto è disponibile come banca dati presso il Ministero dell'Ambiente.

PRODOTTI FITOSANITARI

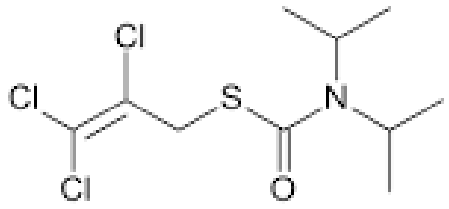




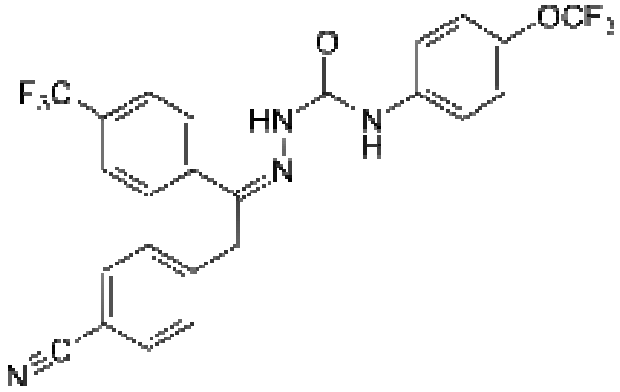
Oxadiazon
Erbicida

Methiocarb
Insetticida e repellente per uccelli per colture di mais
Bandito come molluschicida

PRODOTTI FITOSANITARI

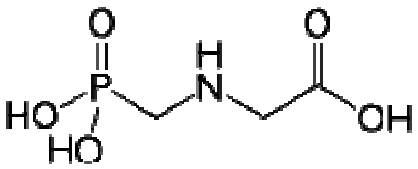


Triallate (S-2,3,3-tricloroallil-di-isopropil-tiocarbamato) erbicida carbamotioato ampiamente usato per controllare le erbe annuali e perenni in grano, orzo, legumi e numerose altre colture. Il suo utilizzo, negli ultimi decenni, ha superato le 500 tonnellate all'anno in alcuni paesi europei



Metaflumizone
Insetticida, l'EFSA ha riesaminato questo PPP per la valutazione del rischio su richiesta di **BASF** nel 2013.

PRODOTTI FITOSANITARI

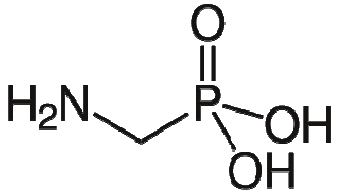


Glifosato

Ingrediente erbicida non selettivo per pesticidi, tra i più usati al mondo in agricoltura e orticoltura. Vengono generalmente applicati prima della semina e come trattamento essiccante pre-raccolta, accelerando e uniformando il processo di maturazione

Nel marzo 2019 la Commissione europea ha annunciato un piano per l'istituzione di un gruppo di Stati membri che fungeranno da correlatori per la prossima valutazione del glifosato. Se il piano viene approvato, il *gruppo di valutazione sul glifosato* (AGG) valuterà il fascicolo di domanda e preparerà un progetto di relazione di valutazione del rinnovo che dovrà essere *riesaminata dall'EFSA* nel 2021

PRODOTTI FITOSANITARI



Il metabolita primario del glifosato è **l'acido amminometilfosfonico** (AMPA), che non ha rilevanza ecotossicologica, ma per motivi precauzionali, è stato proposto come *residuo rilevante* a causa dei frequenti rilevamenti nelle acque superficiali e sotterranee e degli usi previsti diffusi del glifosato in quasi tutte le colture.

INSETTICIDI NEONICOTINOIDI

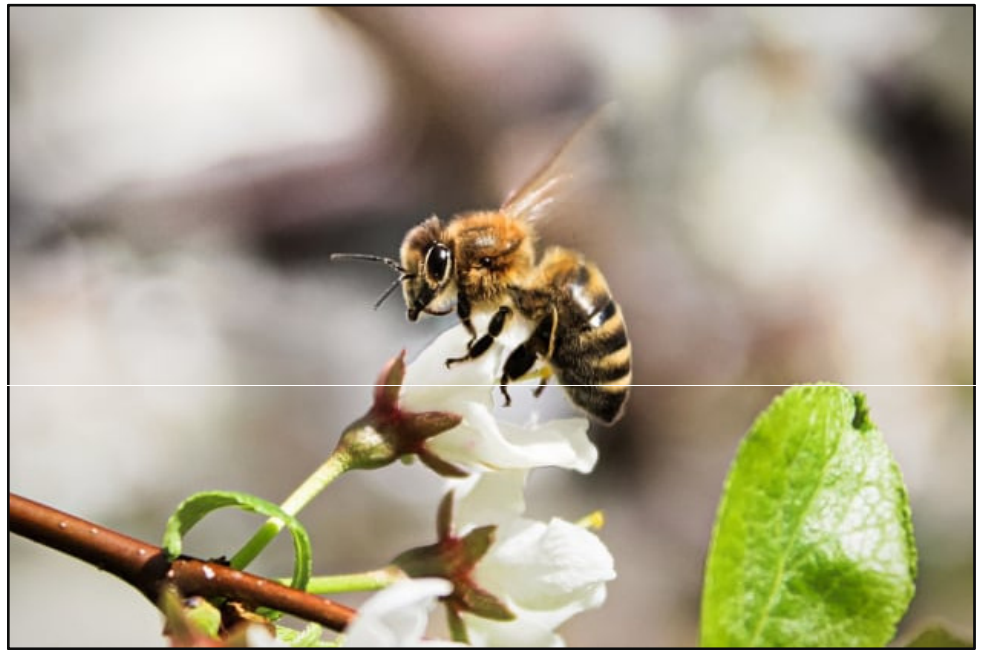
- pesticidi neonicotinoidi sistemici scoperti alla fine degli anni ‘80: *imidacloprid*, acetamiprid, thiacloprid, *tiamethoxam*, *clothianidin*.

- Sono attualmente gli insetticidi più utilizzati al mondo. Si stima che insieme al fipronil rappresentino un terzo del mercato mondiale degli insetticidi e che nel 2010 a livello globale l'imidacloprid, il composto più rappresentativo, sia stato prodotto in circa 20.000 tonnellate. Sono utilizzati su larga scala per la protezione delle piante (colture, ortaggi, frutta), come prodotti veterinari, biocidi per il controllo dei parassiti degli invertebrati nell’acquacoltura.

- *Persistenti e neurotossici*, identificati come principali responsabili della drastica diminuzione di insetti e artropodi in tutta Europa osservata dai primi anni 2000.

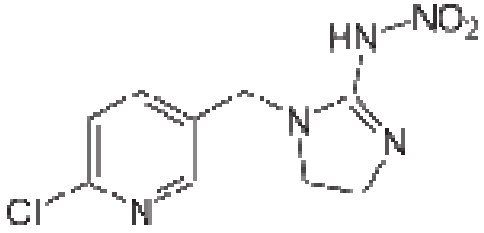
INSETTICIDI NEONICOTINOIDI

- Contaminazione attraverso la **cuticola** dei semi trattati: letali per gli insetti e per gli uccelli
- **accumulo e persistenza nei suoli** agricoli (emivita oltre i 1.000 giorni)
- **Idrosolubili**, si disperdono nei corsi d'acqua e penetrano nelle falde
- I **metaboliti** possono essere a loro volta **tossici**



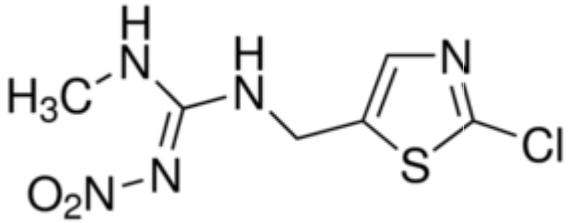
INSETTICIDI NEONICOTINOIDI

Neonecotinoidi soggetti a restrizioni in EU (2018)
trattamento delle sementi e del suolo vietato in UE per le **colture allettanti per le api** e per i cereali ad eccezione degli usi nelle **serre** e per i cereali invernali

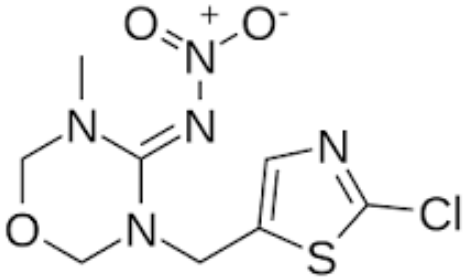


Imidacropid

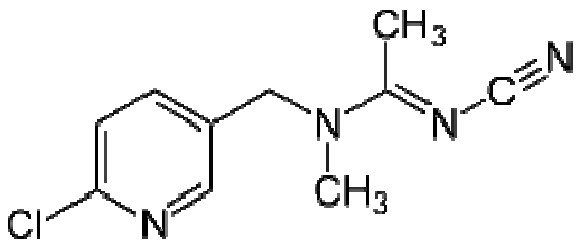
Clothianidin



Tiamethoxam

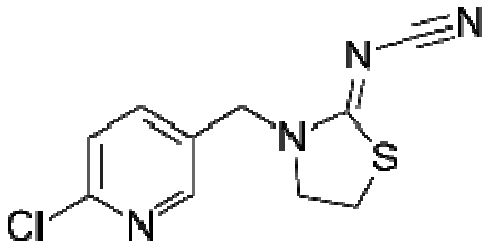


INSETTICIDI NEONICOTINOIDI



Acetamiprid

controllo delle specie di parassiti afidi in colture di ortaggi a foglia, agrumi, pomacee, uva, cotone, e piante ornamentali



Thiacloprid

controllo delle specie di parassiti afidi nei frutteti e nelle verdure

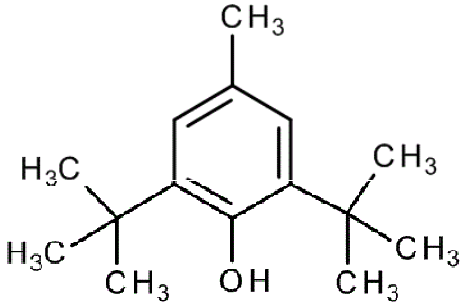
PRODOTTI CHIMICI INDUSTRIALI

Le sostanze chimiche industriali prodotte e potenzialmente rilasciate in atmosfera e nelle acque in EU sono monitorate nell'ambito della Task Force sui registri delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti (PRTR) dell'**Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico** (OCSE), in collaborazione con la Commissione economica per l'Europa delle **Nazioni Unite** (UNECE).

