



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
ciclo 33°

Tesi di Ricerca

Contaminanti organici prioritari ed emergenti nel tratto planiziale del Fiume Adige

Risultati dell'applicazione di un approccio integrato nello
studio dello stato chimico

SSD: CHIM-01

Coordinatore del Dottorato

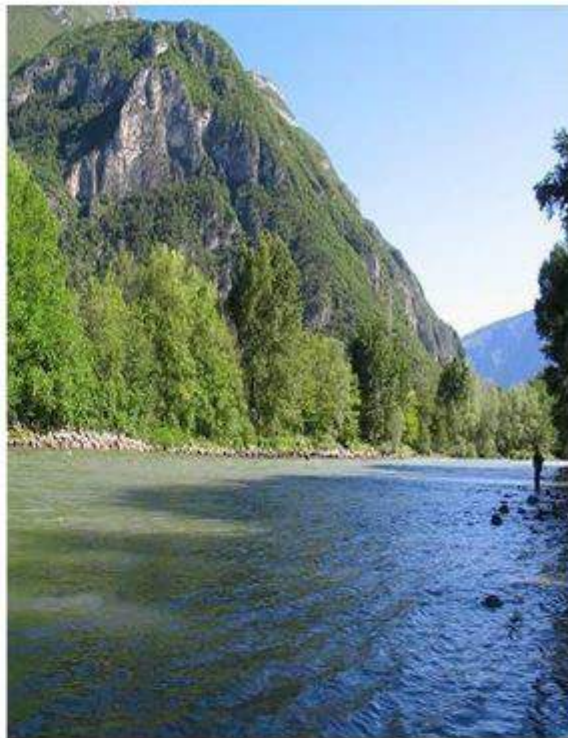
ch. prof. Enrico Bertuzzo

Supervisore

ch. prof. Rossano Piazza

Dottorando

Tiziano Bonato
Matricola 956370



*“Non basta guardare, occorre
guardare con occhi che vogliono
vedere, che credono in quello
che vedono”.*

Galileo Galilei

*Dedico questo mio traguardo a Lorena,
il mio sostegno in questo andar per vie,
e a mio padre, che di lassù mi guarda
con fierezza.*



Prefazione

Secondo l'Agencia Europea dell'Ambiente, il prossimo decennio sarà cruciale per proteggere l'ambiente e contrastare la crisi climatica. L'utilizzo delle risorse, nonché le politiche economiche, sociali e ambientali dovranno coesistere in un modello di sviluppo sostenibile. Per il *Joint Research Centre* della Commissione Europea, l'inquinamento chimico delle acque viene definito come uno dei principali problemi ambientali nel mondo. Sempre secondo lo stesso centro, nel mondo ci sono oltre 350.000 sostanze chimiche registrate, che solo in parte sono in qualche modo regolate nei mercati internazionali. Alcune di queste sostanze, definite per le loro caratteristiche persistenti, bioaccumulabili e tossiche, possono essere presenti negli ambienti acquatici simultaneamente, anche a basse concentrazioni, determinando, attraverso la complessità delle relazioni causali tra inquinamento chimico ed effetti ecologici, quello che viene definito un "effetto cocktail".

In Europa, la Direttiva Quadro sulle Acque prevede il monitoraggio, da parte degli Stati membri, di sostanze definite prioritarie in materia di acqua, invece non prevede la ricerca dei contaminanti cosiddetti emergenti, per i quali gli effetti potenzialmente dannosi per l'ambiente e per la salute umana non sono ancora stati studiati a sufficienza.

Questo studio intende contribuire alla conoscenza dello stato chimico del medio e basso corso del fiume Adige, relativamente a diversi microinquinanti organici, quali idrocarburi policiclici aromatici, prodotti per la cura personale (filtri UV e fragranze) e ritardanti di fiamma (bromurati e fosforati). Tali sostanze sono state riscontrate sia nelle componenti abiotiche (acqua, sedimenti e terreni golenali), sia in quelle biotiche (pesce e macrobenthos), attraverso l'analisi di numerosi campioni raccolti durante le campagne di monitoraggio condotte tra il 2018 e il 2020.

Allo scopo di valutare eventuali effetti sinergici di queste sostanze, sono stati condotti sia test ecotossicologici e genotossici "classici", sia test ecotossicologici basati sull'espressione genica, i quali forniscono spesso segnali di allarme più precoci.

Poiché l'acqua del fiume Adige viene utilizzata per l'irrigazione, si è ritenuto necessario condurre degli studi di *uptake* delle piante di mais, una coltura molto diffusa nella Pianura Padana, al fine di stabilire l'eventuale trasferimento alla catena alimentare dei ritardanti di fiamma.

Abbreviazioni

BASF	Fattore di Accumulo dal sedimento al biota
BFRs	Ritardanti di fiamma Bromurati
CAS	Chemical Abstracts Service
CFRs	Ritardanti di fiamma clorurati
CPI	<i>Carbon Preference Index</i>
C.O.	Carbonio Organico
EDC	Interferenti Endocrini
GC-FID	Gascromatografia accoppiata con rivelatore a ionizzazione di fiamma
GC-MS	Gascromatografia accoppiata con spettrometria di massa
LC-MS-MS	Liquidocromatografia accoppiata con triplo spettrometria di massa
LCS	<i>laboratory control sample</i>
LOQ	Limite di Quantificazione
Log k_{ow}	Logaritmo del coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua
MDL	Limite di <i>Detection</i>
MF	<i>Musk fragrances</i>
MQL	Limite di <i>Quantification</i>
NBFRs	Ritardanti di fiamma Bromurati di nuova generazione
OPFRs	Ritardanti di fiamma Organofosforati
PAH	Idrocarburi Policiclici Aromatici
PBDE	Polibromo difenil eteri
PCB	Policloro Bifenili
PCPs	Prodotti per la cura personale
PCR	Reazione a Catena della Polimerasi
PFAS	Sostanze perfluoroalchiliche
PHS	Sostanze Pericolose Prioritarie
PS	Sostanze Prioritarie
RCC	<i>River Continuum Concept</i>
SD	Deviazione Standard
SQA	Standard di Qualità Ambientali
T.U.A.	Testo Unico Ambientale (DLgs n° 152/06)
UVF	<i>UV-filters</i>
WFD	Direttiva Quadro sulle Acque (Direttiva 2000/60/CE)
WWTP	Impianti di trattamento delle acque reflue

INDICE

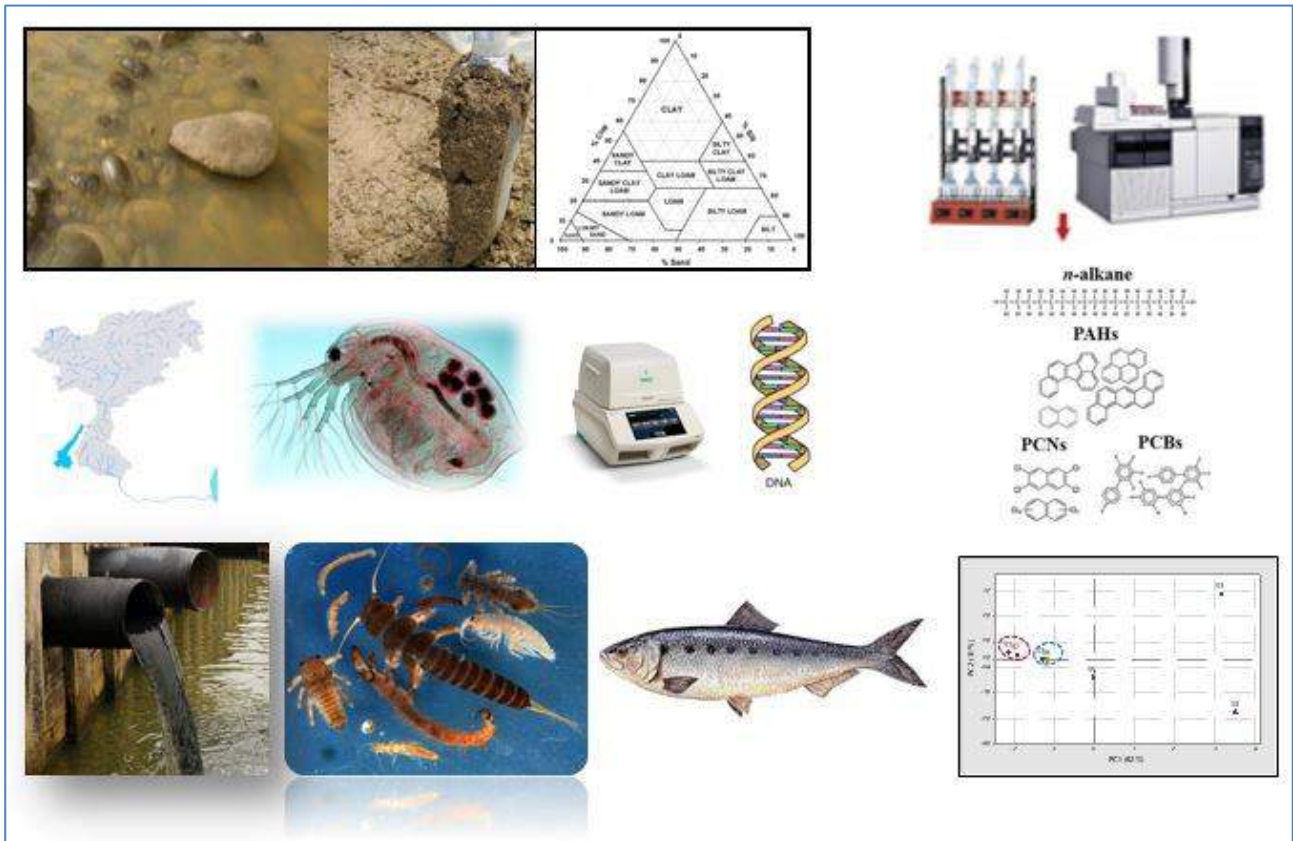
Prefazione.....	6
Abbreviazioni.....	7
1. Sommario	13
2. Introduzione	14
2.1 Bibliografia.....	20
3. Il bacino idrografico del fiume Adige.....	23
3.1 Descrizione del bacino.....	23
3.2 Inquadramento geologico	25
3.3 Idrografia e idrologia superficiale.....	26
3.4 Il sistema insediativo, agricolo ed infrastrutturale.....	31
3.5 Uso del suolo	32
3.6 La portata del fiume	35
3.7 Un po' di storia	39
3.8 Cenni di ecologia fluviale.....	40
3.9 Bibliografia.....	44
4. Il quadro normativo di riferimento	45
4.1 Lo stato Ecologico.....	47
4.2 Lo stato chimico.....	49
4.3 La <i>Watch List</i>	51
4.4 Bibliografia.....	53
5. I contaminanti emergenti.....	54
5.1 Definizione di “Emergenti”	55
5.2 Gli interferenti endocrini.....	56
5.3 I ritardanti di fiamma Bromurati	60
5.4 I ritardanti di fiamma Organofosforati (OPFRs)	64
5.5 Prodotti per la cura Personale (PCPs).....	72
5.6 Bibliografia.....	75
6. La caratterizzazione dei Sedimenti.....	86
6.1 I sedimenti: definizioni	86
6.2 Studi pregressi sui sedimenti del fiume Adige	87
6.3 Scopo dello studio dei sedimenti	89
6.3.1 Gli idrocarburi.....	90

6.4	Materiali e metodi.....	94
6.4.1	Campionamento	94
6.4.2	Metodologie analitiche.....	97
6.5	Risultati e discussione.....	109
6.5	Bibliografia.....	133
7.	La caratterizzazione dei terreni golenali	138
7.1	Punti di campionamento	140
7.2	Descrizione delle zone oggetto di campionamento	147
7.2.1	Fiume Fratta – località Valli Mocenighe - Piacenza d'Adige (PD)	147
7.2.2	Fiume Po - Bergantino (RO)	147
7.2.3	Fiume Sile – zona umida di San Michele Vecchio – Roncade (TV).....	149
7.2.4	Cessalto (TV) - Bosco Olmè	150
7.2.5	Parco dello Storga - Carbonera (TV)	150
7.2.6	Cornuda (TV) – Località Fornaci Fagarè- Bosco Fagarè	151
7.2.7	Garzaia di Pederobba – Pederobba (TV)	152
7.3	Modalità di campionamento	152
7.4	Materiali e metodi.....	153
7.4.1	Determinazione del Carbonio Organico (TOC)	153
7.4.2	Determinazione degli idrocarburi (HC) totali	153
7.4.3	Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH).....	157
7.4.4	Determinazione dei prodotti della cura personale (PCPs)	160
7.4.5	Determinazione dei ritardanti di fiamma (FRs)	160
7.5	Discussione dei risultati.....	160
7.6	Bibliografia.....	177
8.	La caratterizzazione delle Acque	190
8.1	Materiali e metodi.....	190
8.1.1	Metodi per PAH e PCPs.....	191
8.1.2	Metodo per i ritardanti di fiamma (FRs).....	192
8.1.3	Metodo per la determinazione dei pesticidi	195
8.1.4	Metodo per i PCB.....	195
8.2	Risultati e Discussione	198
8.4	Bibliografia.....	221
9.	Lo studio di <i>uptake</i> dei ritardanti di fiamma	226
9.1	Premessa	226
9.2	Materiali e Metodi.....	228

9.2.1	Standard e reagenti	228
9.2.2	Procedura sperimentale	228
9.2.3	Preparazione dei campioni, estrazione e purificazione.....	231
9.2.4	Analisi strumentale e quantificazione	232
9.3	Assicurazione e controllo qualità (QA/QC).....	235
9.4	Analisi statistica	236
9.5	Risultati e discussione.....	237
9.5.1	Concentrazione FRs nelle piante di controllo.....	237
9.5.2	Peso secco delle piante	237
9.5.3	Velocità di uptake delle radici di mais.....	237
9.5.4	Trasferimento degli FRs dalle radici ai germogli delle piante di mais	241
9.5.5	Correlazione tra il log Kow e la velocità di uptake delle radici di mais.....	243
9.6	Bibliografia.....	245
9.7	Appendice.....	249
10.	Determinazione dei ritardanti di fiamma nel Biota.....	251
10.1	Campionamento	252
10.2	Materiali e metodi.....	254
10.2.1	Standard e reagenti	254
10.2.2	Preparazione dei campioni	254
10.2.3	Condizioni strumentali.....	254
10.2.4	Analisi dei dati	255
10.3	Risultati e discussione.....	255
10.4	Bibliografia.....	260
11.	Saggi ecotossicologici e genotossici	262
11.1	Saggi ecotossicologici a lungo termine.....	262
11.1.1	Materiali e metodi	263
11.1.2	Risultati	265
11.2	Saggi ecotossicologici a breve termine.....	272
11.2.1	Materiali e metodi	272
11.2.2	Analisi dei dati	273
11.2.3	Risultati e discussione	273
11.3	Saggi di genotossicità	274
11.3.1	Materiali e metodi	277
11.3.2	Risultati	279
11.4	Discussione	281

11.5 Bibliografia.....	283
12. Considerazioni conclusive.....	289
Ringraziamenti.....	294
Abstract	297

Abstract grafico



HIGHLIGHTS

- Primo rapporto sulla determinazione di sostanze emergenti in sedimenti e biota nel tratto meridionale dell'Adige
- Comparazione dello stato di contaminazione chimica di terreni golenali dell'Adige con quelli di altri fiumi del Nord Italia
- Studio dell'uptake dei ritardanti di fiamma in piante di mais
- Utilizzo di test ecotossicologici a lungo termine per la valutare lo stato ecologico del fiume

Parole chiave

Fiume Adige
Golene
Contaminanti emergenti
Contaminanti prioritari
Ritardanti di fiamma
Uptake
Ecotossicologia.

1. Sommario

Il presente studio, alla luce anche della recente esperienza maturata con l'emergenza PFAs nella Regione Veneto e nello stato del Massachusetts, ha lo scopo di fornire una fotografia della presenza di altre sostanze cosiddette prioritarie ed emergenti, in campioni di acqua, di sedimenti, di terreni golenali e di biota (pesci e *macrobenthos*), prelevati nel tratto meridionale del fiume Adige. L'interesse nasce dal fatto che nella parte valliva di tale corso d'acqua si trovano delle grandi derivazioni ad uso irriguo e potabile, non potendo quindi escludere un potenziale rischio di trasferimento dei contaminanti prioritari ed emergenti alla catena alimentare umana.

Sinteticamente, dopo un inquadramento idrografico del fiume Adige sviluppato nel capitolo 3, nel capitolo 4 si descrive il contesto normativo di riferimento per la tutela della risorsa idrica e il monitoraggio di contaminanti prioritari. Particolare enfasi viene data alla definizione dei contaminanti emergenti nel capitolo 5, in particolare agli studi pregressi sui ritardanti di fiamma di nuova generazione e su alcuni prodotti per la cura personale, quali le sostanze muschiate e le sostanze utilizzate per la protezione dai raggi UV.

La caratterizzazione analitica dei sedimenti (capitolo 6), dei terreni golenali (capitolo 7) e delle acque (capitolo 8), ha messo in luce una diffusa presenza, seppure a basse concentrazioni, di idrocarburi policiclici aromatici, di ritardanti di fiamma e di prodotti per la cura personale.

Gli studi eseguiti di *uptake* in piante di mais (capitolo 9) e la valutazione del bioaccumulo nel *macrobenthos* e nei pesci prelevati dal corso d'acqua (capitolo 10), hanno evidenziato un possibile rischio di trasferimento alla catena alimentare umana dei ritardanti di fiamma di nuova generazione, la cui presenza è stata riscontrata nel comparto abiotico del fiume.

Poiché diverse sostanze, note e non note, potrebbero coesistere nell'ambiente acquatico e la loro concentrazione relativa nell'acqua o nei sedimenti dipendere dalle loro proprietà di persistenza e ripartizione, si è dimostrato utile integrare l'analisi chimica con i marcatori di risposta biologica. Allo scopo, l'utilizzo sia di test ecotossicologici a lungo termine, che di test di genotossicità (capitolo 11), hanno permesso di stabilire che i grandi centri urbani e produttivi, come la città di Verona, rispetto ad altri territori, determinano impatti significativi sull'ecosistema.

Come brevemente descritto in precedenza e come si potrà osservare nel corso della lettura del presente elaborato, lo studio è stato organizzato per ambiti, tra di loro quasi indipendenti. Questa scelta è stata voluta allo scopo di facilitare il lettore, in modo tale che all'interno di ogni capitolo si possano trovare la maggior parte delle informazioni relative, soprattutto, ai dettagli analitici, alla bibliografia essenziale e alle valutazioni effettuate per la discussione sui risultati ottenuti, rischiando, ovviamente, di essere stati ripetitivi.

Sperando che il bilancio di questa scelta possa risultare positivo, si augura al lettore.... una felice navigazione.

2. Introduzione

Negli ultimi anni c'è stato un interesse scientificamente molto stimolante per i temi ambientali. Una presa di coscienza assolutamente decisiva è stata fornita dal Rapporto 1987 della Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo (il Rapporto Brundtland); il Vertice di Rio del 1992 ne ha accelerato lo slancio. Non solo il mondo scientifico ma altre componenti della società come la politica, le industrie, l'opinione pubblica, hanno dimostrato interesse tutti gli aspetti riguardanti l'ambiente in generale, ma in particolare alla sua protezione.

È noto ai più che nella nostra società sviluppata ed altamente tecnologica, vi è un uso esteso ed intensivo di sostanze chimiche. Si pensi, per esempio, che secondo la banca dati dell'Agenzia Chimica Europea (ECHA, 2019), istituita in applicazione delle disposizioni del regolamento REACH (Commissione Europea, 2006), oltre 100,000 sostanze chimiche sono state registrate. Sono ormai molte le evidenze scientifiche che dimostrano che un loro uso e, soprattutto, un loro rilascio scorretto, attraverso emissioni controllate ed incontrollate, possono comportare effetti pericolosi, sia per la salute degli esseri umani, che degli ecosistemi (López-Pacheco et al., 2019; Malaj et al., 2014; Ginebreda et al., 2014). Tra i possibili ricettori di tali scarichi vi sono i corpi idrici superficiali, quali laghi e fiumi.

I fiumi che scorrono nella regione mediterranea o meridionale dell'Europa presentano sostanziali differenze rispetto a quelli del Nord e del Centro, in termini di regime idrologico (es: eventi estremi come siccità ed inondazioni), condizioni climatiche (es: temperatura, radiazione solare), situazione socio-economica (es: uso dei suoli, turismo, tipo di colture, prelievo d'acqua per l'irrigazione, emissioni/scarichi urbani ed industriali, ecc.). Inoltre, la scarsità d'acqua può incrementare gli effetti dell'inquinamento dell'acqua stessa negli ecosistemi riceventi (Petrovic et al., 2011), a causa della loro ridotta capacità di diluizione (Sabater et al., 2019).

In aggiunta, la continua crescita mondiale della popolazione e l'aumento del tenore di vita esercitano un ulteriore stress sull'approvvigionamento idrico e sulla qualità dell'acqua potabile. Alcune di queste pressioni possono essere ridotte dalla gestione della domanda e dal riutilizzo delle acque reflue. Per esempio, nella gestione delle acque reflue, inattese sfide sono causate da nuove sostanze chimiche, che sono state definite dal legislatore "preoccupanti"; queste includono gli interferenti endocrini, i farmaci, gli ormoni e i prodotti per la cura personale. L'allarme che generano deriva dal fatto che tali sostanze, spesso, non vengono completamente bloccate dagli impianti di trattamento delle acque reflue, potendo quindi giungere, in quantità più o meno elevate, negli ecosistemi acquatici causando gravi impatti.

I fiumi sono sempre stati i destinatari degli scarichi di acqua dalle attività umane, siano esse fonti domestiche, effluenti industriali, agricoli o acque di processo minerarie. Tuttavia, negli ultimi due secoli, il massiccio aumento della produzione industriale, accompagnato dalla crescita di grandi popolazioni urbane, ha portato a gravi problemi di inquinamento idrico su molti fiumi, trasformandone alcuni di essi in vere e proprie cloache a cielo aperto. In molti dei paesi sviluppati,

questa situazione avversa è stata fortunatamente mitigata da quando sono state istituite severe leggi sulla protezione della qualità dell'acqua, nel periodo tra gli anni sessanta e ottanta (es. la legge 319/1976, c.d. Legge Merli e la legge 8 agosto 1985, n. 431, c.d. Legge Galasso). Tuttavia, in alcuni di questi paesi, a tutt'oggi, persistono condizioni di qualità dell'acqua indesiderabili, con la necessità di ulteriori miglioramenti.

L'analisi chimica della concentrazione di inquinanti in diversi comparti ambientali (es. Aria, suolo, biota, sedimenti) è una componente importante del processo di valutazione del rischio; fornisce informazioni fondamentali per la valutazione dell'esposizione umana, la quale può avvenire attraverso due vie: una diretta e un'altra indiretta (Elert et al., 2011).

L'esposizione diretta è la somma dell'esposizione a sostanze inquinanti per inalazione di aria, assorbimento cutaneo o l'ingestione di suolo. L'esposizione indiretta è la conseguenza della distribuzione e del trasferimento di sostanze chimiche tra diversi compartimenti. Ad esempio, i contaminanti possono depositarsi sulla vegetazione e, seguendo la catena alimentare, essere ingeriti dagli animali. Infine, possono raggiungere l'uomo come passaggio finale attraverso l'assunzione alimentare, che dovrebbe essere considerata di conseguenza una via indiretta di esposizione (Moser e McLachlan, 2002). L'esposizione umana a molti contaminanti organici lipofili avviene principalmente attraverso la dieta. L'esposizione alimentare è particolarmente importante per i congeneri persistenti come determinati policlorobifenili (PCBs), le policloro dibenzo diossine (PCDD) e policloro dibenzo furani (PCDF), perché queste sostanze chimiche si bioaccumulano attraverso le catene alimentari agricole e acquatiche, il che aumenta l'importanza dell'assunzione attraverso il grasso animale nella dieta rispetto ad altre vie di esposizione. Per valutare il rischio che l'esposizione alimentare pone all'uomo, occorre conoscere il grado di assorbimento nel tratto digerente umano; solo le sostanze chimiche assorbite possono raggiungere i tessuti bersaglio sensibili e provocare effetti dannosi.

Proprio per queste considerazioni, dovrebbe essere posta particolare attenzione al legame esistente tra la contaminazione degli ecosistemi e l'esposizione umana (Cole et al., 1999).

In passato, l'acqua era considerata una risorsa inesauribile. Oggi, invece, sta diventando sempre più preziosa, in quanto nel corso degli anni i consumi legati all'attività antropica, in particolare alle necessità del comparto agricolo, sono continuamente aumentati; in aggiunta, i cambiamenti climatici in atto riducono questa preziosa risorsa. A tal proposito, nel suo libro dal titolo: *"L'acqua come il petrolio? Ovvero: sarà anch'essa fonte di conflitti?"* Vito Casarano, qualche anno fa scrisse: "L'acqua tra tutte le risorse è la meno rinnovabile ed è quella che oggi viene maggiormente inquinata, sfruttata e, soprattutto, sprecata. Il mondo ha di fronte a sé una sfida enorme: la prevista scarsità d'acqua si combinerà con l'inevitabile crescita della popolazione. Per non incorrere in una crisi senza precedenti, anche i paesi occidentali dovranno occuparsi dell'acqua come della più preziosa delle risorse naturali, un bene primario, collettivo, un bene non rinnovabile, un bene ancora più prezioso del petrolio"

In questo contesto, il presente studio intende fornire i dati del monitoraggio, con la valutazione del potenziale rischio ecotossicologico, del fiume Adige.

L'Adige, che si trova nel bacino settentrionale del Mediterraneo, è il secondo fiume italiano per estensione del bacino imbrifero e per lunghezza d'asta, con oltre un milione e mezzo di abitanti residenti in tale territorio. (Segreteria Tecnica operativa - Autorità di Bacino del Fiume Adige, 2008). Nel tratto meridionale del corso d'acqua, si intensifica l'utilizzo della risorsa idrica principalmente a scopi irrigui in agricoltura, ma anche per usi civili ed industriali. Risulta pertanto evidente l'importanza di una ricerca che contribuisca a colmare le attuali lacune riguardanti le conoscenze sulla qualità delle acque del fiume Adige e che allo stesso tempo possa fornire ai decisori le informazioni utili a mettere in atto politiche rivolte a garantire l'utilizzo della risorsa idrica in relazione alla possibile presenza di fenomeni di contaminazione.

Il monitoraggio chimico ed ecotossicologico delle varie componenti abiotiche ed abiotiche del fiume Adige cerca di fornire i dati necessari a preservare l'ambiente acquatico contro gli effetti negativi causati dall'inquinamento di origine antropica.

Nel generale contesto normativo europeo e, in particolare, in quello italiano, il monitoraggio chimico riveste un ruolo chiave nella Direttiva Quadro sulle Acque (WFD) (Direttiva 2000/60/CE), per la caratterizzazione e il controllo del cosiddetto "stato chimico ed ecologico" dei corpi idrici. La WFD, come affermato nel suo titolo, mira a fornire un quadro d'azione comune ai diversi stati membri dell'Unione Europea (UE) per la gestione sostenibile dell'acqua; il suo obiettivo ultimo è il raggiungimento del cosiddetto "buono stato" dei diversi corpi idrici.

Tale qualifica, per le acque superficiali, prevede che siano soddisfatti contemporaneamente sia il buono stato ecologico che quello chimico. Lo stato chimico è definito dalla conformità agli standard di qualità ambientale (SQA) stabiliti in un elenco di composti chiave selezionati, le cosiddette "sostanze prioritarie" (PS) e sostanze pericolose prioritarie (PHS), che sono state fissate dalla Direttiva figlia 2008/105/CE, lo stato ecologico è definito in termini di indici biologici, idromorfologici e fisico-chimici. Nell'ultima categoria, oltre alle condizioni fisico-chimiche generali (temperatura, pH, ossigeno disciolto, azoto, carbonio, ecc.), sono inclusi tutti gli altri inquinanti specifici identificati, scaricati nel bacino idrografico, siano essi sostanze prioritarie o qualsiasi altro inquinante ritenuto rilevante.

La conservazione delle risorse acquatiche deve essere vista come una delle principali preoccupazioni sia per l'integrità dell'ecosistema che per la salute e il benessere umano. Garantire la sostenibilità ambientale, ridurre la perdita di biodiversità e ridurre la proporzione di persone senza accesso all'acqua potabile sicura sono obiettivi fondamentali di sviluppo per il millennio stabiliti dall'Assemblea generale delle Nazioni Unite nella sua riunione del 2000.

Secondo l'ONU, la perdita di quantità e qualità dell'acqua, entrambe essenziali per la conservazione dell'ecosistema e la sicurezza dell'acqua per uso umano, due dei risultati più evidenti del cambiamento globale (Vörösmarty, C. et al., 2010).

Ritornando alle caratteristiche del bacino idrografico, il suo clima è di tipo mediterraneo, caratterizzato dalla stagionalità, con estati dominate da scarse precipitazioni. Da tenere presente però, che la variabilità temporale e spaziale delle precipitazioni nelle regioni mediterranee è

influenzata dai rilievi superficiali, poiché le aree di altorilievo sono comunemente associate a valori di precipitazioni superiori alla media. La topografia della regione, nonché gli intensi impulsi di pioggia e la crescita marginale della vegetazione nei sistemi fluviali del Mediterraneo, rendono questa regione vulnerabile ai processi di degrado del suolo. Le portate dei fiumi nelle regioni mediterranee variano da perenni a effimere, differenze che si verificano anche all'interno di un singolo bacino. Il Gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici (IPCC) prevede che il Mediterraneo sarà particolarmente sensibile ai cambiamenti climatici. L'IPCC prevede una diminuzione delle precipitazioni annuali e un aumento della temperatura media, con una maggiore frequenza di eventi estremi (Falloon P. et al., 2010), il che significa che le risorse idriche saranno non solo meno abbondanti ma anche meno disponibili.

Le risorse idriche sono influenzate direttamente e indirettamente da attività antropiche (ad esempio, cambiamenti nell'uso del suolo) e fattori naturali (ad esempio, cambiamenti climatici).

Nonostante l'enorme numero di composti presenti nei campioni ambientali, solo alcuni di essi sono coperti dalla direttiva quadro sulle acque e dalle direttive figlie (Direttiva 2013/39/ UE), le cosiddette 'sostanze prioritarie', per le quali sono stati definiti standard di qualità ambientale (SQA). È evidente che questo meccanismo è insufficiente per una protezione dell'ambiente che garantisca le generazioni future (si veda il rapporto Brundtland, *Our Common Future*, sulla definizione di sviluppo sostenibile). Per questo motivo, il presente studio ha previsto il monitoraggio degli inquinanti organici, sia regolamentati (es. i pesticidi organo clorurati, Policlorobifenili, idrocarburi Policiclici Aromatici), che emergenti (es. i ritardanti di fiamma di nuova generazione e i Prodotti per la Cura Personale), in tre diversi comparti ambientali, vale a dire acqua, sedimenti e biota (Macrobenthos e pesce). Si vuole andare oltre i principi base stabiliti dalla WFD, spostando la linea d'azione sul concetto di monitoraggio avanzato (Altenburger et al., 2019), basato sulla combinazione di informazioni relative al livello di contaminazione delle sostanze chimiche e dei loro effetti biologici sugli ecosistemi acquatici riceventi. In base a tale approccio, gli obiettivi generali affrontati nello studio sono: (a) l'identificazione dei principali inquinanti presenti nel tratto di fiume studiato, considerando la loro ripartizione tra i comparti ambientali (acqua, sedimenti e biota); (b) la caratterizzazione della distribuzione spaziale degli inquinanti monitorati; (c) la valutazione del rischio ecotossicologico associato alla presenza congiunta di molte sostanze chimiche in ogni sito monitorato.

Ciò può essere effettuato utilizzando le procedure di prioritizzazione esistenti, basate sul rischio ecotossicologico di ogni singolo composto identificato (Dulio and Slobodnik, 2015; Kuzmanovic, M. et al., 2015; Kuzmanović et al., 2016).

In linea con questi principi è il progetto GLOBAQUA (Navarro-Ortega et al., 2015), proposto nell'ambito del 7 ° programma quadro dell'UE, al quale, per alcuni aspetti, ci si è ispirati nel presente progetto di ricerca.

GLOBAQUA (figura 1) è un progetto finanziato dall'UE con il titolo completo: *Gestione degli effetti di molteplici fattori di stress sugli ecosistemi acquatici in condizioni di scarsità d'acqua*. È attivo da febbraio 2014 ed è terminato nel 2019. Riunisce un team multidisciplinare di idrologi, chimici,

biologi, geomorfologi, economisti e sociologi, inclusi esperti in modellistica, in socioeconomia e scienza della governance, e in mediazione della conoscenza e difesa delle politiche. GLOBAQUA comprende 21 organizzazioni partner di 9 paesi dell'UE, nonché un paese associato (Serbia) e 2 partner non UE (Marocco e Canada). La gestione scientifica, finanziaria e amministrativa del progetto è affidata all'Istituto di valutazione ambientale e ricerca sull'acqua del Consiglio spagnolo della ricerca scientifica (IDAEA-CSIC). Il team coinvolge ricercatori, ma anche professionisti e utenti finali, come responsabili politici e gestori di bacini idrografici.