Il **registro europeo delle emissioni e dei trasferimenti di inquinanti** (E-PRTR) è in linea con la direttiva UE sulle emissioni industriali (**Parlamento europeo e Consiglio**, 2010) ed è organizzato come una **banca dati geografica**, contenente dati per ciascuna delle 30000 strutture industriali che coprono più di 65 attività economiche in Europa.

Le sostanze inquinanti monitorate attraverso questo sistema comprendono **metalli pesanti, pesticidi, gas serra e diossine**.

PRODOTTI CHIMICI INDUSTRIALI



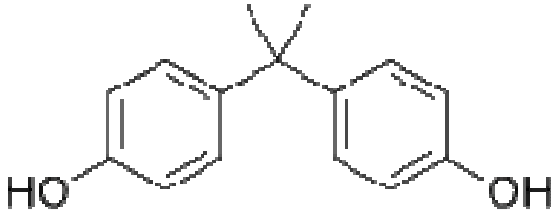
2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo (butilidrossitoluene - BHT)

antiossidante usato dagli anni '50 per preservare e stabilizzare la freschezza, il valore nutritivo, il sapore e il colore degli alimenti e dei mangimi, la stabilità di prodotti farmaceutici e cosmetici, la durata della gomma e della plastica.

- L'uso di BHT *come additivo alimentare (E321) non è generalmente considerato pericoloso* per la salute pubblica

- *Tossico per gli organismi acquatici*, in ambiente è degradato biologicamente a 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzaldeide (BHT-CHO) sospetto cancerogeno

PRODOTTI CHIMICI INDUSTRIALI



2,2-bis (4-idrossifenil) propano o **bisfenolo A (BPA)**

utilizzato come intermedio (**legante, plastificante e indurente**) in materie plastiche, vernici/lacche, materiali leganti e materiali di riempimento. Additivo per ritardanti di fiamma, liquidi per freni e carte termiche. Circa il 95% del BPA prodotto nell'industria viene utilizzato per produrre materie plastiche, in particolare resine di **policarbonato** (71%) e **resine epossidiche** (29%). A causa della crescente domanda di policarbonati e resine epossidiche, la produzione di BPA è cresciuta costantemente negli ultimi anni: la domanda globale era di 3,2, 3,9 e 5,0 milioni di tonnellate rispettivamente nel 2003, 2006 e 2010.

- Il Reg. 2006/141/CE nel vieta l'uso per la fabbricazione di **biberon di policarbonato** per lattanti, in virtù del principio di precauzione

- Secondo **l'ECHA** le evidenze sono complessivamente sufficienti per considerare il BPA in grado di danneggiare la funzione riproduttiva (2014) e agire come un **interferente endocrino** (2017), con particolare vulnerabilità per i neonati

- Nel 2015 il gruppo di esperti scientifici EFSA Il conclude che **ai livelli di esposizione correnti** il BPA non pone alcun timore per la salute dei consumatori di alcuna fascia di età (compresi feti, neonati e adolescenti). Potrebbe avere effetti sul sistema immunitario degli animali

- Il Reg. 2018/213/CE introduce ulteriori restrizioni all'uso

- Una nuova valutazione EFSA è in corso e terminerà nel 2020

COSMETICI

Vasta gamma di prodotti per **l'igiene e la cura personale** (sapone, shampoo, dentifricio), e prodotti di lusso come **trucchi e profumi**.

La banca dati della Commissione europea per informazioni su sostanze e ingredienti cosmetici (**CosIng**) contiene tutte le sostanze chimiche applicate nei cosmetici.

Il **progetto** europeo Integrated In SilicoModels per la previsione della tossicità a dosi ripetute nell'uomo dei cosmetici per ottimizzare la sicurezza (**COSMOS**) ha anche pubblicato un **database** sugli ingredienti cosmetici in cui sono riportati i dati di sicurezza e sono evidenziati collegamenti ad altri database istituzionali (ad esempio EFSA, ECHA).

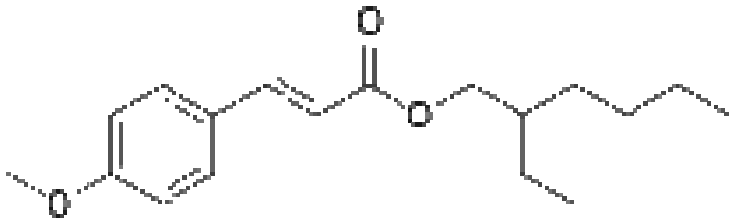
http://www.cosmostox.eu

COSMETICI

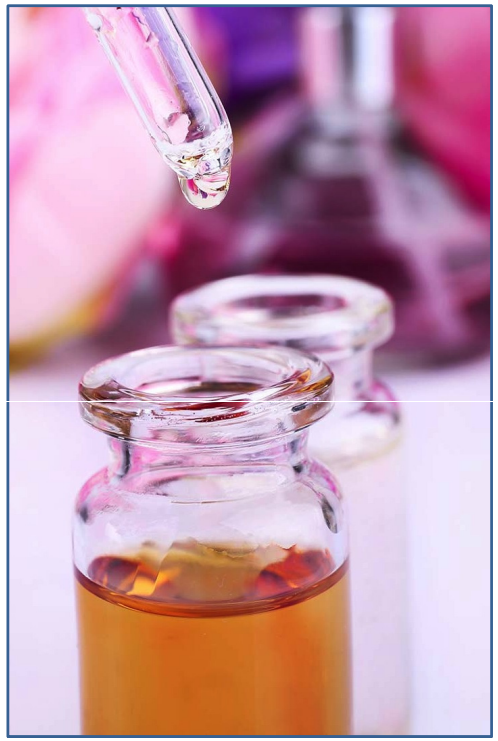
2-etilesil-4-metossicinnamato (EHMC)

filtro UV organico utilizzato in molti prodotti per la cura personale

- Effetti estrogenici noti sul biota e sull'uomo (attività **estrogenica** *in vivo* e *in vitro* riconosciuta su pesci e mammiferi, ma anche altre interferenze endocrine).



FRAGRANZE



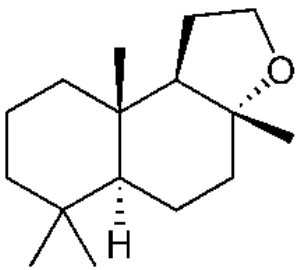
- Utilizzati nella maggior parte dei cosmetici, prodotti per la cura personale, e per la casa
- **Semi-volatili**, relativamente **persistenti** e stabili in ambiente, subiscono **trasporto a lungo raggio** e sono stati individuati come contaminanti su scala globale
- Alcuni sono classificati come allergeni, ma non ci sono dati chiari sull'ecotossicità

FRAGRANZE

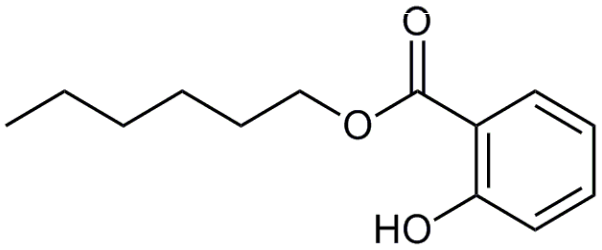
Allergeni obbligatori in etichetta secondo la Direttiva 2003/15/CE

2-benzil-idene-eptanale	Alcool 4-metossibenzilico
2-benzil-idene-eptanale	Cinnamato di benzile
Alcool benzilico	Farnesolo
Alcool cinnamilico	2-(4-ter-butilbenzil)propional aldeide
Citrale	Linalolo
Eugenolo	Benzoato di benzile
7-idrossicitronellolo	Citronellolo
Isoeugenolo	a-esil-cinnamaldeide
2-pentil-3-fenilprop-2-ene-1-olo	(R)-p-menta-1,8-diene
Salicilato di benzile	Ott-2-inoato di metile
Cinnamaldeide	3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-cicloesene-1-il)-3-butene-2-one
Cumarine	*Estratto di Evernia prunastri*
Geraniolo	*Estratto di Evernia furfuracea*
4-(4-idrossi-4-metil-pentil)cicloes-3-ene-carbaldeide	