L'obiettivo principale di GLOBAQUA è studiare gli effetti della scarsità d'acqua in un quadro di fattori di stress multipli per ottenere una migliore comprensione di come le attuali pratiche e politiche di gestione potrebbero essere migliorate identificando i loro principali svantaggi e alternative.

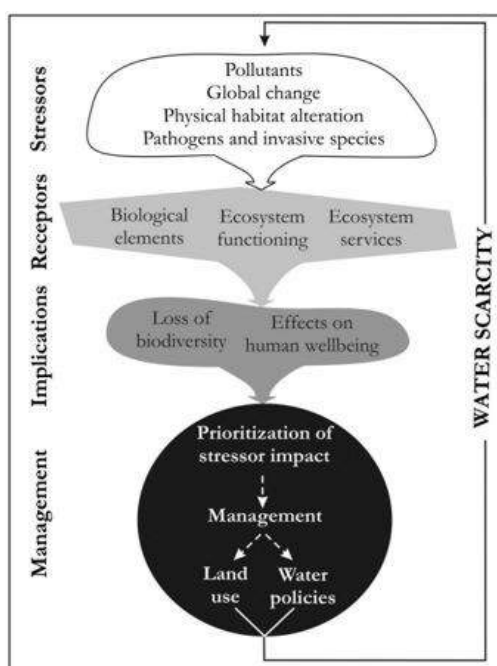


Figura 2.1: Collegamenti concettuali presi in considerazione all'interno del progetto GLOBAQUA

Il presente lavoro, che ha occupato lo spazio temporale di tre anni, in conclusione, ha lo scopo prioritario di fornire, un quadro della presenza di alcune sostanze, definite prioritarie ed emergenti, in campioni di acqua, di sedimenti, di terreni golenali e di biota (pesci e macrobenthos), prelevati nel tratto meridionale del fiume Adige.

I risultati ottenuti, per alcune sostanze, confermano quanto già riscontrato in lavori pregressi relativi alla parte più a monte del fiume Adige (Köck-Schulmeyer et al., 2021).

Per meglio comprendere il trasferimento nella catena alimentare dei ritardanti di fiamma, sono stati valutati sia fattori di accumulo di queste sostanze dai sedimenti al biota (BASF), sia l'assorbimento di piante di mais, mediante studi di uptake in scala di laboratorio, in soluzione idroponiche. Si può sostenere, in generale, che l'analisi chimica sia in grado di fornire informazioni importanti sui tipi e sui livelli di inquinanti nell'ambiente. Tuttavia, non è sufficiente valutare gli impatti ambientali di questi inquinanti basandosi solo sulla loro quantificazione nei vari comparti. È noto, infatti, che gli organismi in ambiente naturale sono esposti contemporaneamente a più

contaminanti con diverse modalità di azione, che determinano un effetto negativo sinergico. Di conseguenza, allo scopo di valutare lo stato generale del corso del fiume Adige, l'analisi chimica è stata integrata con lo studio di marcatori di risposta biologica, così come raccomandato dalla stessa direttiva quadro sulle acque (WFD) e come evidenziato in molte pubblicazioni scientifiche (Brack et al., 2016). I vantaggi dell'uso combinato di analisi chimiche e risposte delle specie sentinella, quali la *Daphnia magna*, all'esposizione di contaminanti ambientali negli ecosistemi acquatici, sono stati dimostrati in alcuni studi (Matozzo et al., 2012).

Tutte le determinazioni analitiche sono state eseguite nei laboratori della ditta S.E.S.A. spa. e con il contributo fondamentale del personale che opera all'interno di queste strutture. In laboratorio, con sede a Monselice (PD), accreditato Accredia, è dotato di numerosa strumentazione analitica all'avanguardia e di un reparto di ecotossicologia riconosciuto dal Ministero della Salute.

2.1 Bibliografia

- Altenburger, R., Brack, W., Burgess, R.M., Busch, W., Escher, B.I., Focks, A., Hewitt, L.M., Jacobsen, B.N., López de Alda, M., Ait-Aissa, S., Backhaus, T., Ginebreda, A., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Neale, P.A., Schulze, T., Schymanski, E.L., Teodorovic, I., Tindall, A., de Aragão Umbuzeiro, G., Vrana, B., Zonja, B., Krauss, M., 2019. Future water quality monitoring – improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures. *Environmental Science Europe* 31, 12.
- Boxall, A.B.A., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., Belanger, S.E., Berninger, J.P., Carriquiriborde, P., Coors, A., DeLeo, P.C., Dyer, S.D., Ericson, J.F., Gagné, F., Giesy, J.P., Gouin, T., Hallstrom, L., Karlsson, M.V., Larsson, D.G.J., Lazorchak, J.M., Mastrocco, F., McLaughlin, A., McMaster, M.E., Meyerhoff, R.D., Moore, R., Parrott, J.L., Snape, J.R., Murray-Smith, R., Servos, M.R., Sibley, P.K., Straub, J.O., Szabo, N.D., Topp, E., Tetreault, G.R., Trudeau, V.L., Van Der Kraak, G., 2012. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environ. Health Perspect.* 120:1221–1229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>.
- Brack, W., Ait-Aissa, S., Burgess, R.M., Busch, W., Creusot, N., Di Paolo, C., Escher, B.I., Hewitt, L.M., Hilscherova, K., Hollender, J., Hollert, H., Jonker, W., Kool, J., Lamoree, M., Muschket, M., Neumann, S., Rostkowski, P., Ruttkies, C., Schollee, J., Schymanski, E.L., Schulze, T., Seiler, T.B., Tindall, A.J., Umbuzeiro, G.D.A., Vrana, B., Krauss, M., 2016. Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments - an in-depth overview. *Sci. Total Environ.* 544, 1073–1118.
- Cole, D.C., Eyles, J., Gibson, B.L., Ross, N., 1999. Links between humans and ecosystems: the implications of framing for health promotion strategies. *Health Promot. Int.* 14,65–72.
- Elert, M., Bonnard, R., Jones, C., Schoof, R.A., Swartjes, F.A., 2011. Human exposure pathways. In: Swartjes, F.A. (Ed.), *Dealing with Contaminated Sites. From Theory Towards Practical Application*. Springer, Dordrecht, Heidelberg, London/ New York, pp. 455e516.
- Dulio, V., Slobodnik, J., 2015. In response: the NORMAN perspectives on prioritization of emerging pollutants. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 2183–2185.
- European Chemicals Agency Information on chemicals. Available. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database>. (Accessed 20 April 2019).
- European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* L 327, 1 de 22.12.2000.
- European Union, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and the Council of 12 August 2013 Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy. 2013/39/EU. 2013. pp. 1–17.
- Ginebreda A., Kuzmanovic M., Guasch H., López de Alda M., L'pez-Doval J.C., Muñoz I., Ricart M., Romaní A.M., Sabater S., Barceló D. 2014. Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. *Sci. Total Environ.* 468–469, 715–723.
- Köck-Schulmeyer M, Ginebreda A, Petrovic M, Giulivo M, Aznar-Alemany Ò, Eljarrat E, Valle-Sistac J, Molins-Delgado D, Diaz-Cruz MS, Monllor-Alcaraz LS, Guillem-Argiles N, Martínez E, Miren LA, Llorca M, Farré M, Peña JM, Mandaric L, Pérez S, Majone B, Bellin A, Kalogianni E, Skoulikidis NT, Milačič R, Barceló D. Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. *Sci Total Environ.* 2021 Feb 1;754:142344. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142344.

- Kuzmanovic, M., Ginebreda, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2015. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Sci. Total Environ.* 503, 289–299.
- Kuzmanović, M., López-Doval, J.C., De Castro-Català, N., Guasch, H., Petrović, M., Muñoz, I., Ginebreda, A., Barceló, D., 2016. Ecotoxicological risk assessment of chemical pollution in four Iberian river basins and its relationship with the aquatic macroinvertebrate community status. *Sci. Total Environ.* 540, 324–333.
- López-Pacheco, I.Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguin, L.A., Barceló, D., Iqbal, H.M.N., Parra-Saldívar, R., 2019. Anthropogenic contaminants of high concern: existence in water resources and their adverse effects. *Sci. Total Environ.* 690, 1068–1088.
- Malaj, E., von der Ohe, P.C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C.P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., Schäfer, R.B., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 9549–9554.
- Matozzo, V., Binelli, A., Parolinim, M., Previatoam, M., Masieroa, L., Finosc, L., Bressana, M., Marina, M.G., 2012. Biomarker responses in the clam *Ruditapes philippinarum* and contamination levels in sediments from seaward and landward sites in the Lagoon of Venice. *Ecol. Indicat.* 19, 191–205.
- Millennium Ecosystem Assessment, Island Press, Washington, DC, USA, 2005 p. 137.
- Moser, G.A., McLachlan, M.S., 2002. Modeling digestive tract absorption and desorption of lipophilic organic contaminants in humans. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3318–3325.
- Navarro-Ortega, A., Acuña, V., Bellin, A., Burek, P., Cassiani, G., Choukr-Allah, R., Dolédec, S., Elosegi, A., Ferrari, F., Ginebreda, A., Grathwohl, P., Jones, C., Ker Rault, P., Kok, K., Kounduri, P., Ludwig, R.P., Merz, R., Milacic, R., Muñoz, I., Nikulin, G., Paniconi, C., Paunovic, M., Petrovic, M., Sabater, L., Sabater, S., Skoulikidis, N.T., Slob, A., Teutsch, G., Voulvoulis, N., Barceló, D., 2015. Managing the effects of multiple stressors on aquatic ecosystems under water scarcity. The GLOBAQUA project. *Sci. Total Environ.* 503–504, 3–9.
- Peter Morris, Riki Therivel. *Methods of Environmental Impact Assessment.* Spon Press, 2001.
- Petrovic, M., Ginebreda, A., Acuña, V., Batalla, R.J., Elosegi, A., Guasch, H., López de Alda, M., Marcé, R., Muñoz, I., Navarro-Ortega, A., Navarro, E., Vericat, D., Sabater, S., Barceló, D., 2011. Combined scenarios of chemical and ecological quality under water scarcity in Mediterranean rivers. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 1269–1278.
- P. Falloon, R. Betts, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5667.
- Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of chemicals (REACH).
- Sabater, S., Bregoli, F., Acuña, V., Barceló, D., Elosegi, A., Marcé, R., Muñoz, I., Sabater-Lieas, L., Ferreira, V., 2019. Effects of human-driven water stress on river ecosystems: a meta-analysis. *Sci. Rep.* 8, 11462. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29807-7> 2018.
- Sabater, S., Barceló, D., De Castro-Catalá, N., Ginebreda, A., Kuzmanovic, M., Petrovic, M., Picó, Y., Ponsatí, L., Torné, E., Muñoz, I., 2016. Shared effects of organic microcontaminants and environmental stressors on biofilms and invertebrates in impaired rivers. *Environ. Pollut.* 210 (2016), 303–314.
- Segreteria Tecnico operativa - Autorità di Bacino del Fiume Adige. Quaderno sul bilancio idrico superficiale di primo livello del bacino idrografico del fiume Adige, 2008, Trento, maggio 2008
- Vörösmarty, C., McIntyre, P., Gessner, M. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467, 555–561 (2010). <https://doi.org/10.1038/nature09440>

Zhang X., Sühling R., Serodio D., Bonnell M., Sundin N., Diamond M.L., Novel flame retardants: Estimating the physical–chemical properties and environmental fate of 94 halogenated and organophosphate PBDE replacements, *Chemosphere*, Volume 144, 2016, pp 2401-2407, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.017>.

3. Il bacino idrografico del fiume Adige

Il fiume Adige è lungo circa 410 km e sfocia nel mare Adriatico, nella parte meridionale ed occidentale della Regione Veneto. Si tratta di una zona di territorio che è stata da sempre molto ricca di acqua. Infatti, non molto lontano dalla foce dell'Adige, si trova il Delta del Po e sfociano in mare i fiumi Brenta e Bacchiglione.

Nel bacino del fiume Adige gli effetti della scarsità idrica si verificano principalmente nel tratto terminale del suo bacino, situato fra le province di Rovigo e Venezia. Se in questo territorio si verifica in maniera persistente una portata del fiume inferiore agli $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ allora si instaurano rilevanti problemi agli approvvigionamenti di acqua potabile nelle vicinanze della foce, a causa della risalita del cuneo salino. Poiché i processi di desalinizzazione sono molto costosi, l'intrusione di acqua marina nelle falde di acqua dolce comporta la sostanziale inutilizzabilità di questa risorsa. In aggiunta, alcuni consorzi di bonifica, a causa dei bassi tiranti idrici, si trovano impossibilitati a derivare, per gravità, l'acqua e questo comporta un aumento dei costi di pompaggio della stessa. Comunque, superata una percentuale di salinità dello 0.20%, l'acqua non può essere utilizzata nemmeno per scopi agricoli. Infatti, il fenomeno del cuneo salino ha tra i suoi effetti più negativi l'inaridimento dei terreni e la compromissione del sistema biologico ambientale. In qualche occasione, il cuneo salino è arrivato a risalire lungo il corso del fiume coprendo distanze dell'ordine di alcune decine di chilometri (Autorità di bacino del fiume Adige, 2008).

3.1 Descrizione del bacino

Il fiume Adige nasce da una sorgente vicino al lago di Resia e dopo un percorso di circa 410 km sfocia nel Mare Adriatico nei pressi della località di Porto Fossone, tra le foci dei fiumi Po e Brenta.



Figura 3.1 – Bacino idrografico del fiume Adige (Autorità Bacino, 2008).

Il suo bacino imbrifero (figura 3.1) interessa le province di Bolzano, Trento, Belluno, Verona e Vicenza, oltre ad una piccola porzione di territorio svizzero, ricoprendo una superficie di 12.160 km²; si considera chiuso ad Albaredo d'Adige. La parte montana del bacino conta 185 ghiacciai e 28 bacini artificiali, costituendo attualmente la sua riserva idrica. Nella parte di valle il corso del fiume è pensile ed attraversa la pianura segnando il confine tra le province di Padova e Rovigo, mentre nell'ultimo tratto solca la provincia di Venezia. Il territorio ricompreso nel bacino presenta caratteristiche assai diverse, sia dal punto di vista geo-idro-morfologico che dal punto di vista amministrativo, insediativo e infrastrutturale. L'utilizzo idrico della risorsa è frutto di queste differenziazioni territoriali: nella parte montana si crea il deflusso e sono localizzati i grandi bacini

di accumulo, la parte valliva è invece interessata dalle grandi derivazioni ad uso irriguo e potabile, mentre nella parte centrale, in corrispondenza del cambio di pendenza dell'alveo del fiume, si trovano alcuni impianti idroelettrici. Una parte delle dighe hanno il rispettivo impianto idroelettrico che scarica fuori dal bacino: la diga di Fedaia posta sul torrente Avisio ha l'impianto che scarica su un affluente del fiume Piave; la diga di Forte Buso, sul torrente Travignolo (affluente dell'Avisio) ha l'impianto che scarica su un affluente del fiume Brenta. Nel bacino è collocato un canale scolmatore artificiale che scorre completamente in galleria, lungo circa 10 km: si tratta della galleria Mori-Torbole che può scaricare fino a $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ verso il lago di Garda e poi nel fiume Po. È un'opera strategica, nel caso di eventi di piena dell'Adige, per la difesa del territorio del Trentino meridionale e delle parti attraversate dal fiume nella provincia di Verona.

In relazione alla gestione della risorsa idrica e ai fabbisogni di acqua, occorre osservare che anche la parte del territorio non ricompresa direttamente nel bacino viene comunque influenzata dall'Adige: si tratta delle zone agricole che vengono irrigate con le acque derivate dal fiume stesso, o dei centri abitati che utilizzano le acque del fiume ad uso potabile. Diventa pertanto importante stimare i quantitativi di acqua necessari a questi territori allo scopo di una corretta gestione del fiume stesso, che possa assicurare le derivazioni e al contempo garantire la sostenibilità ecologica e funzionale del corso d'acqua.

3.2 Inquadramento geologico

Da un punto di vista geologico, secondo l'evoluzione della catena Alpina, il bacino del fiume Adige può essere suddiviso in tre zone tra loro distinte:

1. Zona Pennidica
2. Zona dell'Austroalpino
3. Zona delle Alpi Meridionali.

La litologia che caratterizza le singole zone è così schematizzabile.

Nella fascia delle Austridi, che occupa la gran parte dell'Alto Adige e un'area limitata a NW del Trentino, si distinguono:

- basamento scistoso cristallino, che strutturalmente comprende vari complessi (Breonie; zona Merano-Mules-Anterselva e Venosta; Turntaler e Monteneve; Oetztal-Silvretta; Mazia e Slingia);
- copertura mesozoica, anch'essa distinta in vari complessi (Stilves-Corno Bianco; Tribulaun-Cime Bianche di Telves e Monteneve; lembi in Val Venosta detti "Dolomiti dell'Engadina") con successioni di filladi, vulcaniti e magmatiti, conglomerati, quarziti, dolomie.

Nella fascia delle Pennidi (tra Valle Isarco e Valle Aurina) si distinguono pure vari complessi che, dal basso all'alto, sono:

- complesso Tux-Gran Veneziano;
- complesso Greiner-Picco dei Tre Signori;
- complesso dei Calcescisti con Ofioliti.

3.3 Idrografia e idrologia superficiale

“La sorgente del fiume Adige si trova nei pressi del lago di Resia ad una quota di 1.550 m s.l.m.. Nel suo percorso dalle Alpi al mare Adriatico assume un aspetto molto vario e la sua valle assume diverse denominazioni: dalle sorgenti fino alla città di Merano la valle dell’Adige assume la denominazione di Val Venosta e ha le sembianze di un torrente montano; da qui in poi la valle assume il nome di Val d’Adige fino a Trento, per poi infine divenire Val Lagarina fino a Verona. Dalla Val Lagarina l’Adige assume carattere di fiume di pianura fino alla località di Albaredo, a valle di Verona, dove il fiume chiude il suo bacino tributario. Da qui al mare Adriatico, per circa 110 km, il fiume è per lo più pensile” (Autorità di Bacino, 2008).

Il reticolo

Il bacino idrografico si articola in una serie di sottobacini (tabella 3.1):

- ✓ SOTTOBACINO ADIGE-PASSIRIO: Superficie di circa 3177 km². La Val Passiria (ted.: Passeiertal) si trova a nord-est di Merano (BZ) tra le Alpi dell’Ötztal e dello Stubai ed è attraversata dal torrente Passirio che confluisce presso tale città nell’Adige.
- ✓ SOTTOBACINO ISARCO-TALVERA: Superficie circa 2057 km². La Valle Isarco è una delle due valli principali dell’Alto Adige che si estende dalla sorgente del fiume Isarco al Brennero fino alla foce nell’Adige a Bolzano. Sul fiume Isarco, grazie ad una portata media di 78 m³ s⁻¹ ed alla forte pendenza (oltre il 250% tra Brennero e Colle Isarco), sono stati costruiti numerosi impianti idroelettrici; un esempio è il Lago di Fortezza. Il fiume Talvera (ted.: Talfer) nasce a 2.781 m s.l.m. nei pressi di Passo di Pennes nelle Alpi Retiche in Alto Adige. Confluisce dopo una cinquantina di chilometri a Bolzano nel fiume Isarco.
- ✓ SOTTOBACINO ADIGE-FERSINA-LENO: Superficie circa 1007 km². Il torrente Fersina, uno dei principali affluenti di sinistra dell’Adige, attraversa la città di Trento dove sfocia nell’Adige. Il torrente Leno è l’ultimo dei principali affluenti dell’Adige, nel quale confluisce in sinistra orografica presso la città di Rovereto.

Tabella 3.1: Sottobacini del primo ordine del bacino dell'Adige (Autorità Bacino, 2008).

Corso d'acqua	Superficie (km ²)	Lunghezza (km)
Rio Roia	30	
Rio Carlino	115	16,7
Rio Slingia	40	
Rio Rom	190	23,4
Rio Puni - Rio Saldura	179	26
Rio Solda-Rio Trafoi	161	10,7
Rio Lasa	33	8,9
Rio Silandro	54	
Rio Plima	162	37,1
Rio Senale - Rio Fosse	220	
Rio Tel	32	
Torrente Passirio ed altri	428	35,3
Rio Valsura	301	38
Torrente Isarco ed altri	4.202	100
Torrente Noce ed altri	1.375	82,7
Torrente Avisio ed altri	937	95,4
Torrente Fersina ed altri	171	29,6
Rio Ross	47	
Torrente Leno	176	25,2
Torrente Ala	47	13,2
Torrente Aviana	40	9,6
Torrente Tasso	70	23,5
Progno di Fumane	46	14,4
Progno di Valpantena ed altri	158	22,8
Rio Antanello ed altri	365	14,3
Torrente Alpone, Chiampo, Tramigna	305	37,9

- ✓ SOTTOBACINO ADIGE-CHIAMPO: Superficie circa 1434 km². Chiampo (in veneto Cìanpo) è un comune di 12.137 abitanti della provincia di Vicenza. La Valle del Chiampo è una vallata prealpina fra le Piccole Dolomiti e i monti Lessini che corre in direzione nord-sud in provincia di Vicenza, al confine con la provincia di Verona, percorsa dal fiume omonimo.
- ✓ SOTTOBACINO RIENZA: Superficie circa 2149 km². La Rienza è un fiume in Alto Adige lungo circa 90 km, che sorge nelle Dolomiti ampezzane a sud di Dobbiaco, precisamente sulle Tre Cime di Lavaredo. Il torrente scorre lungo tutta la Val Pusteria e termina il proprio corso a Bressanone confluendo nell'Isarco a 550 m s.l.m. I principali affluenti sono: il torrente Aurino, il Rio Gadera, il Rio Anterselva, il Rio Braies, il Rio Casies, il Rio di Fundres ed il Rio Luson.

- ✓ SOTTOBACINO AVISIO: Superficie circa 940 km². L'Avisio è un torrente trentino, affluente di sinistra dell'Adige che ha una lunghezza di 88 Km. Esso nasce dalla Marmolada, per poi attraversare la Val di Fassa, la Val di Fiemme e la Val di Cembra.
- ✓ SOTTOBACINO NOCE: Superficie circa 1393 km². Il Noce è un torrente che scorre interamente in Provincia di Trento. Nasce a 3360 m sul Corno dei Tre Signori, all'interno del Parco Nazionale dello Stelvio. Il fiume è alimentato dalle nevi di ghiacciai quali Presanella - Cevedale e i suoi maggiori affluenti sono la Vermigliana, il Rabbies e il Meledrio. Dopo pochi chilometri forma nell'Alta Val di Pejo il lago artificiale di Pian Palù. Nella valle di Cles forma il lago di Santa Giustina, per poi confluire nell'Adige presso l'abitato di Zambana. Il reticolo idrografico è generalmente semplice, con solchi vallivi unitari ramificati solo verso le testate delle valli; nelle valli più interne e settentrionali il fondovalle si trova tra i 1.300 ed i 1.500 m. s.m.

Da un punto di vista orografico il bacino dell'Adige è caratterizzato da una notevole differenza di quota tra i massicci montuosi ed il fondovalle. Quasi tutti gli affluenti, come l'asta principale, scorrono con pendenza non eccessive, all'opposto dei corsi d'acqua tributari che, scorrendo in valli più ripide, assumono regime spiccatamente torrentizio.

La pendenza di fondo dell'asta principale è la seguente:

- Tra il lago di Resia e Borghetto (confine settentrionale della provincia di Verona) passa dal 53 al 0,91 per mille;
- Tra Borghetto e le Bocche di Sorio è del 1,3 per mille;
- scende allo 0,55 sino ad Albaredo;
- Scende allo 0,37 sino a Legnano;
- Scende allo 0,20 sino a Boara Pisani;
- Scende allo 0,19 sino a Cavarzere;
- Scende, infine, allo 0,10 per mille nell'ultimo tronco sino alla foce.

Il corso d'acqua, per i primi 40 Km attraversa la Val Venosta (bacino imbrifero pari a 2.722 km²) e raccoglie la confluenza del primo grande affluente, l'Isarco (bacino imbrifero pari a 4.202 km²), poco dopo Bolzano (figura 3.2).

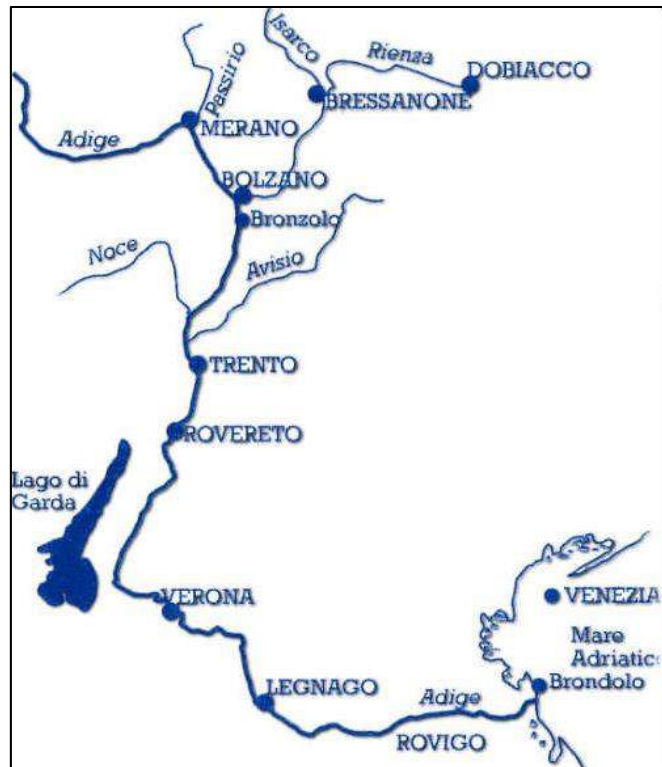


Figura 3.2 – Principali corsi d’acqua nel bacino (<https://www.magicoveneto.it/>).

Gli ulteriori affluenti principali fanno capo a due rami, disposti in sinistra e destra orografica, rispetto al corso principale: il Noce (bacino imbrifero pari a 1.375 km²) e l’Avisio (bacino imbrifero pari a 937 km²). Accanto a questi vi sono altri affluenti di minore importanza: il rio Carlino, il torrente Puni, il Ram, il Solda, il Plima, il Valsura, il rio Senales, il Passirio, il Fersina, il Leno, il Valpantena, lo Squaranto-Fibbio, l’Illasi, l’Alpone e il Tasso.

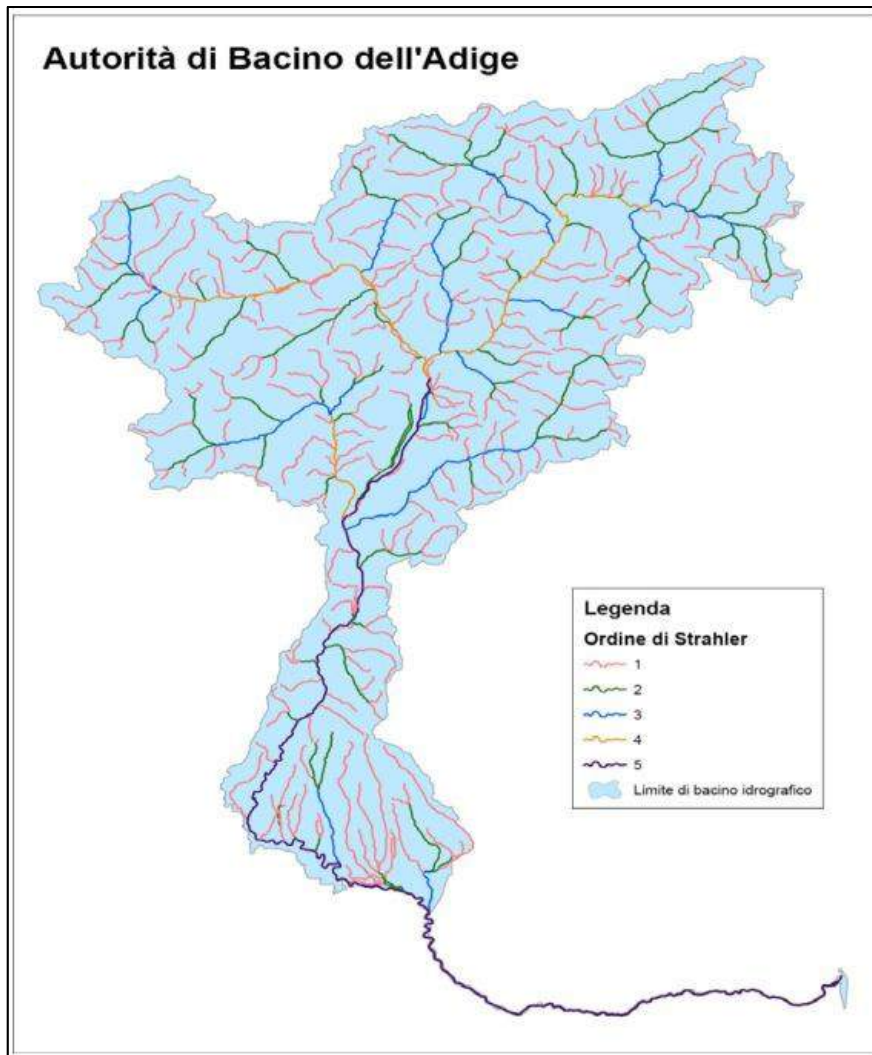


Figura 3.3 – Principali corsi d’acqua nel bacino secondo l’ordine di Strahler (Autorità Bacino, 2008).

Nella caratterizzazione idrologica del fiume Adige rivestono particolare importanza gli affluenti principali: l’Isarco, il Noce e l’Avisio. Sotto il profilo del bacino tributario il più importante è l’Isarco, che ha una estensione superiore ad un terzo dell’intero bacino dell’Adige. Nel bacino idrografico dell’Adige il reticolo minore è importante anche nella superficie totale del bacino (Figura 3.3) (Autorità di Bacino, 2008).

I laghi

“I laghi compresi nel bacino dell’Adige sono oltre 546. Molti di questi presentano una superficie molto ridotta (meno di un Ha) e sono di origine glaciale. Il lago più grande è quello di Caldaro, poi si ricordano: il lago Nero, nell’alta Valle Passiria, il lago Valdurna, il lago di Anterselva, i laghi di Ledro e Dobbiaco, il lago di Braies, i laghi di Lagorai, il lago delle Piazze, il lago di Tovel, il lago di Terlano e il caratteristico lago di Carezza ” (Autorità di Bacino, 2008).

I ghiacciai

“I ghiacciai rivestono una importanza notevole per il bacino idrografico dell’Adige. Ma secondo studi recenti, gli attuali cambiamenti climatici in atto, con estati sempre più calde, precipitazioni più rare, con un calo di acqua piovana estiva fino a 50 millimetri, ma sempre più violente, potrebbero comportare una scomparsa dei ghiacciai stessi. Si tratta di un tema certamente importante per la composizione del bilancio idrico di bacino di oggi, ma anche per la descrizione di scenari futuri.

La superficie complessiva dei ghiacciai presenti nel bacino è di 212 km² (figura 3.4).

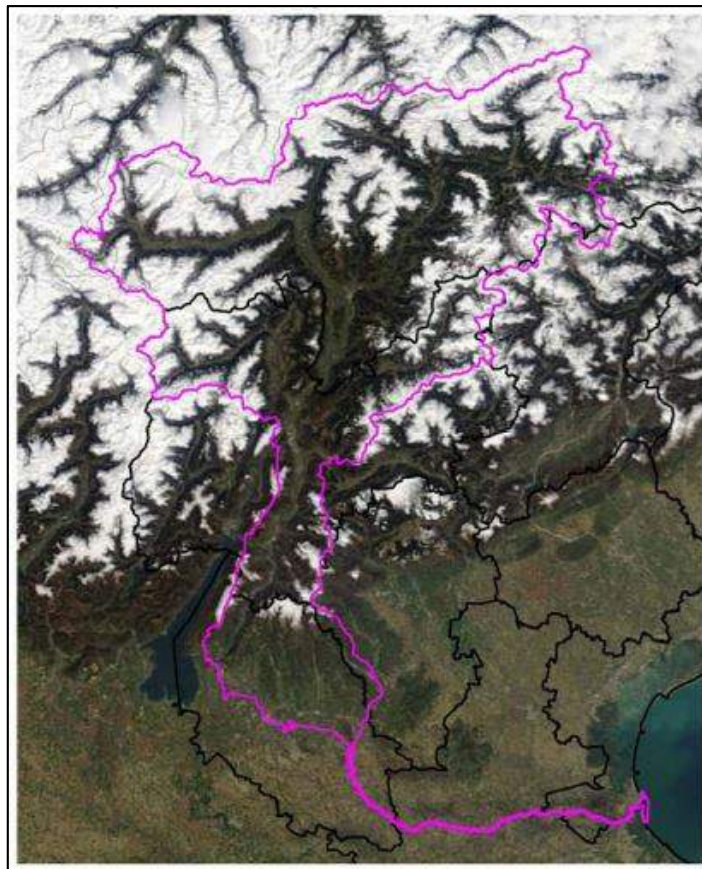


Figura 3.4 – Copertura nevosa sul bacino dell’Adige in aprile 2006- scala 1:1.000.000 (Autorità Bacino, 2008).