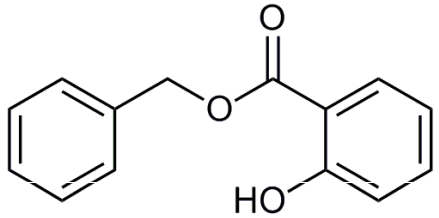
FRAGRANZE



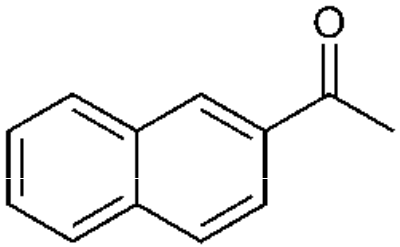
Ambrofix



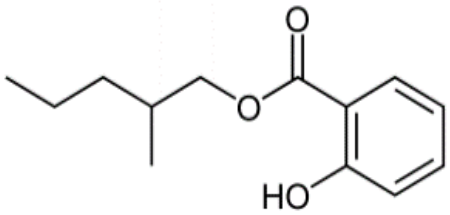
Hexyl salicylate



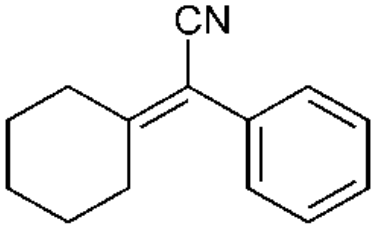
Benzyl salicylate



Oranger Crystals



Amyl salicylate

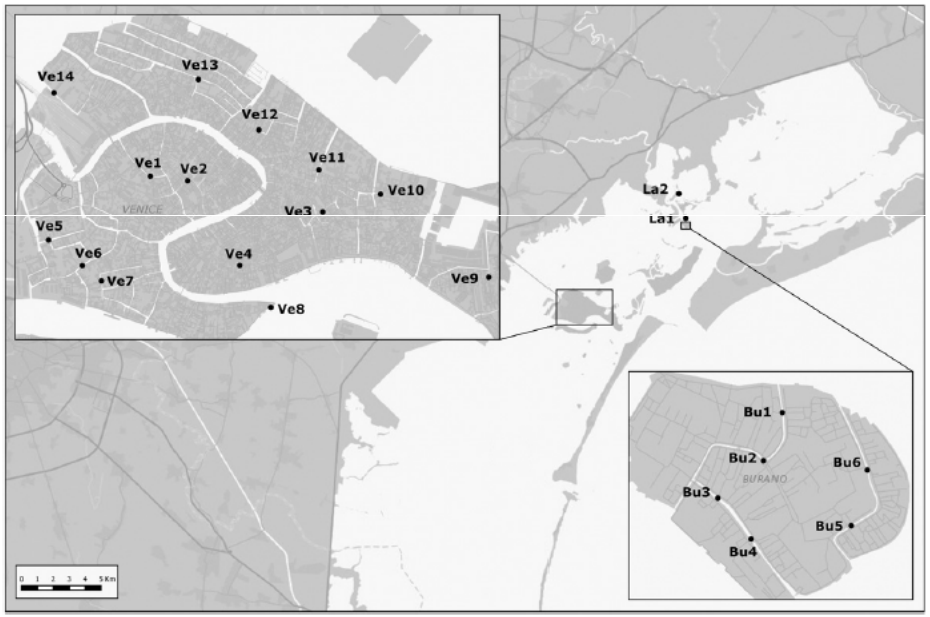


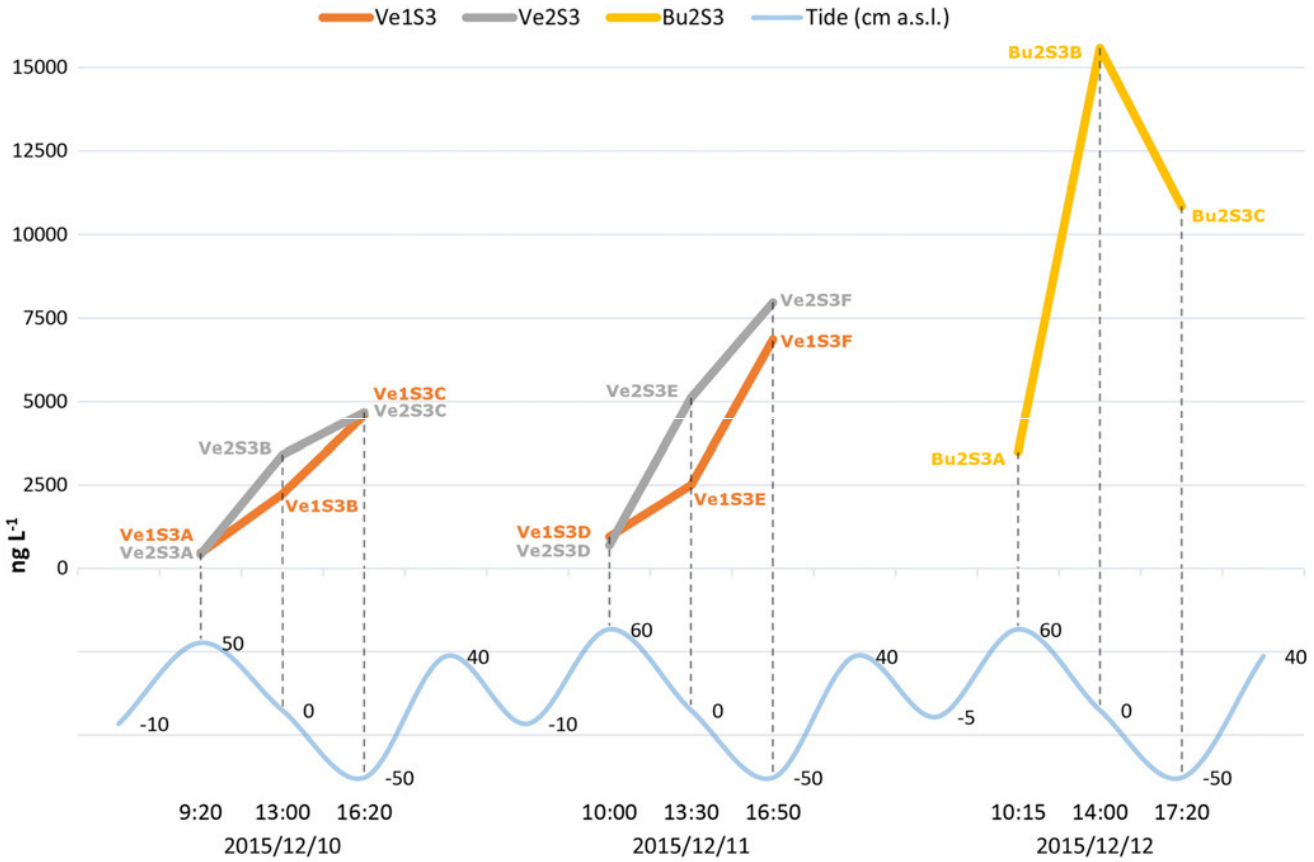
Peonile

FRAGRANZE

Vecchiato et al. Sci. Tot. Env 2016, 566:1362

In laguna di Venezia



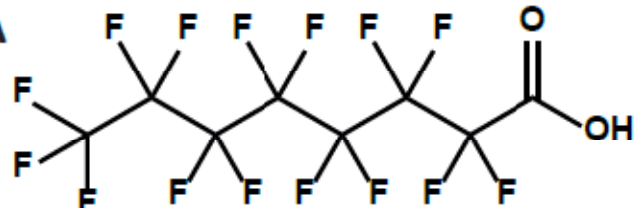


SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE (PFAS)

I PFAS sono un ampio gruppo di sostanze di sintesi che presentano una catena alchilica fluorurata idrofobica ed un gruppo funzionale idrofilico, che vi conferiscono proprietà tensioattive.

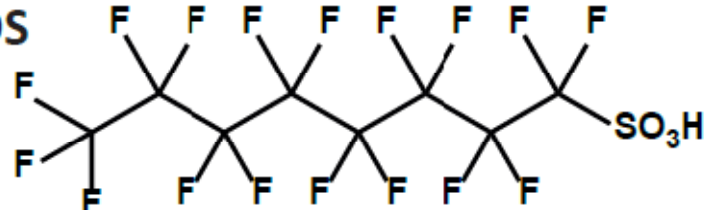
Le loro proprietà fisico-chimiche e biologiche uniche li rendono **resistenti** all'idrolisi, al calore, alla fotolisi e alla biodegradazione

PFOA



Acido perfluoroottanoico

PFOS



Acido perfluoroottansolfonico

SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE (PFAS)

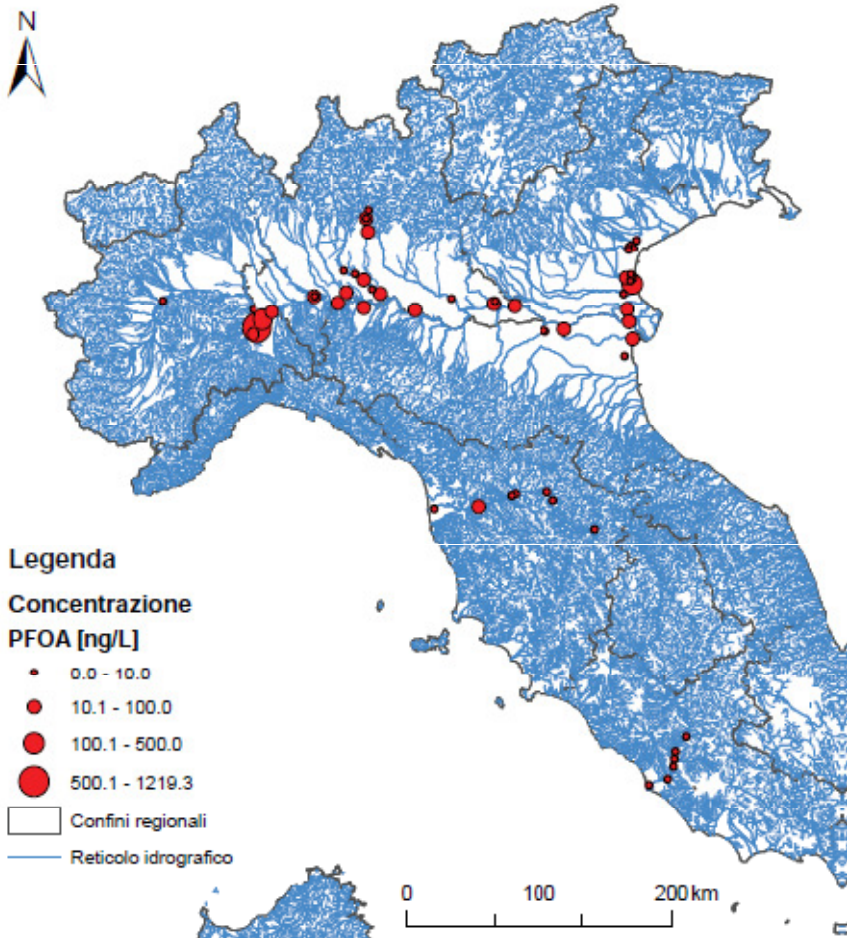
Utilizzati a partire dagli anni ’50 come **emulsionanti e tensioattivi** in prodotti per la pulizia, nella formulazione di insetticidi, rivestimenti protettivi, schiume antincendio, vernici, materiali tessili, materiali da costruzione, elettronica, materiali a contatto con alimenti