3.4 Il sistema insediativo, agricolo ed infrastrutturale

“Il bacino dell’Adige si sviluppa sul territorio della Provincia di Bolzano (62% dell’intero bacino), della Provincia di Trento (29%) e della Regione Veneto (9%) (figura 3.5). Il territorio delle province di Bolzano e di Trento è prevalentemente montuoso, con quote molto alte, si addolcisce nel

fondovalle dell'Adige. La parte di territorio veneto comprende il territorio montano della Lessinia, con quote contenute, ed una parte della pianura veneta della Provincia di Verona comprendente la città stessa" (Autorità di Bacino, 2008).

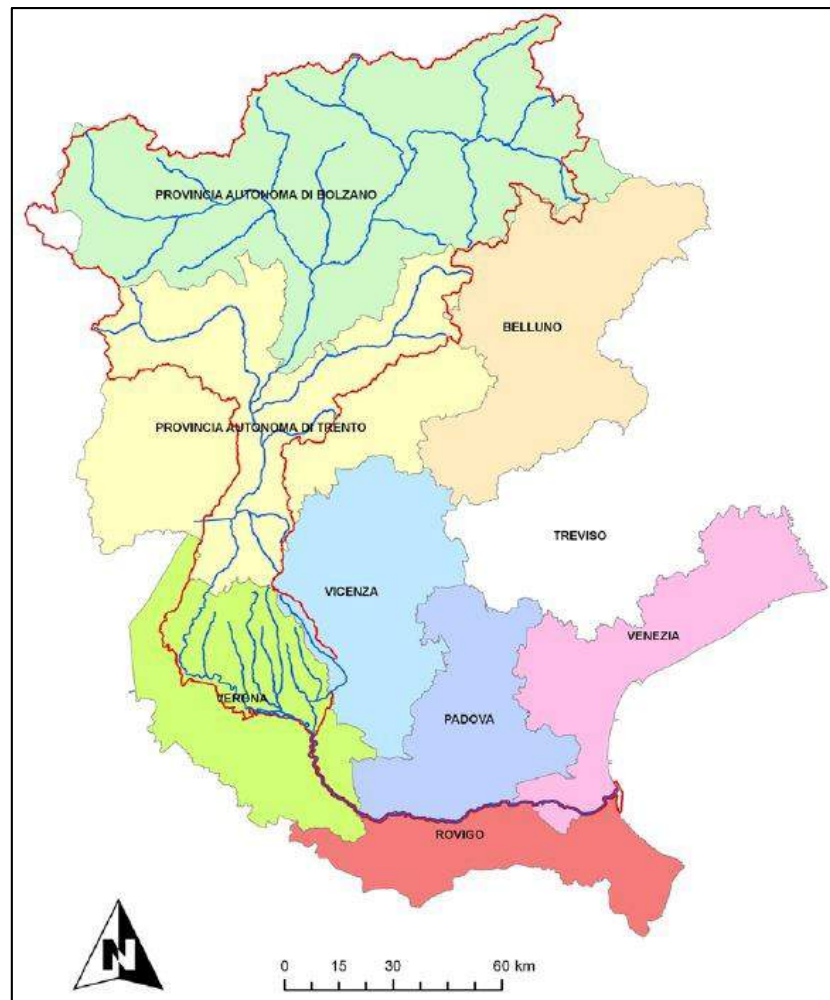


Figura 3.5 – Inquadramento amministrativo del bacino dell'Adige (Autorità Bacino, 2008).

3.5 Uso del suolo

Nelle Province di Bolzano e di Trento l'attività agricola interessa principalmente la valle dell'Adige, del Noce, e la parte terminale degli altri affluenti con la coltivazione di alberi da frutta e di vigneti, nelle parti di bacino a quote più elevate gli utilizzi agricoli principali riguardano il pascolo ed il bosco (figura 3.7).

Nel bacino idrografico dell'Adige si rileva un uso del suolo molto singolare, legato alla morfologia del territorio e alle modifiche antropiche susseguitesi nei secoli (figura 3.6). Per una superficie di circa 9.700 km², (80% del totale) esso presenta caratteristiche spiccatamente montane, con una forte presenza del bosco, della vegetazione pioniera e degli affioramenti rocciosi. L'ambiente di

pianura è molto limitato per la conformazione naturale del bacino idrografico che finisce ad Albaredo, lasciando da quel punto in poi come area di displuvio dell'Adige, solamente l'asta fluviale, che è pensile. Le zone di fondovalle risultano essere le più antropizzate e diversificate nell'uso del suolo. Considerando innanzitutto le "aree ad antropizzazione irreversibile", risultano particolarmente rilevanti quelle urbanizzate, con occupazione territoriale prevalentemente valliva pari al 3% della superficie totale del bacino, e le aree di cava che occupano lo 0,1% della superficie totale del bacino. Le aree antropizzate in maniera reversibile o parzialmente reversibile sono strettamente legate all'attività agricola, che occupa una superficie pari all'8 % del territorio del bacino e si suddivide tra colture agricole avvicendate (prevalentemente mais o prati, 2,3%), frutteto (prevalentemente melicoltura, 2,8%) e viticoltura (2,9%). Le aree non antropizzate ma comunque gestite dall'uomo, occupano una posizione di rilievo sia dal punto di vista economico che dal punto di vista della difesa del suolo. I boschi coprono il 40,4 % del bacino, i pascoli il 3,1 % ed i prati-pascoli il 7,2%. Una parte rilevante del bacino idrografico dell'Adige (23,6 %) è occupato dalla vegetazione pioniera che si insedia nelle fasce altimetriche più alte, dal limite della vegetazione arborea fino agli affioramenti rocciosi e nei versanti, in seguito ad eventi franosi o generalmente a dissesti idrogeologici. Anche gli affioramenti rocciosi hanno importanza rilevante (quasi il 10 %), sia dal punto di vista spaziale sia con riferimento alla determinazione dei tempi di corrivazione delle acque, presentandosi come superfici impermeabili, al pari delle aree urbanizzate. Delle rimanenti classi è appena il caso di evidenziare che la copertura nevosa (pari al 5,6 %) è relativa alle sole nevi perenni e che tale percentuale è in progressiva diminuzione a seguito del ben noto riscaldamento dell'atmosfera terrestre (Figure 3.7)" (Autorità di Bacino, 2008).

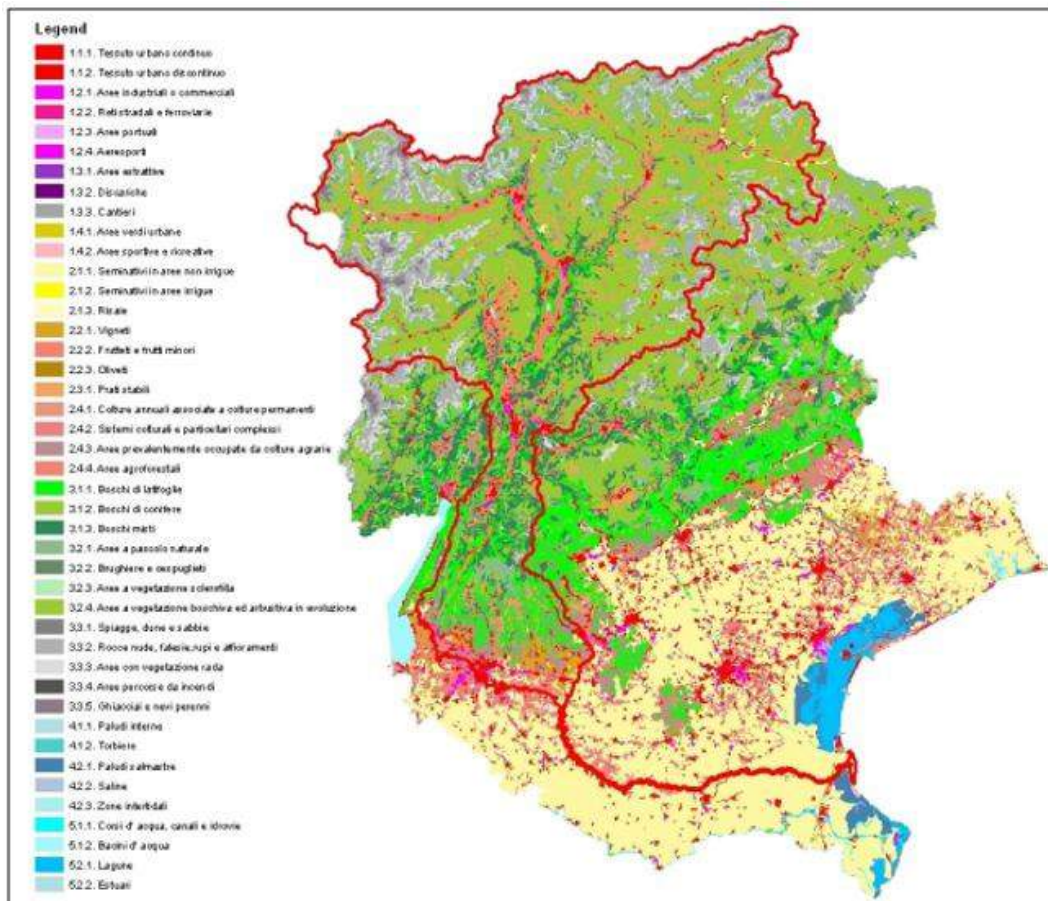


Figura 3.6 – Carta di uso del suolo CORINE aggiornata al 2000 (Autorità Bacino, 2008).

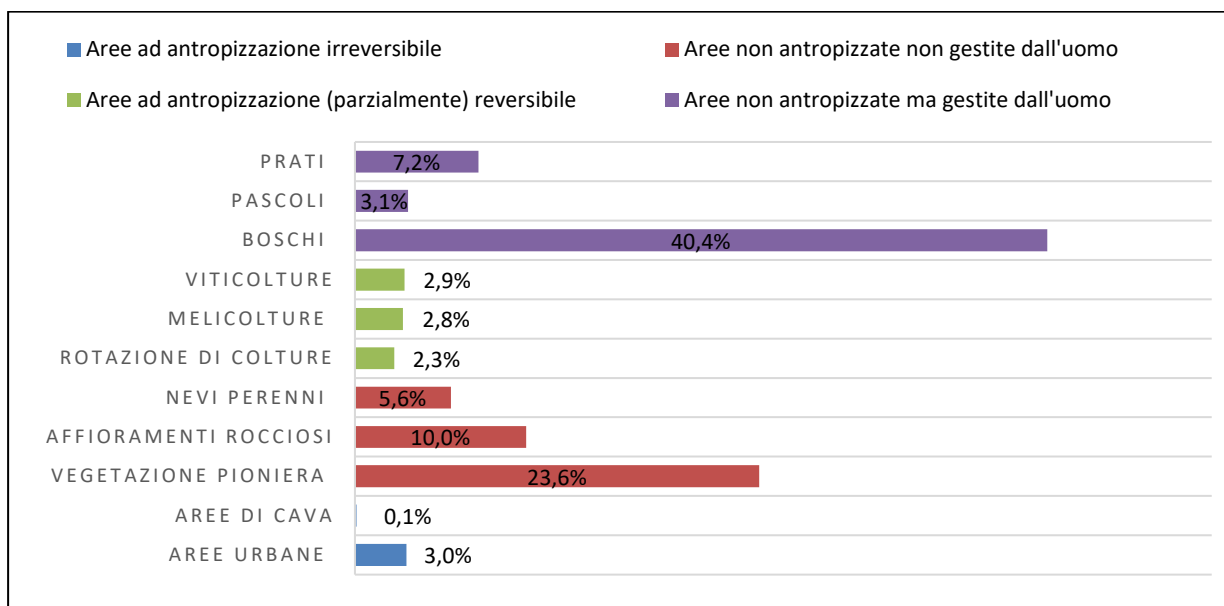


Figura 3.7: L'uso del suolo nell'intero bacino del fiume Adige (Fonte dati: (Autorità di bacino distrettuale delle Alpi Orientali)).

3.6 La portata del fiume

Per quanto riguarda la portata del fiume Adige, nel tratto interessato dal presente studio, i dati si riferiscono alla stazione dell’Agenzia Regionale per l’Ambiente del Veneto (ARPAV) di Boara Pisani (figure 3.8, 3.9).

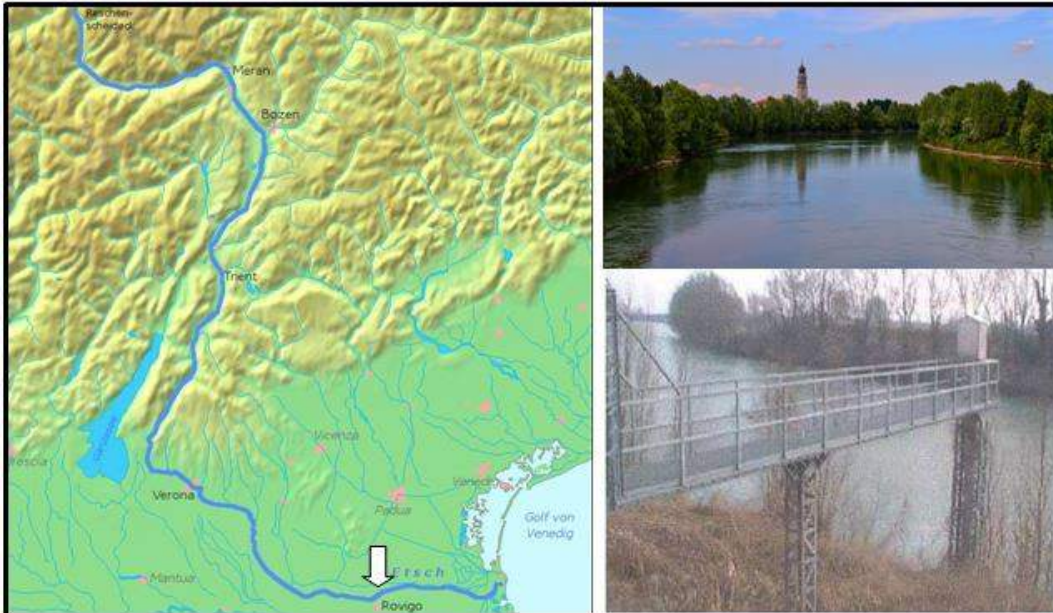


Figura 3.8: punto di misura della portata a Boara Pisani (PD)

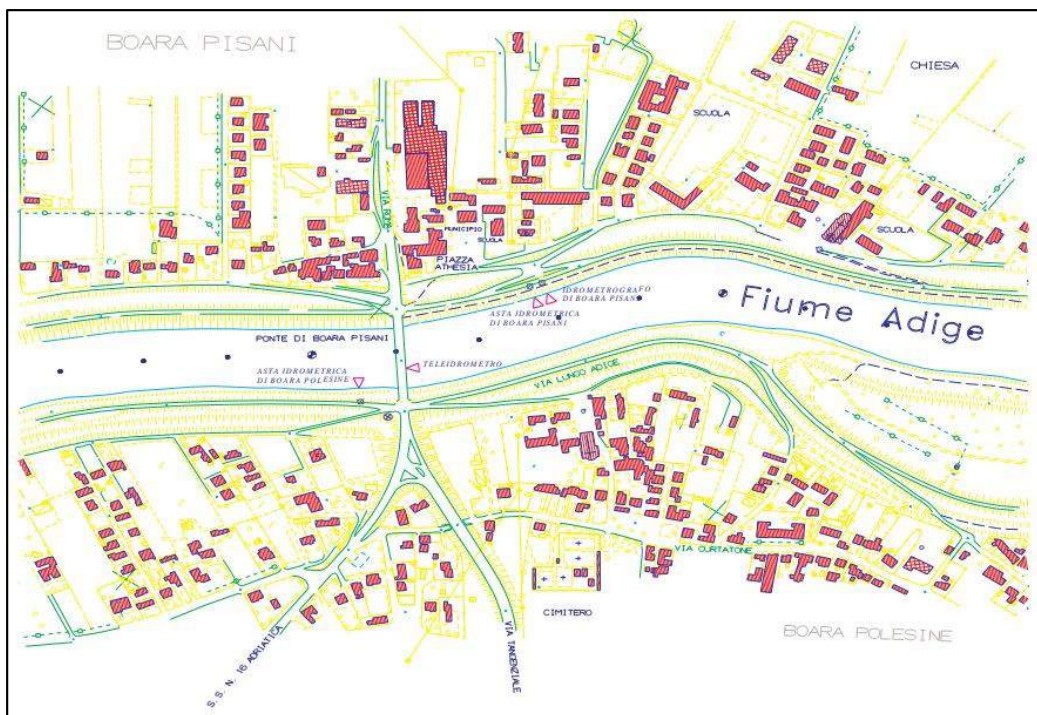


Figura 3.9: planimetria del fiume Adige a Boara Pisani (ARPAV, 2006)

La portata è la quantità di acqua che passa in un secondo attraverso la sezione del fiume: si misura in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Essa dipende essenzialmente da due fattori: area della sezione del fiume e velocità della corrente. La portata varia lungo il corso del fiume, aumentando naturalmente dalla sorgente alla foce. Con il termine regime si indica la variazione della portata del fiume durante l'anno. Il mutare delle condizioni climatiche, in particolare delle precipitazioni e della temperatura, fa sì che la quantità di acqua che transita possa essere anche di molto differente nel tempo, con l'alternarsi di periodi di elevata portata, o piena, con periodi di bassa portata, o magra. Il regime di un corso d'acqua dipende da numerosi fattori, come il clima, l'estensione del fiume, la pendenza e la copertura vegetale delle sponde. I principali regimi idrologici presenti nel nostro paese sono:

- Regime pluviale
- Regime pluvionivale
- Regime nivoglaciale.

Il fiume Adige è caratterizzato da un regime pluvionivale: tipico di fiumi in cui parte del bacino è sita in quota. In questa fattispecie, diventa importante l'apporto dovuto allo scioglimento delle nevi deposte durante l'inverno nella testata del bacino. La portata massima principale si avrà in giugno-luglio e la minima principale in inverno. Un deflusso massimo e minimo secondari possono manifestarsi in autunno e alla fine dell'estate (Fenoglio e Bo, 2009).

Per quanto riguarda le portate misurate nella stazione di Boara Pisani, si farà riferimento ai dati riportati nella relazione ARPAV di giugno 2020 (ARPAV, 2020).

Per quanto riguarda le caratteristiche della stazione di misura, questa fa riferimento ad un Bacino di dominio di circa 12000 km^2 , caratterizzato da una parte permeabile del 43,9 %. Le aree glaciali occupano una superficie di 154 km^2 ; l'altitudine massima è di 3899 m s. m.; l'altitudine media è di 1535 m s.m.; lo zero idrometrico si trova a 8,41 m s.l.m.; la distanza dalla foce è di 51 circa km. Per la stazione di Boara le osservazioni sono iniziate nel 1853, mentre le misure sono iniziate nell'ottobre 1917. La portata massima misurata è stata pari a $1871 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (18 maggio 1926), mentre quella minima è stata di $24.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (22 aprile 2017).

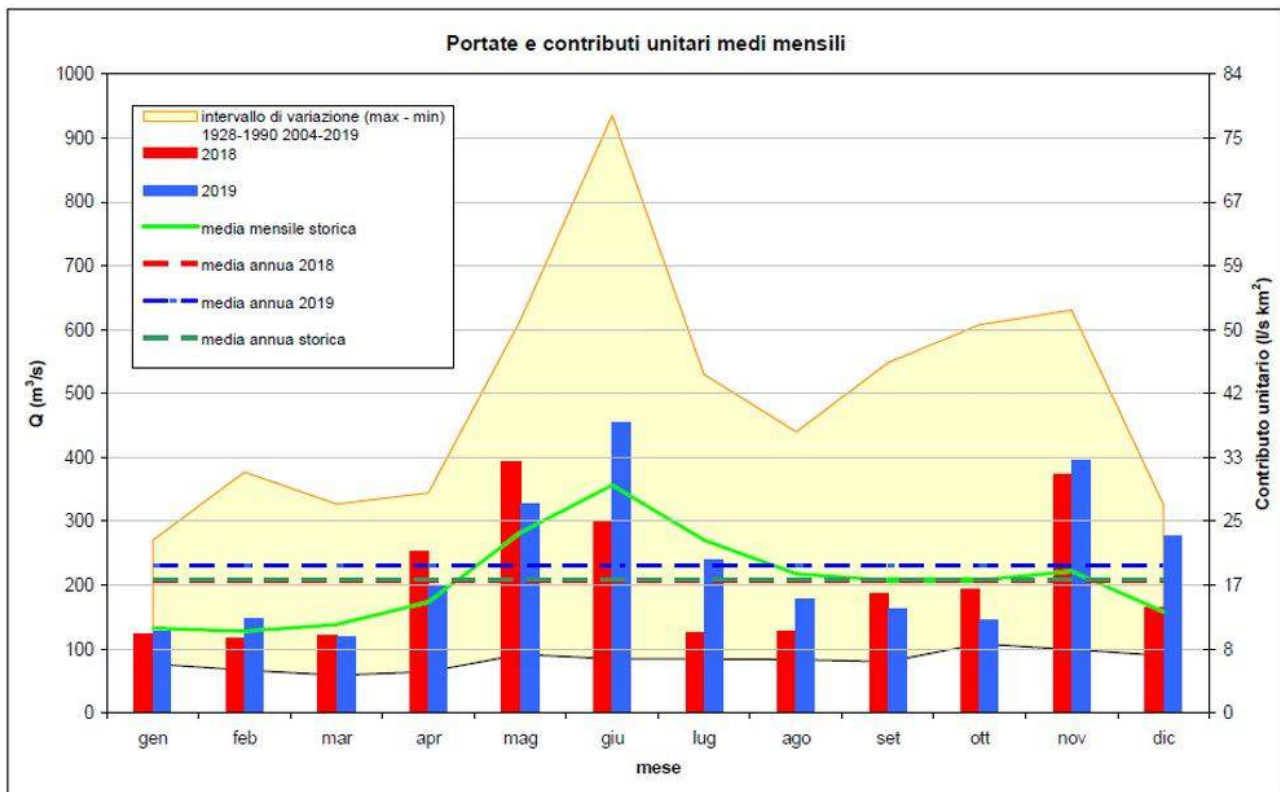


Figura 3.10: Portate medie mensili del fiume Adige a Boara Pisani, anni 1928-2019. Tratto da: Livelli e portate medie giornaliere del fiume Adige a Boara Pisani negli anni 2018-19 (ARPAV, 2020).

I valori riportati, sia per l'anno 2019 che per il periodo precedente, sono quelli delle portate effettivamente defluite alla sezione di misura. Occorre precisare che essi sono influenzati dall'azione dei serbatoi esistenti e prescindono dalle cospicue portate, non valutate esattamente, derivate a monte per uso irriguo. Quindi, le portate del fiume Adige a Boara Pisani sono profondamente alterate rispetto ai deflussi naturali da numerosi fattori, tra questi abbiamo:

1. le modulazioni giornaliere, settimanali e stagionali causate dalle Centrali idroelettriche e dai serbatoi realizzati a monte. La ciclicità mensile, derivante dalla produzione idroelettrica, produce a Boara Pisani il raggiungimento dei minimi valori di livello e portata solitamente in corrispondenza della tarda mattinata e/o primo pomeriggio del martedì (Figura 3.11);
2. le derivazioni per i diversi usi operati a monte;
3. nel 1959 entra in funzione la galleria scolmatrice Mori-Torbole che è in grado di scaricare nel lago di Garda una portata massima pari a circa $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$;
4. le manovre operate dalle principali traverse lungo l'Adige ed in particolare quelle del Canale Sava.

Per l'anno 2018, la portata media annuale del fiume Adige è risultata prossima a quella di lungo periodo ($208.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$); mentre per il 2019 è risultata, mediamente, di circa l'11% superiore. E' da notare una leggera attenuazione del trend di riduzione dei deflussi che si è palesato dagli anni '60 sul fiume Adige (Figura 3.10). In ogni caso, il coefficiente di correlazione permane estremamente

basso. Confrontando i dati di portata mensile effettivamente defluita negli anni 2018-19 si può concludere che essa risulta al di sotto della media nei mesi da luglio ad ottobre mentre risulta superiore ad aprile, maggio, novembre e dicembre (Figura 3.11). Il carattere prettamente torrentizio del corso d'acqua si desume dai volumi totali defluiti, i quali risultano quasi tripli negli anni piovosi rispetto a quelli degli anni siccitosi. Il 2018 è stato caratterizzato da deflussi lievemente inferiori alla media, mentre il 2019 è risultato superiore (Figura 3.12). Negli ultimi cinquant'anni, la curva di durata delle portate defluite si è modificata soprattutto a causa della realizzazione di numerosi impianti di accumulazione a servizio delle centrali idroelettriche e per l'aumento delle derivazioni a scopo irriguo. Gli anni 2018-19 sono stati caratterizzati da deflussi pressochè simili a quelli medi sull'intero periodo preso in considerazione (Figura 3.13).

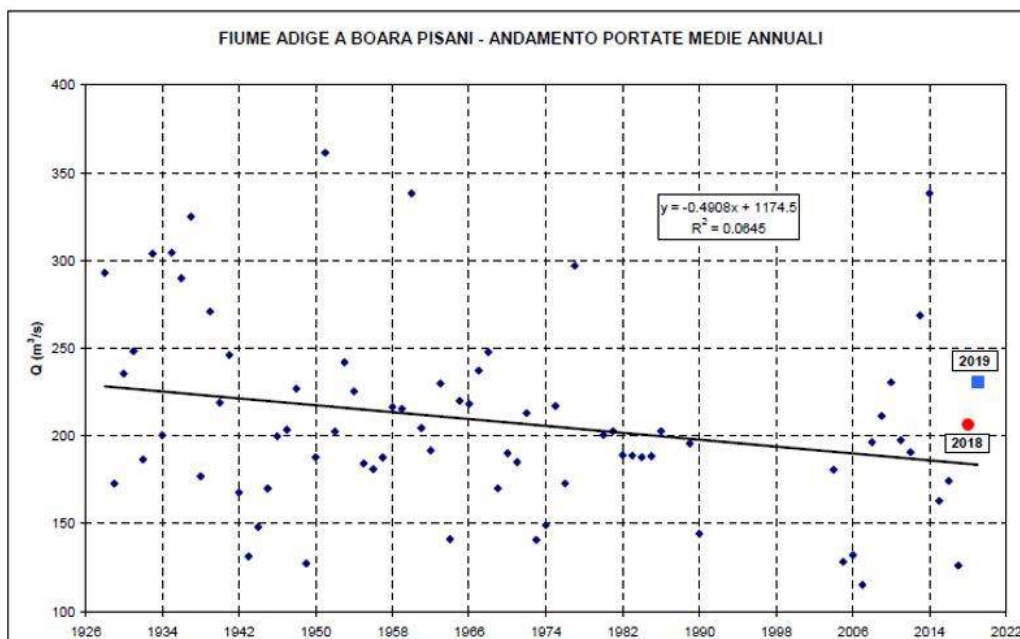


Figura 3.11: Andamento portate medie annuali per il fiume Adige a Boara Pisani, anni 1928-2019 (ARPAV, 2020).

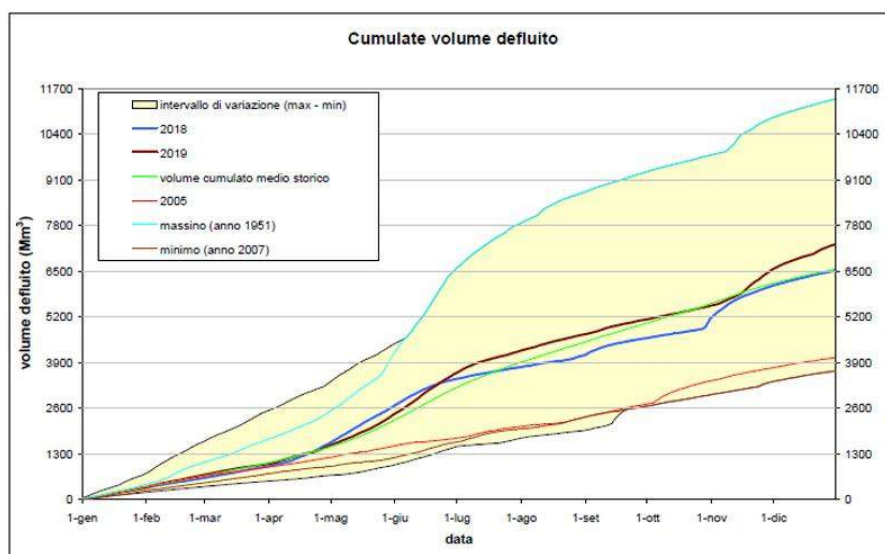


Figura 3.12: Cumulate volume defluito per il fiume Adige a Boara Pisani, anni

1928-2019 (ARPAV, 2020).

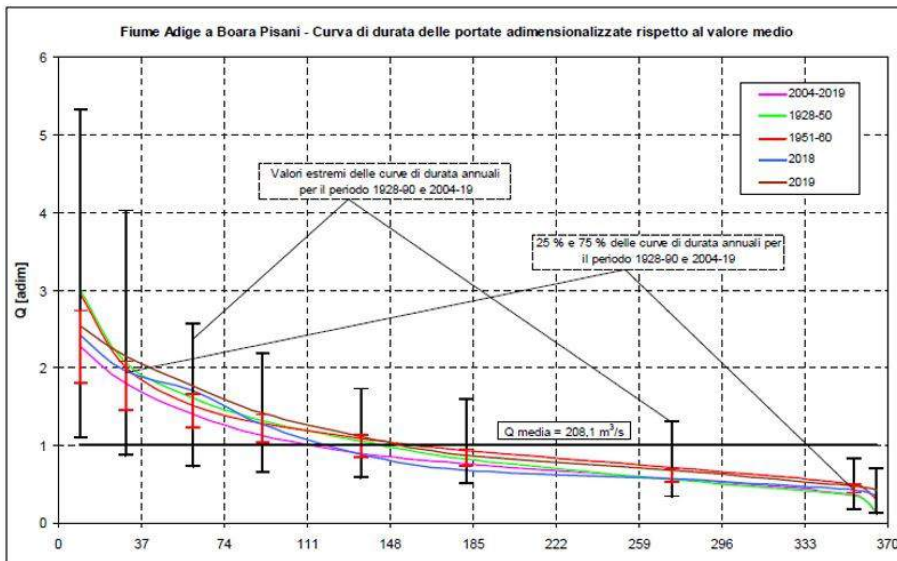


Figura 3.13: Curva di durata delle portate per il fiume Adige a Boara Pisani, periodo 1928-2019 (ARPAV, 2020).

3.7 Un po' di storia

Il fiume è stato protagonista di alcune devastanti alluvioni. Già in epoca romana la sua idrografia subì una variazione: Plinio il Vecchio non cita più il Po di Adria perché l'Adige aveva subito una rotta ed era confluito nella Filistina e in altri due canali, chiamati il Fossone e la Carbonaria (Po di Goro).

Successivamente la rotta della Cucca, la catastrofica alluvione del VI secolo (589), secondo le cronache di Paolo Diacono, provocò morte e distruzione a Verona e nelle campagne. Vi è la notizia di altri fenomeni di questo tipo in passato: tra i più recenti e gravi sono da ricordare le inondazioni del 1882, del 1966 e del 1981.

Il 9 novembre 1046 il corso del fiume venne sbarrato per oltre dieci giorni a seguito di una frana causata dal terremoto che ha colpito la media valle dell'Adige (Wikipedia).

Nel 1474, vicino Castel Firmiano presso Bolzano, l'Adige in piena - chiamato nel documento «*wasszer Etsch*» - aveva inondato e distrutto le vie di passaggio, al che i duchi d'Austria misero in atto misure di ripristino delle comunicazioni viarie.