A differenza di altri inquinanti organici persistenti (POPs), i PFAS sono **idrosolubili**, quindi facilmente rilasciabili nelle acque superficiali e nelle **falde acquifere**, che diventano il principale mezzo di trasporto ambientale. Per questo motivo, possono entrare nella **catena alimentare** attraverso il riutilizzo di quest'acqua per irrigare le colture, intensificando la possibile esposizione umana ai PFAS

Il progetto europeo PERFORCE identifica il **Po come fiume europeo più contaminato**

Approfondimenti del Ministero dell'Ambiente e CNR-IRSA trovano che PFOS <10 ng/L rispecchia comunque le restrizioni UE; lo stabilimento di fluoropolimeri di Spinetta Marengo (AL) è la sorgente principale di PFOA, comunque in media a 20 ng/L…

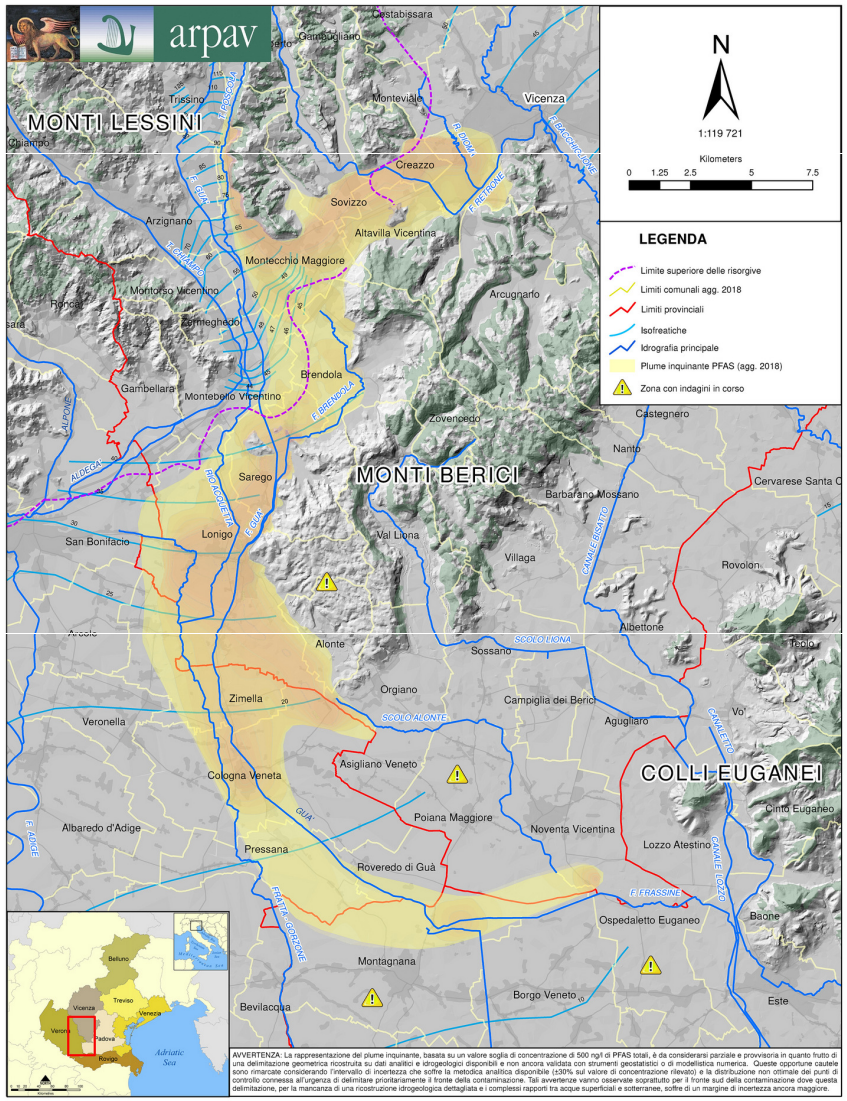
… ma nelle acque potabili del bacino **Brenta-Adige** si misurano valori di PFOA superiori a 1000 ng/L e di PFAS totale superiori a 2000 ng/L



Attivata **l'ARPAV**, emerge che le concentrazioni più alte provenivano dal depuratore di **Trissino**; tra le principali fonti da cui avevano origine le quantità di PFAS scaricate in fognatura vi era la **MITENI** S.p.A.

Nel 2013 avviene la **messa in sicurezza** con pozzi barriera e un sistema di depurazione costituito filtri a carbone attivo

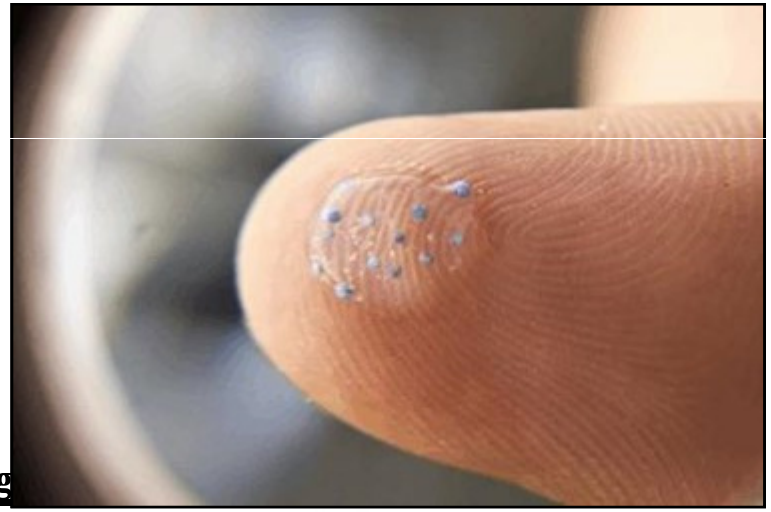
Si avvia il **monitoraggio ambientale ed epidemiologico** della popolazione, in cui sono stati riscontrati livelli ematici fino a circa quaranta volte superiori ai valori tollerabili (OMS).



MICROPLASTICHE

La contaminazione da **detriti di plastica** è documentata nell'ambiente marino dagli anni '70 e ora la dispersione negli ambienti acquatici mostra una diffusione globale, comprese le **aree remote**

MICROPLASTICHE



Le particelle più piccole prendono il nome di microplastiche.

Per effetto delle ridotte dimensioni possono essere assimilate dei **microorg planctonici**, o essere scambiate per essi, entrando ed accumulandosi lung la catena trofica

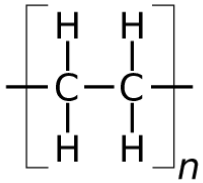
Potenziali effetti tossici dovuti anche ai **composti organici e agli oligoelementi adsorbiti** sulle particelle.

MICROPLASTICHE

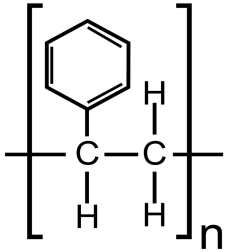
Le particelle di microplastica sono definite in base alle loro dimensioni, ma la classificazione è ancora in fase di elaborazione.

L'Agenzia europea per le sostanze chimiche (**ECHA**, 2019) propone la **definizione** di microplastica come "materiale composto da particelle solide contenenti polimeri, a cui potrebbero essere stati aggiunti additivi o altre sostanze, con dimensioni delle particelle comprese tra 1 nm e 5 mm, oppure nel caso delle fibre lunghezza da 3 nm a 15 mm e rapporto lunghezza-diametro > 3.