Nel 1858 il corso del fiume fu deviato dal centro della città di Trento con uno spostamento del corso verso ovest: si trattò di rettificare il percorso che invece in origine faceva un'ansa verso est, fin quasi sotto alle mura del castello del Buonconsiglio. Tale operazione, che nei progetti doveva servire ad evitare inondazioni e piene nel centro della città, di fatto trasformò profondamente la zona del tracciato originale.

Nel settembre 1882 il fiume ruppe gli argini in nove punti a Bolzano e a San Michele all'Adige, e inondò la parte nord della città di Trento; la piena provocò anche un'alluvione a Verona e un'alluvione in Polesine. Proprio per salvare la città di Verona da possibili inondazioni, nella prima metà del XX secolo fu progettato, costruito e completato nel 1959 un tunnel scolmatore (Galleria Adige-Garda) che congiunge l'Adige in località Mori con il lago di Garda in località Nago-Torbole e che è in grado di convogliare le acque in eccesso dal fiume al lago. A causa della notevole differenza di temperatura e qualità delle acque, si fece ricorso al travaso delle acque molto raramente, soltanto se strettamente necessario. Il tunnel venne usato infatti soltanto 11 volte tra il 1960 e il 2018: 1960, 1965, 1966 (due volte) 1976, 1980, 1981, 1983, 2000, 2002 e il 30 ottobre 2018. Inoltre l'utilizzo dello scolmatore deve essere coordinato con il livello del lago di Garda e del fiume Mincio per evitare problemi.

Nel novembre 1966 la città di Trento conobbe la più grande alluvione della sua storia: buona parte della città e circa 5.000 ettari di campagna furono sommersi da circa due metri d'acqua. In seguito all'alluvione, gli argini vennero alzati di circa un metro. Nell'agosto del 1981 gli argini cedettero nei pressi di Salorno che fu sommersa assieme alle campagne circostanti (Wikipedia, 2021).

3.8 Cenni di ecologia fluviale

Un corso d'acqua deve essere visto come un sistema dinamico, formato da habitat diversi che con continuità si susseguono a partire dalla sorgente e terminando alla foce. Questi habitat si interconnettono con gli ecosistemi terrestri circostanti: nel senso del deflusso dell'acqua noteremo una variazione dei parametri morfologici, idrodinamici, fisici e chimici e, in relazione ad essi, dei popolamenti biologici. Secondo il *River Continuum Concept* (Vannote *et al.*, 1980) si propone una visione unificante dell'ecologia fluviale, che richiama l'attenzione sulla stretta dipendenza della struttura e delle funzioni delle comunità biologiche dalle condizioni idrogeomorfologiche del sistema fisico (Figura 3.14).

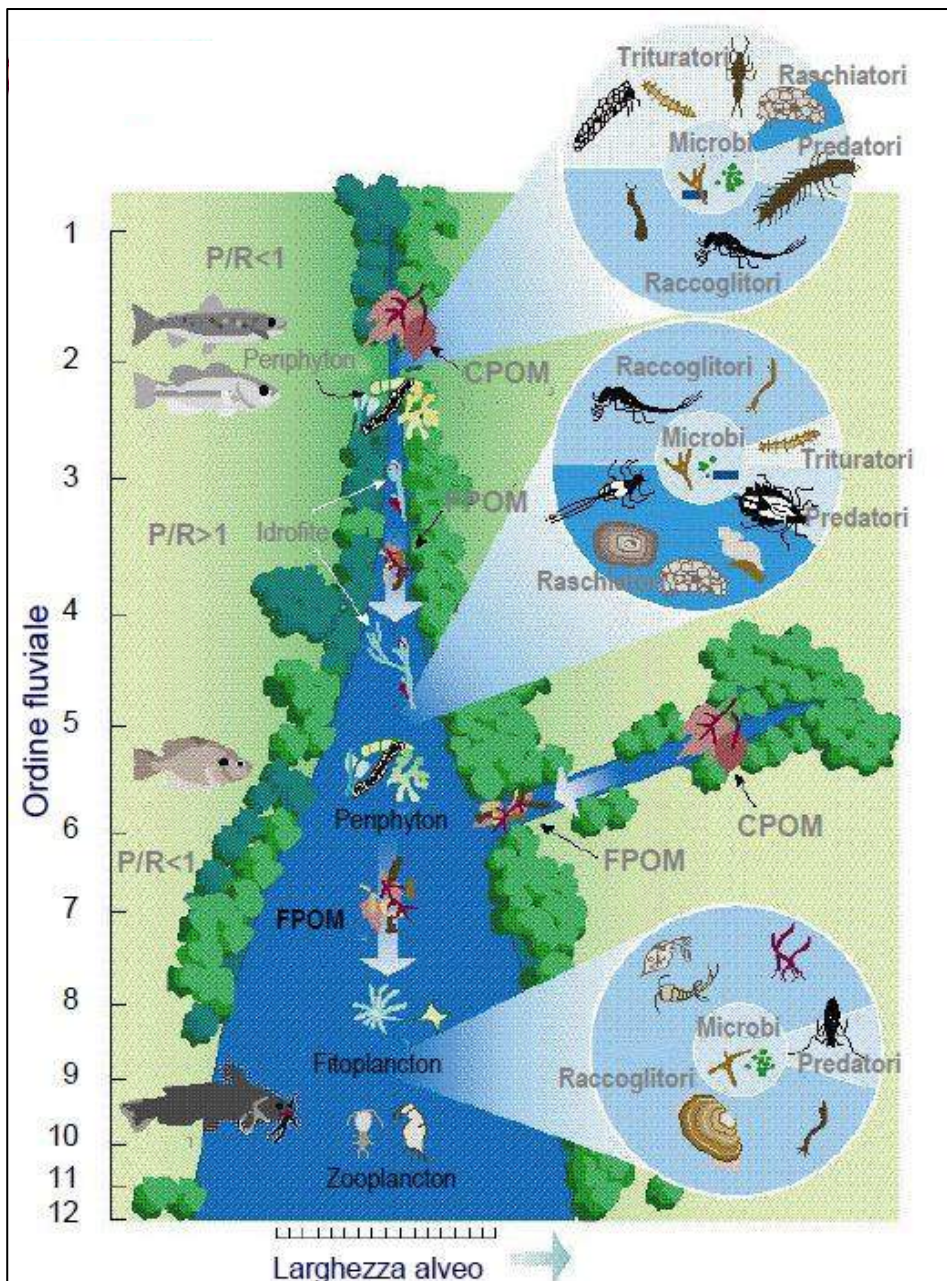


Figura 3.14: River Continuum Concept (Vannote *et al.*, 1980)

Il *River Continuum Concept* (RCC) è basato sull'idea che i sistemi fluviali siano in una condizione di equilibrio dinamico e che la modificazione longitudinale delle caratteristiche abiotiche lungo l'asta fluviale abbia profonde ripercussioni sulle dinamiche funzionali e sulla composizione delle comunità biologiche. Esso descrive un corso d'acqua come un sistema continuo nel quale le differenze delle comunità insediate hanno caratteristiche longitudinali piuttosto che zonali. Il RCC, inoltre, mette in relazione le comunità biologiche con la disponibilità di materiale organico nei vari punti del corso d'acqua.

Questo approccio, inoltre, connette strettamente l'ambiente terrestre, ripariale e non, a quello acquatico, considerando gli ecotoni quali la vegetazione come componenti essenziali del complesso lotico.

Numerosi studi hanno ampliato la base teorica del RCC, evidenziando sempre lo stretto legame esistente tra un tratto fluviale e il resto del sistema lotico. In pratica, i processi che avvengono a livello di ecosistema nei tratti inferiori sono determinati da quanto avviene nel tratto a monte. In questo contesto, particolarmente interessante appare il concetto di *spiraling* (Webster, Patten, 1979). Lo *spiraling* (figura 3.15) è un modello teorico che descrive il passaggio di un elemento dallo stato libero, disponibile nell'ambiente, all'ingresso nella catena alimentare della comunità biologica, tramite l'assimilazione, l'ingestione e diversi passaggi trofici; alla fine del ciclo, l'elemento ritorna nell'ambiente, attraverso l'escrezione o la decomposizione, formando un ciclo completo.

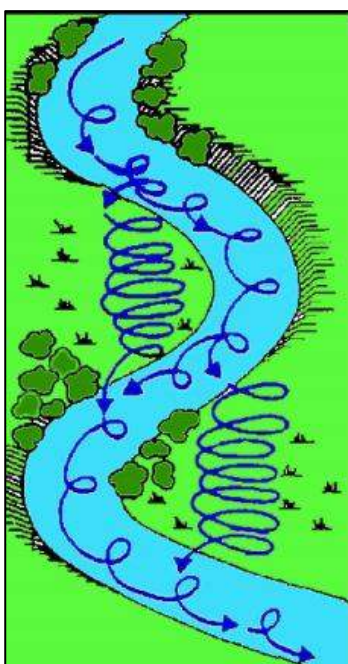


Figura 3.15: schematizzazione del modello di *spiraling* (Giliberto N., 200).

I corsi d'acqua vanno interpretati non solo nella loro dimensione longitudinale (da monte a valle), ma anche nella dimensione trasversale che ha una notevole influenza sulla funzionalità del corso d'acqua. L'ecotono ripario rappresenta in questa dimensione una successione di microhabitat trasversali alla direzione della corrente, che assumono importante valore ambientale.

Sono zone di ecotono nel senso che sono zone di transizione tra due sistemi ecologici. Esse ospitano, in condizioni naturali, particolari associazioni vegetali, con specie caratterizzate da elevata idrofilia, robusti apparati radicali e spiccata flessibilità di fusto. Dal punto di vista funzionale, la fascia ripariale è un elemento di fondamentale importanza, che esercita una profonda influenza sui processi ecologici del fiume.

Le principali componenti biotiche dell'ecosistema fluviale sono:

- Plancton: insieme di organismi animali (zooplancton) e vegetali (fitoplancton) che vivono nell'acqua lasciandosi trasportare dalle correnti: costituiscono la base alimentare di molti pesci e mammiferi.

- I macroinvertebrati bentonici di acque correnti sono organismi con taglia raramente inferiore al millimetro che vivono sui substrati disponibili nei corsi d'acqua, usando meccanismi di adattamento che li rendono capaci di resistere alla corrente. Essi appartengono principalmente ai seguenti gruppi: insetti, crostacei, molluschi, irudinei, tricladi, oligocheti.
- Pesci. Nell'ambito della fauna ittica possiamo distinguere differenti livelli gerarchici di organizzazione e, di conseguenza, di complessità ecologica: la popolazione (stock), definita come un gruppo di individui appartenenti alla stessa specie che vive in una data area ad un dato tempo, e la comunità ittica che costituisce un'associazione di popolazioni che interagiscono e coesistono in una data area.

A livello di bacino e di tratto fluviale, un modo schematico di rappresentare la variazione della composizione delle comunità ittiche lungo il corso d'acqua è dato dal principio della zonazione ittica:

- Zona dei Salmonidi (trota fario, trota macrostigma), caratterizzata da acqua dolce, limpida e ben ossigenata; corrente molto veloce, con presenza di rapide, fondo a massi, ciottoli o ghiaia grossolana; scarsa presenza di macrofite; temperatura fino a 16-17°C, ma generalmente inferiore.
- Zona dei Ciprinidi a deposizione litofila (barbo, barbo canino, vairone), caratterizzata da acqua dolce e limpida, soggetta però a torbide di breve durata, discretamente ossigenata; corrente veloce, alternata a zone dove l'acqua rallenta e la profondità è maggiore, fondo con ghiaia fine e sabbia; moderata presenza di macrofite; temperatura raramente superiore ai 19-20°C.
- Zona dei Ciprinidi a deposizione fitofila (tinca, scardola, triotto), caratterizzata da acqua dolce, frequentemente torbida e solo moderatamente ossigenata in alcuni periodi; bassa velocità della corrente; fondo fangoso; abbondanza di macrofite.
- Zona dei Mugilidi (cefalo, muggine calamita, muggine labbrone), con acqua salmastra, in seguito al rimescolamento delle acque dolci fluviali con quelle salate marine; bassa velocità della corrente; fondo fangoso; moderata presenza di macrofite; temperatura, concentrazione di ossigeno e torbidità molto variabili, anche in funzione delle maree.

3.9 Bibliografia

Autorità di bacino del fiume Adige. Quaderno sul bilancio idrico superficiale di primo livello- Bacino idrografico del fiume Adige. A cura della Segreteria Tecnico operativa. Trento, maggio 2008.

ARPAV. CONSIDERAZIONI SULLA SCALA DI DEFLUSSO DEL FIUME ADIGE A BOARA PISANI- Relazione ARPAV del 16/1/06, in rete.

ARPAV. Livelli e portate medie giornaliere del fiume Adige a Boara Pisani negli anni 2018-19. ARPAV. Giugno 2020

Fenoglio Stefano, Bo Tiziano. Lineamenti di Ecologia fluviale. Città Studi Edizioni. 2009.

Gilberto N. Baldaccini. Introduzione all'ecologia fluviale. Centro Italiano Studi di Biologia Ambientale, 2009.

Jackson R. Webster, Bernard C. Patten. Effects of Watershed Perturbation on Stream Potassium and Calcium Dynamics. Ecological Monographs, 1979, pp. 51-72.

VANNOTE, R. L., G. W. MINSHALL, K. W. CUMMINS, J. R. SEDELL, AND C. E. CUSHING. 1980. The river continuum concept. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 130-137.

Wikipedia. <https://it.wikipedia.org/wiki/Adige>. 2021

4. Il quadro normativo di riferimento

In tema di tutela delle acque superficiali, il principale riferimento normativo è rappresentato dalla Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 23 ottobre 2000 (è la cosiddetta direttiva acque, anche nota con l'acronimo WFD= *Water Framework Directive*), la quale istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque.

Il recepimento di tale direttiva nel corpus normativo italiano è contenuto nel cosiddetto testo unico ambientale (T.U.A.), cioè il Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, con le sue successive modifiche ed integrazioni. In materia di acque, tale decreto abroga il previgente decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152.

Successivamente, sempre in tema di tutela delle acque, in applicazione del Dlgs 152/06, sono stati emanati alcuni decreti attuativi; tra questi:

- Decreto **Tipizzazione** 16 giugno 2008, n. 131, regolamento recante i criteri tecnici per la caratterizzazione dei corpi idrici (tipizzazione, individuazione dei corpi idrici, analisi delle pressioni);
- Decreto **Monitoraggio** 14 aprile 2009, n. 56, regolamento recante criteri per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento;
- Decreto **Classificazione** del Ministero dell'Ambiente 8 novembre 2010, n.260, criteri tecnici per la classificazione – modifica norme tecniche Dlgs 152/06.

Va ricordato anche il decreto legislativo 10 dicembre 2010, n. 219, che recepisce la Direttiva 2008/105/CE, relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, e la Direttiva 2009/90/CE, che stabilisce specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque.

La direttiva 2013/39/UE, in vigore dal 13 settembre 2013, aumenta l'elenco delle sostanze "prioritarie", cioè di quelle sostanze chimiche per le quali è stato dimostrato esistere un rischio significativo per l'ambiente acquatico. Per queste molecole, la UE determina una priorità del loro monitoraggio nelle acque superficiali. Tale elenco è contenuto nell'allegato X della direttiva: rispetto alle originarie 33 si è passati ora a 48. Tra queste, alcune sono classificate pericolose a causa della loro persistenza, bioaccumulo e/o tossicità (es. le diossine). Nell'allegato II, inoltre, vengono stabiliti nuovi Standard di qualità ambientali (SQA) per i corpi idrici superficiali di tutte le sostanze di cui all'allegato X. Questo garantisce uniformità del sistema di monitoraggio in tutta l'Unione, allo scopo di perseguire gli obiettivi di tutela delle acque stabiliti.

La direttiva 2013/39/UE è stata recepita nell'ordinamento dello stato italiano con il D.Lgs. n° 172/2015.

In attuazione del D.Lgs. n° 152/2006, il territorio italiano è stato suddiviso in distretti idrografici (costituiti da uno o più bacini idrografici), i quali rappresentano specifici ambiti territoriali di riferimento per la pianificazione e gestione degli interventi finalizzati alla salvaguardia e tutela della risorsa idrica.

In ogni distretto idrografico viene predisposto un Piano di Gestione (PdG), il cui scopo è quello di creare un quadro conoscitivo, strategico ed operativo che permetta di pianificare, attuare e monitorare le misure messe in atto per la protezione ed il miglioramento dello stato dei corpi idrici superficiali. In questo modo si possono raggiungere gli obiettivi prefissati dal legislatore.