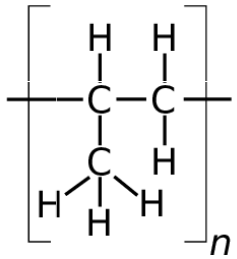
MICROPLASTICHE



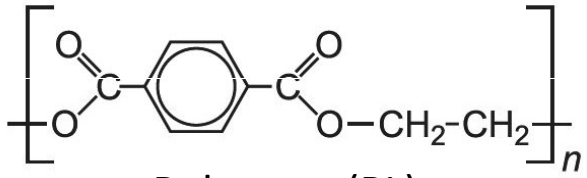
Polyethylene (PE)



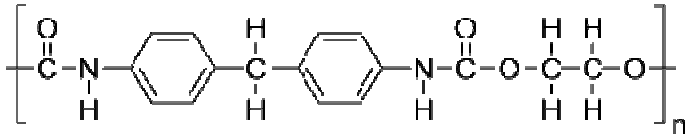
Polystyrene (PS)



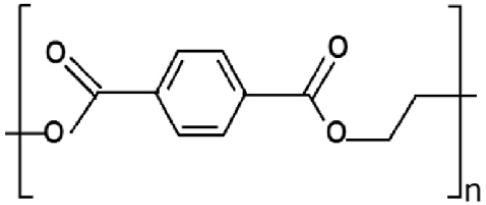
Polypropylene (PP)



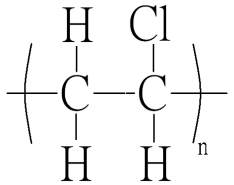
Polyester (PL)



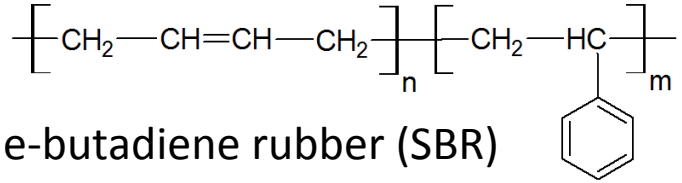
Polyurethane (PU)



Polyethylene terephthalate (PET)

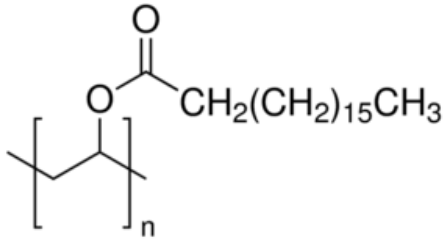


Polyvinyl chloride (PVC)

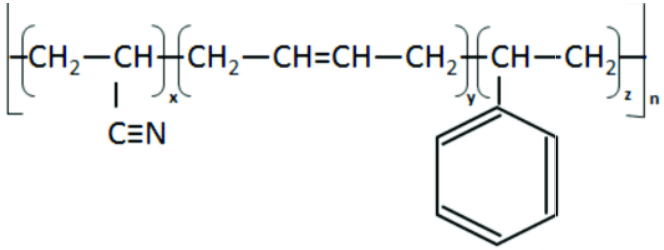


Styrene-butadiene rubber (SBR)

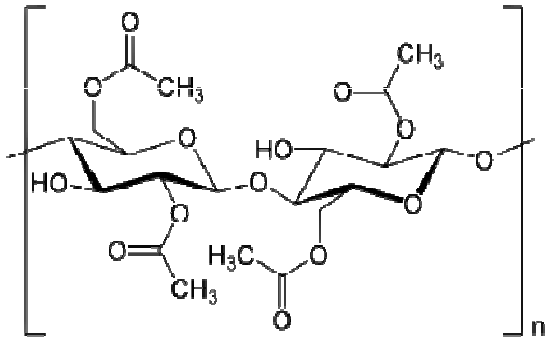
MICROPLASTICHE



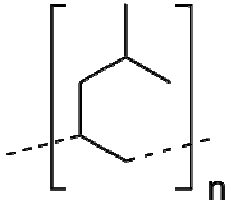
Polyvynil Stearate (PVS)



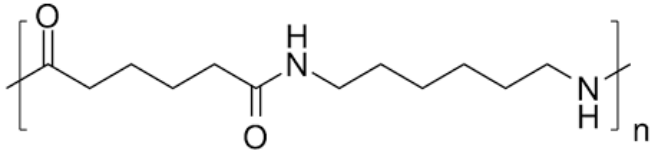
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)



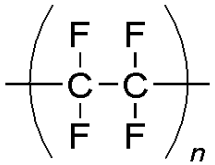
Cellulose Acetate (CA)



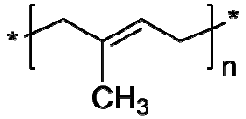
Polymethylpentene



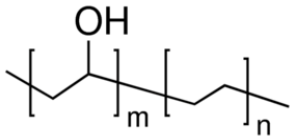
Polyamide (PA)



Polytetrafluoroethylene (PTFE)



Polyisoprene

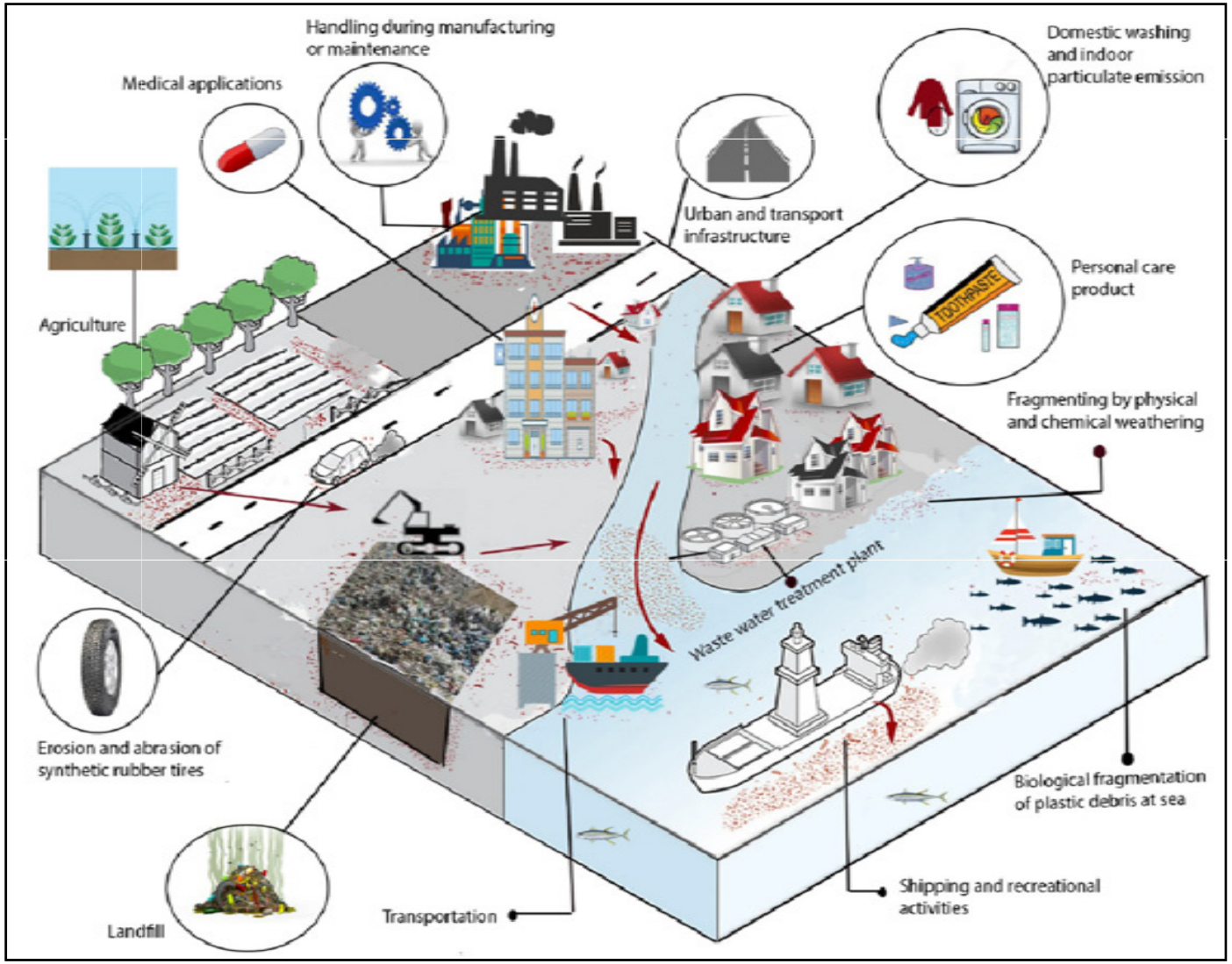


Ethylene vinyl alcohol (EVOH)

MICROPLASTICHE

Sorgenti

- Primarie vs. secondarie
- Intenzionali vs. non intensionali



MICROPLASTICHE

Sono in preparazione proposte di restrizione

Nel gennaio 2018, l'ECHA ha annunciato che valuterà la necessità di una restrizione a livello di UE all'immissione sul mercato o all'uso di particelle di microplastica «**aggiunte intenzionalmente**» nei prodotti o processi che «**rilasciano intenzionalmente**» particelle di microplastica nell'ambiente

Se portate a compimento, le restrizioni saranno adottate nel **2022**

INQUINANTI EMERGENTI

Contaminazione in Italia

Nelle acque valori di 0.1-4 ng/l (E1), 0.1-1 ng/l (E2) e 5-683 ng/l (diclofenac) (ISPRA, 2017). Le concentrazioni degli altri inquinanti della *Watch List* raramente superano il LOQ, anche se sono da segnalare claritromicina, azitromicina e imidacloprid che, seppur riscontrati in pochi campioni, hanno mostrato valori massimi superiori a 200 ng/l (ISPRA, 2017). Le concentrazioni AMPA, principale metabolita del glifosato, nelle acque superficiali possono raggiungere i 167 µg/l.

I livelli di concentrazione di PFAS variano dalle decine di ng/l a qualche µg/l in acque superficiali. I composti più abbondanti sono risultati essere PFOA (acido perfluoroottanoico), PFBA (acido perfluorobutirrico) e PFBS (perfluorobutansolfonato)

Fragranze: le concentrazioni di galaxolide vanno da frazioni di ng/l a circa 1 µg/l; tonalide e celestolide hanno invece mostrato concentrazioni inferiori (fino a circa 300 ng/l in acqua e 4 µg/g in sedimento)

INQUINANTI EMERGENTI

Contaminazione in laguna di Venezia

Nella laguna di Venezia E1, E2, EE2, oltre a BPA e altri interferenti endocrini, variano da <1.0 ng/l a 175 ng/l nelle acque, e da <2.0 µg/kg a 41 µg/kg nei sedimenti (2004-2007). In uno studio del 2013 sono stati individuati 10 tipi diversi di microplastiche, tra cui il più abbondante è il polietilene. Da uno studio del 2016, su 17 fragranze non muschiate 11 sono state individuate (dominano i salicilati).

STUDIO DEGLI INQUINANTI EMERGENTI: APPROCCI

Identificazione, monitoraggio e priorizzazione dei contaminanti emergenti coordinate a livello Europeo (*Watch List*):

1. inventario delle potenziali **sorgenti**
2. **identificazione** e **quantificazione**
3. identificazione dei valori di **esposizione** (Predicted Environmental Concentration - PEC) integrando dati e modelli
4. identificazione di eventuali **effetti cronici e sub-cronici** su ecosistema e bioindicatori
5. identificazione di **concentrazioni soglia** per gli effetti ecotossici (es. Predicted No Effect Concentration - PNEC)
6. valutazione del **rischio ecologico e sanitario** per singoli composti e miscele

STUDIO DEGLI INQUINANTI EMERGENTI: APPROCCI

Network NORMAN

- Database
- Approcci, metodi e procedure armonizzate
- Valutazioni tecniche
- Priorità

http://www.norman-network.net/

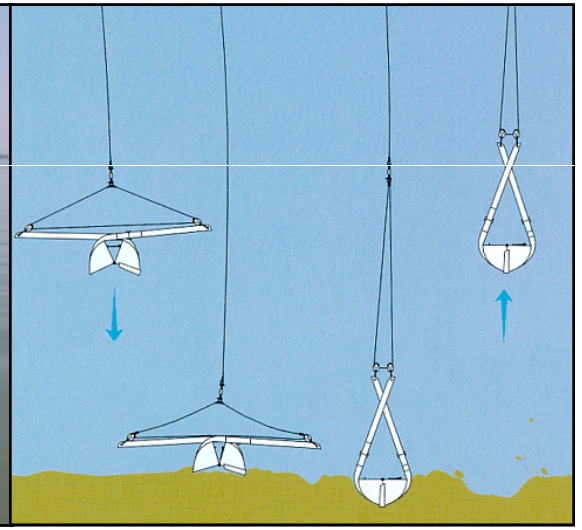
IL PROCESSO ANALITICO

Campionamento
↓
Estrazione/ preconcentrazione
↓
Purificazione
↓
Analisi strumentale → Interpretazione dei dati → Informazione/ decision making

- **Cosa?**
- **Quanto?**

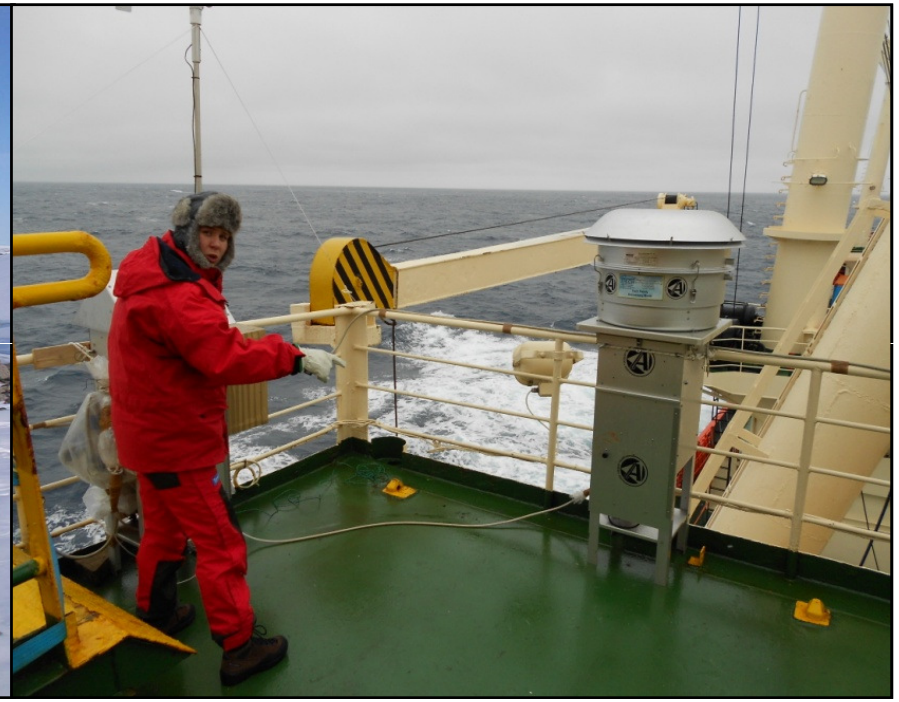
Campionamento

- Acque superficiali, sedimento e biota
  - + siti, + repliche



Campionamento

Particolato atmosferico

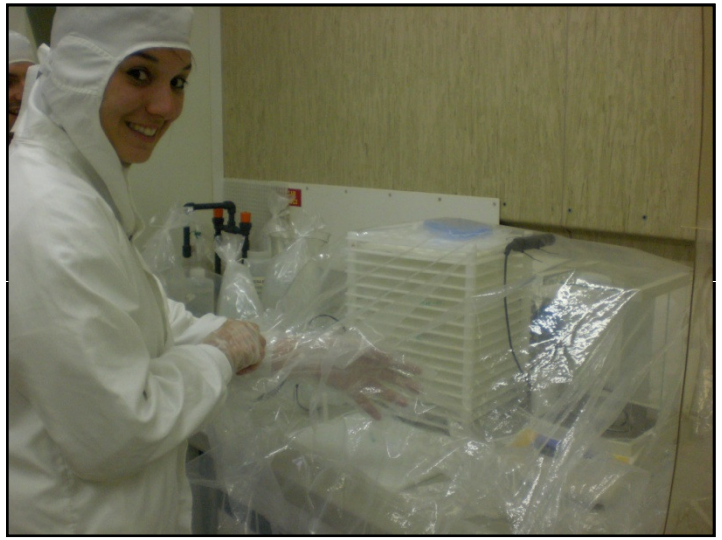


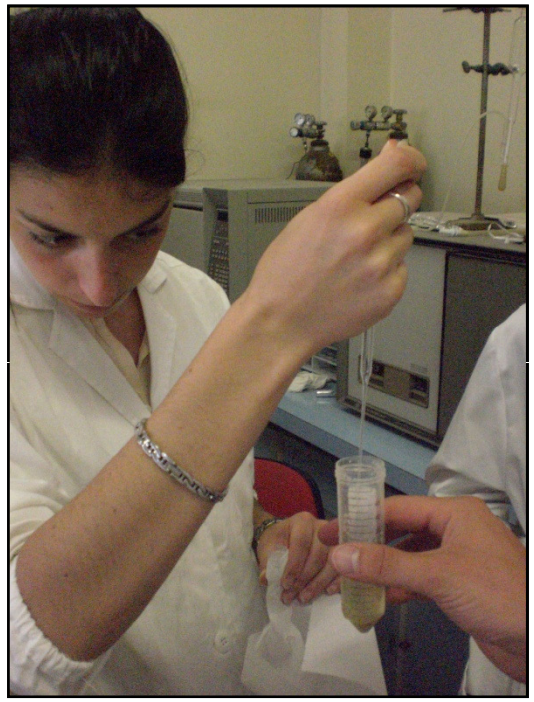
Preanalitica

L'estrazione di campioni di acqua, eventualmente prefiltrata, avviene prevalentemente in fase solida (SPE), mediante la quale si effettua in un unico procedimento anche la **purificazione** e la **preconcentrazione**; l'estrazione dei sedimenti e del biota avviene per sonicazione o estrazione accelerata con solvente (PLE/ASE) a pressione e temperatura controllate, con successiva preconcentrazione.

Le microplastiche richiedono metodi di campionamento e preparazione *ad hoc*.

Preanalitica





L'importanza di lavorare in ambienti e con materiali puliti per non contaminare il campione

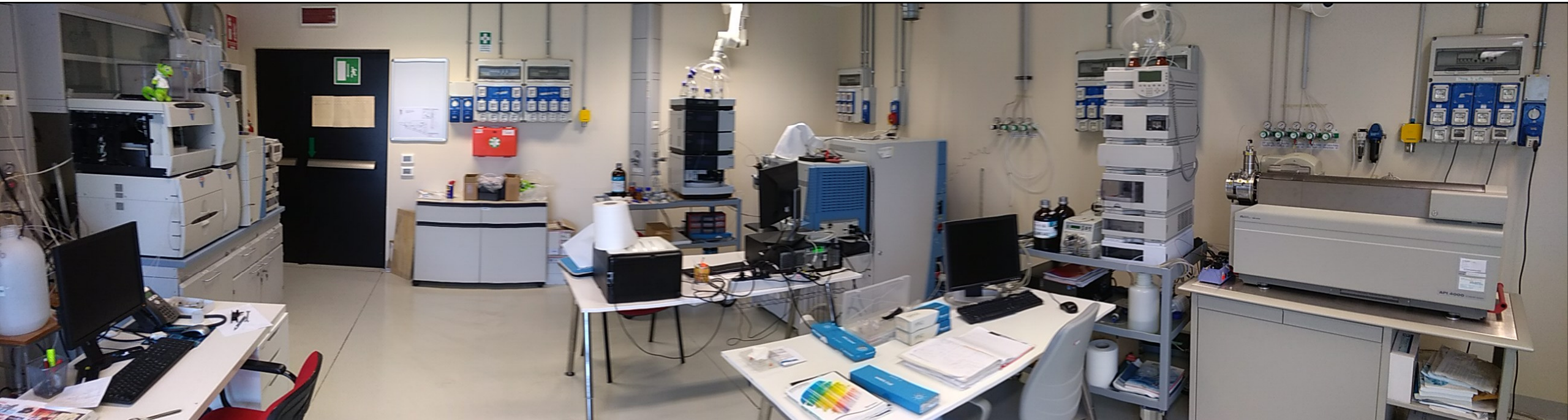
Analisi targeted

Quantificazione di inquinanti emergenti già noti (*Watch List*) e altri di interesse (es. glifosati, microplastiche, fragranze)

- Sono necessarie tecniche altamente sensibili, specifiche, selettive
- Il controllo qualità nel processo analitico è fondamentale

- Tipicamente mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) accoppiata con spettrometria di massa (MS) anche tandem (MS/MS) o ad alta risoluzione (HRMS)
- Per alcuni inquinanti anche altre tecniche quali fluorescenza per i glifosati e i PFAS, oppure gas cromatografia (GC-MS o GC-MS/MS) per estrogeni e PFAS (con derivatizzazione)
- Le microplastiche possono essere caratterizzate sia fisicamente che chimicamente. Per l'identificazione dei polimeri plastici si possono utilizzare tecniche di spettroscopia infrarossa (FT-IR), spettroscopia nel vicino infrarosso o di spettroscopia Raman.

Uno dei nostri laboratori per le analisi organiche



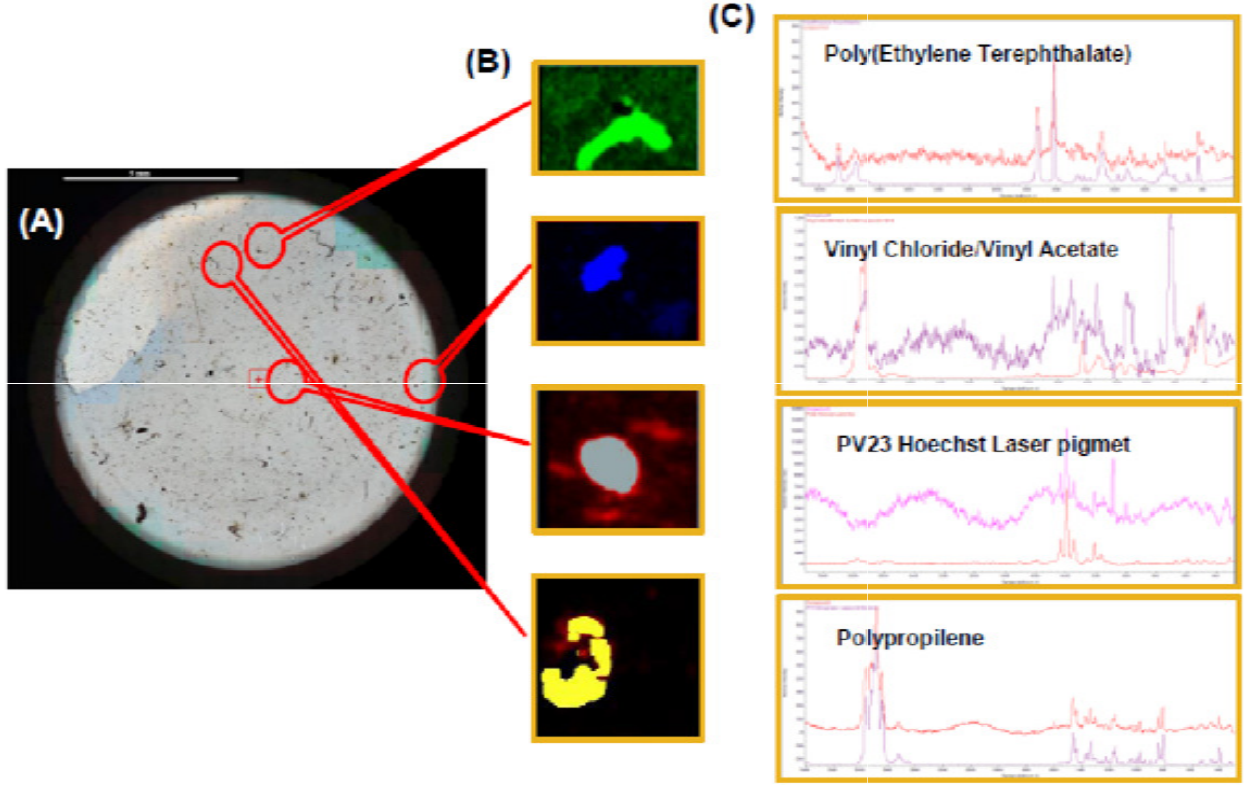
Uno dei nostri laboratori per le analisi (in)organiche

Determinazione delle microplastiche mediante analisi µ-FTIR

(A) Video image of the alumina filter showing particles

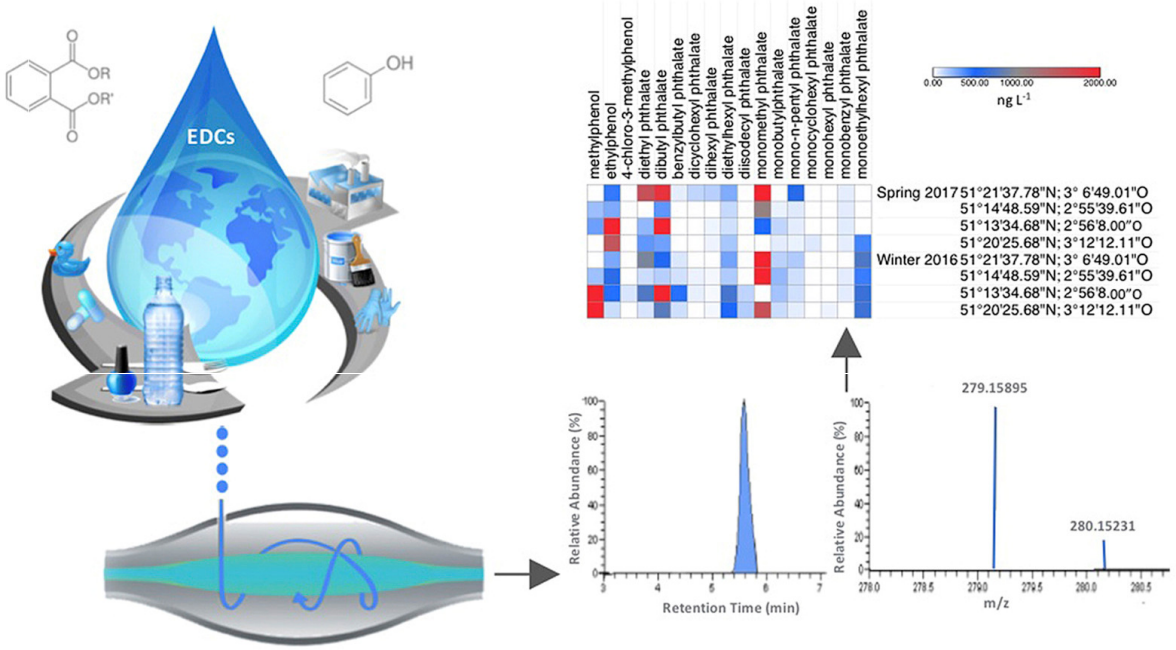
(B) Correlation maps

(C) Library searching to identify the material of the particles



Analisi untargeted

Identificazione di composti incogniti con caratteristiche di contaminanti emergenti mediante HPLC-HRMS (Orbitrap in *full-scan*).



Analytica Chimica Acta 2019, 1049:141

ECOTOSSICOLOGIA

Test ecotossicologici e di bioaccumulo

Acque superficiali e sedimenti fortificati (sostanze singole e miscele), test di ecotossicità su organismi-modello e/o bioindicatori

- determinazione della **tossicità cronica** (es. crostacei anfipodi)
- determinazione degli effetti sub-cronici (es. crostacei copepodi)
- determinazione della **tossicità sub-cronica** (es. crostacei copepodi e molluschi)
- determinazione del **bioaccumulo** (es. policheti)

Analisi cellulari e biochimiche

misura di **biomarkers** di neurotossicità, stress ossidativo, danno cellulare, danno genotossico e immunosorveglianza.

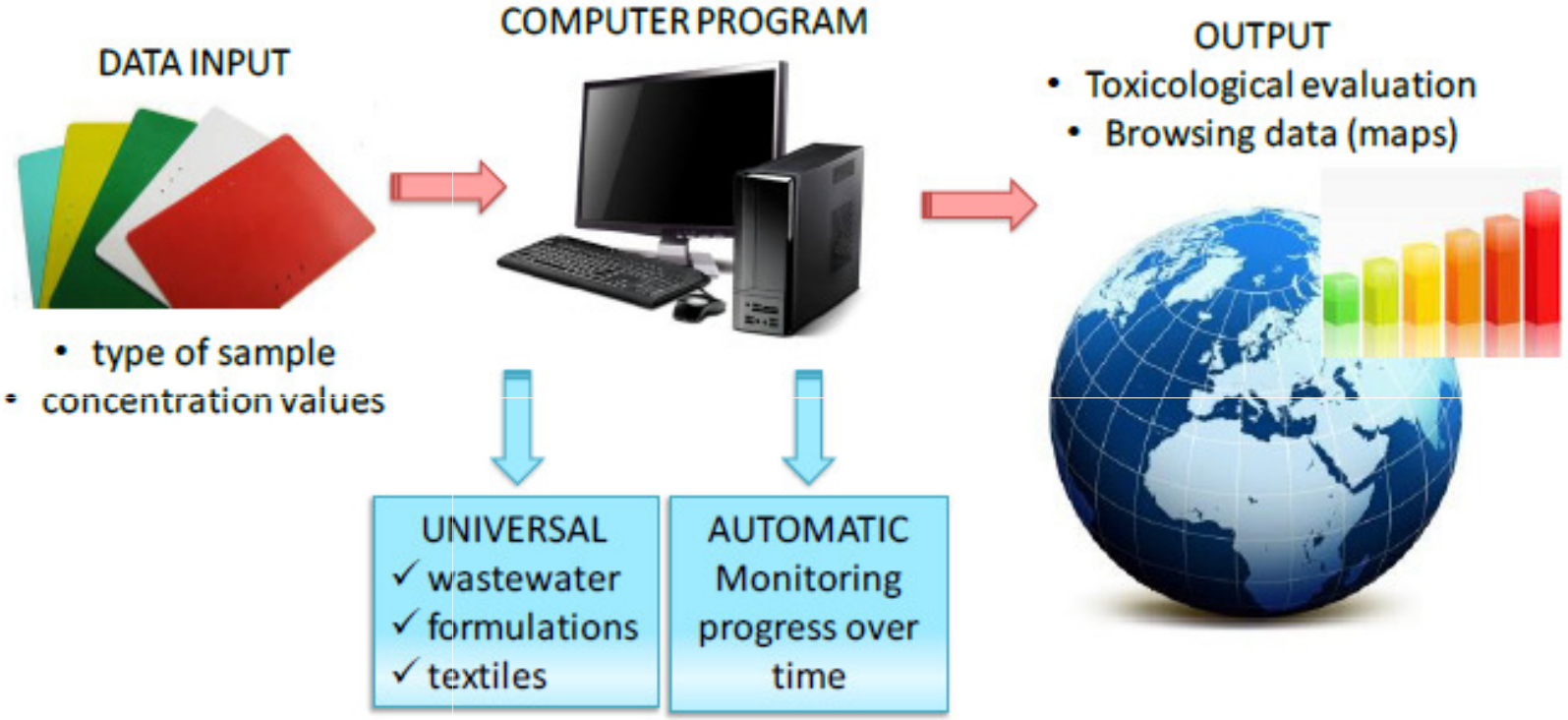
VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Stima dei valori di Predicted Environmental Concentration (PEC)
Mediante *inventario delle emissioni e stima dei bilanci di massa*

Valutazione del rischio ecologico
Incrocio dei valori di *esposizione* (da PEC) e *pericolo* (da PNEC) con i dati di letteratura, per ottenere infine stime del *rischio* e relative incertezze.
Attenzione alla previsione degli *effetti sinergici* tra sostanze

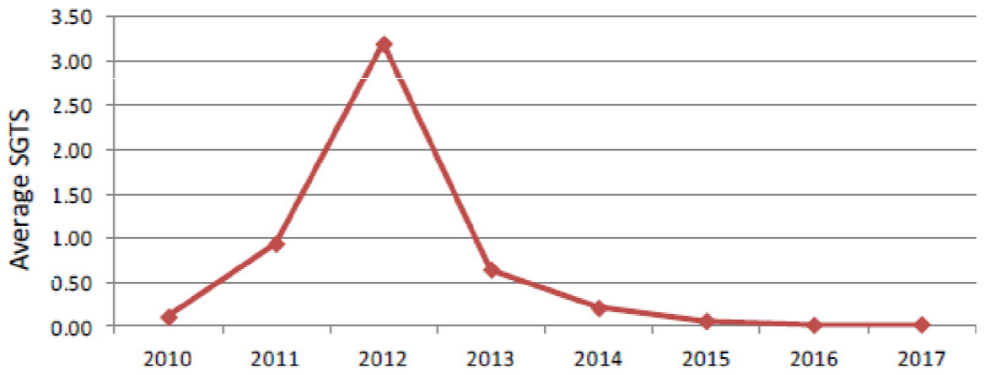
SISTEMI DI GESTIONE AMBIENTALE IN AZIENDA

Supporto alla produzione e interpretazione dei dati



SISTEMI DI GESTIONE AMBIENTALE IN AZIENDA

Sostenibilità



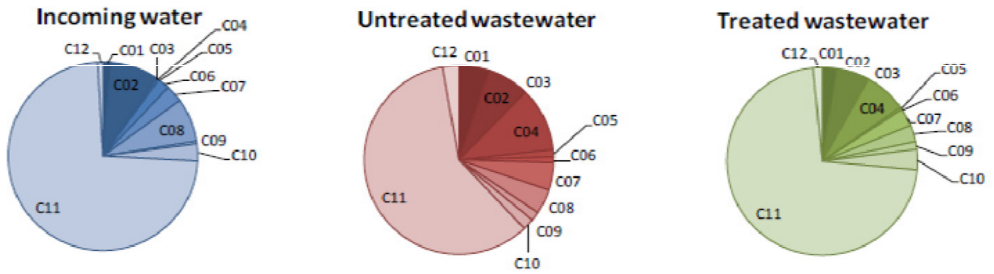
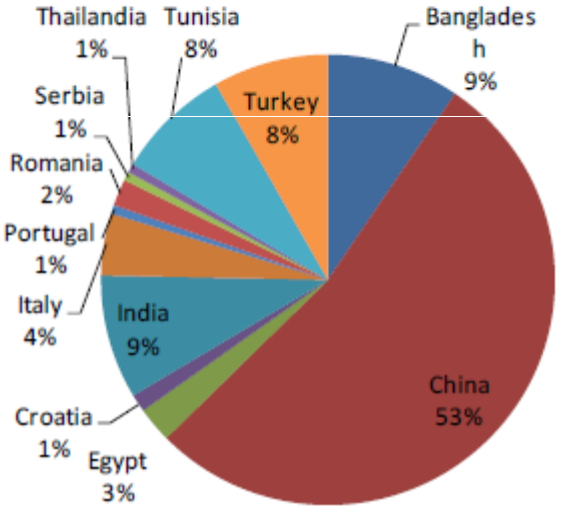
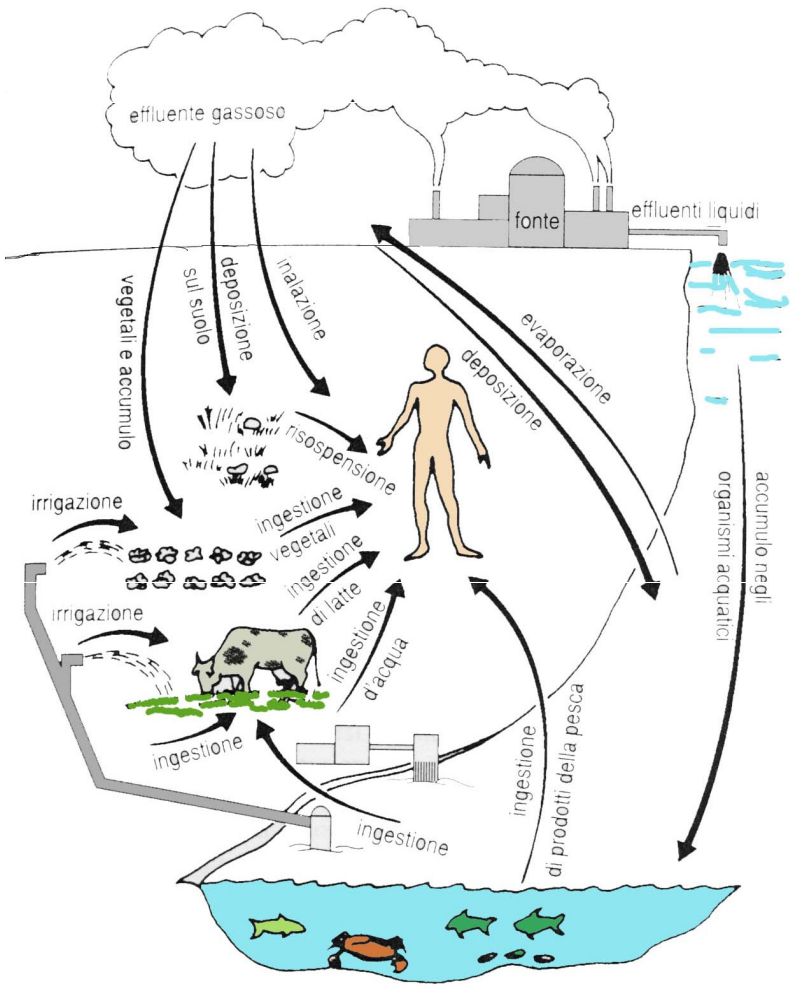


Figure 2.6. Distribution of detected analytes among classes, in incoming water, untreated wastewater and treated wastewater. C01: Alkylphenols; C02: Phthalates; C03: Brominated and Chlorinated Flame Retardants; C04: Azo Dyes; C05: Organotin Compounds; C06: Perfluorinated Chemicals (PFCs); C07: Chlorobenzenes; C08: Chlorinated Solvents; C09: Chlorophenols; C10: Short-Chain Chlorinated Paraffins; C11: Total Heavy Metals; C12: Cyanide.



CONCLUSIONE

Gli inquinanti emergenti sono sulla strada… intercettarli prima e meglio possibile è nell'interesse di tutti



Grazie!

marco.roman@unive.it