Secondo gli intendimenti della WFD, il corpo idrico rappresenta l'unità base per valutare lo stato della risorsa idrica. Ogni corpo idrico viene, quindi, monitorato con una analisi delle pressioni che insistono su di esso e del suo stato di qualità, così da valutare la possibilità di non raggiungere gli obiettivi prefissati, i quali si suddividono in:

- I. obiettivi minimi di qualità ambientale per i corpi idrici significativi;
- II. obiettivi di qualità per destinazione specifica.

Il primo tipo di obiettivi viene stabilito sulla base delle capacità del corpo idrico di garantire i naturali processi auto depurativi e, allo stesso tempo, di permettere l'esistenza di comunità vegetali ed animali ben diversificate.

Gli obiettivi di qualità per destinazione specifica, invece, individuano lo stato dei corpi idrici idonei ad un particolare uso da parte dell'uomo (tra questi produzione di acqua potabile), alla vita dei pesci o dei molluschi.

Sulla base della valutazione dello stato Ecologico e dello Stato Chimico si effettua la classificazione dello stato di qualità complessivo di un corpo idrico secondo le previsioni della direttiva 2000/60/CE (Figura 4.1).

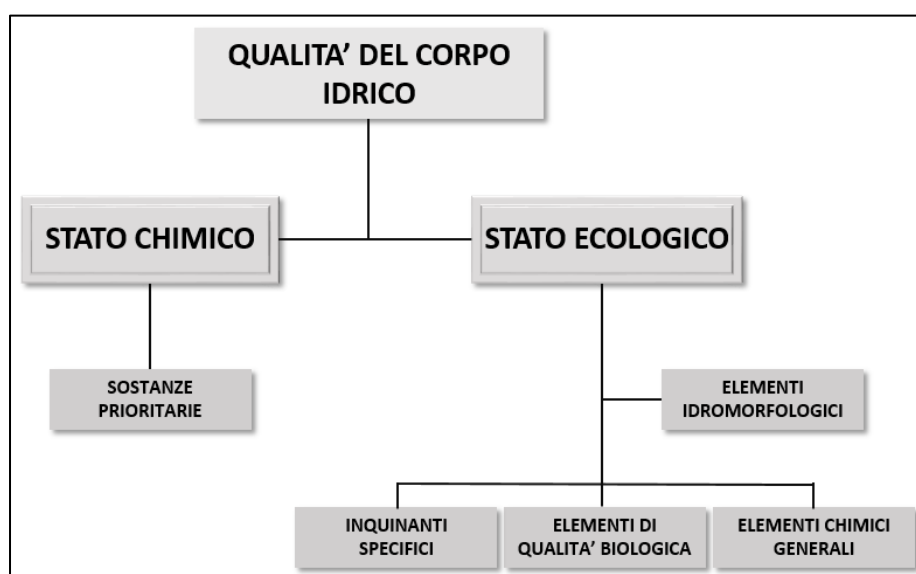


Figura 4.1: modalità di classificazione dello stato di qualità dell'acqua ai sensi della Direttiva 2000/60/CE

La valutazione e la gestione del rischio dei bacini idrografici attende anche la qualità delle acque destinate al consumo umano (Direttiva 2020/2184/UE).

4.1 Lo stato Ecologico

Lo **Stato Ecologico** rappresenta la qualità della struttura e del funzionamento degli ecosistemi acquatici associati alle acque superficiali. Alla sua definizione concorrono:

- Elementi biologici (macrobenthos, fitoplancton, macrofite e fauna ittica);
- Elementi idrologici (a supporto), espressi come indice di alterazione idrologica;
- Elementi morfologici (a supporto), espressi come indice di qualità morfologica;
- Elementi fisico-chimici e chimici non prioritari, a supporto degli elementi biologici.

Va sottolineato che nella valutazione della qualità delle acque il ruolo chiave è svolto dal monitoraggio delle comunità biologiche a vari livelli della catena trofica (dalla flora acquatica, ai macroinvertebrati, alla fauna ittica) e ponendo direttamente in correlazione le pressioni che insistono sul corpo idrico con le variazioni degli elementi idromorfologici e chimico fisici che concorrono ad alterare lo stato ecologico dell'ecosistema acquatico. A questo scopo viene utilizzato il Rapporto di Qualità Ecologica (EQR, figura 4.2), si tratta cioè di una metrica specifica (STAR_ICMi per macrobenthos, IBMR per macrofite, ICMi per diatomee, ISECI per fauna ittica) attraverso la quale si esprime un giudizio per ogni elemento di qualità biologica. In altre parole, si valuta lo scostamento tra i valori osservati e quelli attesi in condizioni prossime alla naturalità (condizioni di riferimento). Il DM 260/2010 definisce valori soglia, specifici per comunità e per macrotipo fluviale, per l'attribuzione del valore di EQR ad una delle cinque classi di qualità.

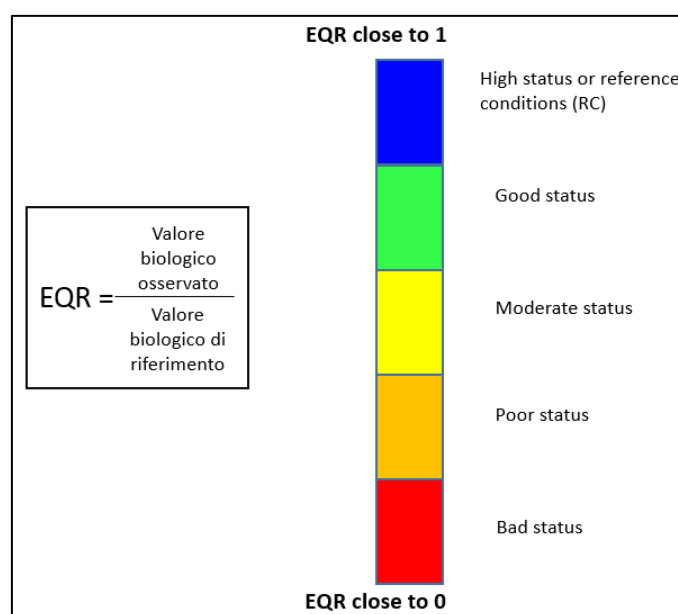


Figura 4.2: Attribuzione del Rapporto di Qualità Ecologica EQR per gli elementi biologici

Gli elementi fisico-chimici e chimici (tabella 4.1) a sostegno dello Stato Ecologico comprendono i parametri fisico-chimici di base che concorrono al calcolo dell'indice LIMeco e altri inquinanti specifici non prioritari, la cui lista e i relativi standard di qualità ambientale (SQA) sono definiti a livello di singolo stato membro sulla base della rilevanza per il proprio territorio (normati in Italia dal DM 260/2010, Il. 1, Tab. 1/B). Gli elementi generali chimico-fisici a sostegno degli elementi biologici da utilizzare ai fini della classificazione dello stato ecologico dei fiumi sono i nutrienti e l'ossigeno disciolto. Per una migliore interpretazione del dato biologico, ma non per la classificazione, si tiene conto anche di temperatura, pH, alcalinità e conducibilità.

Tabella 4.1: Elementi generali di qualità chimico-fisica e indice per la classificazione dello stato ecologico dei fiumi

Elemento	Parametro	Indice	Descrizione
Ossigeno disciolto	100-OD% saturazione	LIM _{eco}	<p>Livello di inquinamento dai Macrodescrittori per lo stato ecologico.</p> <p>Il LIM_{eco} di ciascun campionamento viene derivato come media tra i punteggi attribuiti ai singoli parametri secondo le soglie stabilite dalla normativa, in base alla concentrazione osservata.</p> <p>Il LIM_{eco} da attribuire ad un sito è la media dei LIM_{eco} dei campionamenti effettuati durante l'anno.</p>
Nutrienti	Azoto ammoniacale (N-NH ₄)		
	Azoto nitrico (N-NO ₃)		
	Fosforo totale		
Altri parametri	Temperatura	-	Sono utilizzati esclusivamente per una migliore interpretazione del dato biologico e non per la classificazione.
	pH		
	Alcalinità		
	Conducibilità		

Gli elementi chimici a sostegno degli elementi biologici sono gli inquinanti specifici non appartenenti all'elenco di priorità (tabella 4.2). Per ciascun inquinante specifico è stabilito uno standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).

Tabella 4.2: Inquinanti specifici non appartenenti all'elenco di priorità: elementi chimici a sostegno degli elementi biologici.

Arsenico	Cromo totale	Mevinfos
Azinfos etile	2,4D	Ometoato
Azinfos metile	Demeton	Ossidemeton metile
Bentazone	3,4-Dicloroanilina	Paration etile
2-Cloroanilina	1,2Diclorobenzene	Paration metile
3-Cloroanilina	1,3Diclorobenzene	2,4,5T
4-Cloroanilina	1,4Diclorobenzene	Toluene
Clorobenzene	2,4-Diclorofenolo	1,1,1Tricloroetano
2-Clorofenolo	Diclorvos	2,4,5-Triclorofenolo
3-Clorofenolo	Dimetoato	2,4,6-Triclorofenolo
4-Clorofenolo	Eptaclor	Terbutilazina(incluso metabolita)
1-Cloro-2-nitrobenzene	Fenitrotion	Composti del Trifenilstagno
1-Cloro-3-nitrobenzene	Fention	Xileni
1-Cloro-4-nitrobenzene	Linuron	Pesticidi singoli
Cloronitrotolueni	Malation	Pesticidi totali
2-Clorotoluene	MCPA	
3-Clorotoluene	Mecoprop	
4-Clorotoluene	Metamidofos	

4.2 Lo stato chimico

Lo **Stato Chimico** è determinato invece a partire dall'elenco di sostanze considerate prioritarie a scala europea, i cui standard di qualità ambientale (SQA) sono definiti dalla Direttiva 2008/105/CE e recepiti a livello nazionale dal DM 260/2010, All. 1, Tab.1/A.

La presenza delle sostanze appartenenti all'elenco di priorità definisce lo stato chimico dei corpi idrici. Per ciascuna sostanza sono stabiliti uno standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA) e uno standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA). La normativa prevede il raggiungimento, entro il 20 novembre 2021, dell'obiettivo di eliminare le sostanze pericolose prioritarie (PP) negli scarichi, nei rilasci da fonte diffusa e nelle perdite, nonché di ridurre gradualmente negli stessi le sostanze prioritarie (P). Per le altre sostanze (E) l'obiettivo è di eliminare l'inquinamento dalle acque causato da scarichi, rilasci da fonte diffusa e perdite (tabella 4.3 e 4.4).

Tabella 4.3: Sostanze dell'elenco di priorità (PP: sostanza pericolosa prioritaria; P: sostanza prioritaria; E: altre sostanze).

Alaclor	P	Fluorantene	P
Alcani, C10-C13, cloro	PP	Idrocarburi policiclici aromatici:	
Antiparassitari del ciclodiene:		Benzo(a)pirene	PP
Aldrin		Benzo(b)fluorantene	
Dieldrin	E	Benzo(k)fluoranthene	
Endrin		Benzo(g,h,i)perylene	
Isodrin		Indeno(1,2,3-cd)pyrene	
Antracene	PP	Isoproturon	P
Atrazina	P	Mercurio e composti	PP
Benzene	P	Naftalene	P
Cadmio e composti	PP	Nichel e composti	P
Clorfenvinfos	P	4-Nonilfenolo	PP
Clorpirifos (Clorpirifos etile)	P	Ottilfenolo (4-(1,1',3,3'-tetrametilbutilfenolo)	P
DDT totale	E	Pentaclorobenzene	PP
p.p'-DDT	E	Pentaclorofenolo	P
1,2-Dicloroetano	P	Piombo e composti	P
Diclorometano	P	Simazina	P
Di(2-etilesilftalato)	P	Tetracloruro di carbonio	E
Difeniletere bromato (sommatoria congeneri 28, 47, 99, 100, 153 e 154)	PP	Tetracloroetilene	E
Diuron	P	Tricloroetilene	E
Endosulfan	PP	Tributilstagno e composti (Tributilstagno catione)	PP
Esaclorobenzene	PP	Triclorobenzeni	P
Esaclorobutadiene	PP	Triclorometano	P
Esaclorocicloesano	PP	Trifluralin	P

Tabella 4.4: novità introdotte dalla direttiva 2013/39/CE

Novità	Sostanze
Introduzione di SQA per 12 nuove sostanze prioritarie	Dicofol, quinoxifen, acionifen, bifenox, cibutrina, cipermetrina, dclorvos, eptacloro ed eptacloro epossido, terbutrina, acido perfluoroottansolfonico e derivati, esabromociclododecano, diossine e "diossine simili"
Introduzione di SQA-MA più bassi per sostanze già normate	Fluorantene, piombo, naftalene, nichel, benzo(a)pirene
Introduzione di SQA per il biota	Difenileteri bromurati, fluorantene, benzo(a)pirene (sostanze già normate dalla Direttiva 2008/105/CE) dicofol, acido perfluoroottansolfonico e derivati, diossine e diossine simili, esabromociclododecano, eptacloro e eptacloro epossido (nuove sostanze)
Introduzione di SQA basati sulla frazione biodisponibile	Nichel, piombo (acque interne)
Introduzione di SQA-CMA in aggiunta a SQA-MA	Nichel, piombo, naftalene
Eliminazione dell'SQA-MA (valore medio annuo), ma mantenimento della SQA-CMA (concentrazione massima ammissibile) in colonna d'acqua.	Difenileteri bromurati, esaclorobenzene, esaclorobutadiene, mercurio, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(g,h,i)-perilene
Riduzione frequenza monitoraggio e classificazione separata	Sostanze ubiquitarie, persistenti, bioaccumulabili e tossiche (PBT): difenileteri bromurati, mercurio, idrocarburi policiclici aromatici, composti di tributilstagno, acido perfluoroottansolfonico e derivati, diossine e "diossine simili", esabromociclododecano, eptacloro ed eptacloro epossido
Monitoraggio di un elenco di sostanze al fine di una futura prioritizzazione ("watch list")	Obbligo di monitoraggio (diclofenac, 17-β-estradiolo, 17-α-etinilestradiolo) Sostanze scelte per l'esercizio della "watch list" (Bisfenolo A, carbamazepina e metabolita, argento, glifosato, AMPA, MBTE, triclosan, decabromodifeniletano, acido perfluoropropionico, tri-2-cloropropilfosfato, galaxolide, benzotriazolo)-non presenti nella Direttiva.

La WFD definisce un buono stato chimico delle acque superficiali come “lo stato richiesto per conseguire gli obiettivi ambientali fissati dall'articolo 4, paragrafo 1, lettera a), ossia lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale nel quale la concentrazione degli inquinanti non supera gli standard di qualità ambientali fissati dall'allegato IX, e in forza dell'articolo 16, paragrafo 7 e di altre normative comunitarie pertinenti che istituiscono standard di qualità ambientale a livello comunitario”. Per questo è stata definita una prima lista composta da 33 sostanze o gruppi di sostanze prioritarie pubblicate nella Decisione n.2455/2001/CE. Successivamente la Direttiva 2008/105/CE ha definito gli standard di qualità ambientale (SQA), in conformità con la WFD, per le 33 sostanze già individuate e per altri 8 inquinanti già regolamentati a livello europeo. Con la Direttiva 2013/39/UE viene poi riesaminata la lista delle sostanze prioritarie che diventano 45 e dispone la modifica degli SQA di molte delle sostanze già presenti nella precedente Direttiva. Per poter individuare le sostanze emergenti e inserirle nella lista delle sostanze prioritarie è stato messo a punto, in accordo con la Direttiva 2008/105/CE, un nuovo meccanismo per fornire informazioni attendibili sul monitoraggio di sostanze che potenzialmente possono inquinare l'ambiente acquatico. L'attività è finalizzata ad evidenziare costantemente la presenza nell'ambiente acquatico di sostanze pericolose emergenti attraverso dati di buona qualità, e per identificarne il possibile rischio in base alla presenza nei corpi idrici europei. Questo nuovo meccanismo, chiamato elenco di controllo (Watch List), ha lo scopo di fornire un supporto agli esercizi di prioritizzazione delle sostanze emergenti in linea con l'art. 16 (2) della Direttiva 2000/60/EC ed è basato sul monitoraggio di sostanze emergenti, su tutto il territorio europeo, almeno per un periodo di 4 anni e su un numero ristretto di stazioni significative. La lista delle sostanze da monitorare viene aggiornata ogni due anni e le sostanze che non vengono ritrovate sono eliminate dalla Commissione; in ogni caso il monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo, non supera i quattro anni.

4.3 La Watch List

Con il decreto legislativo 13 ottobre 2015, n. 172 è stata recepita la direttiva 2013/39/UE che prevede all'art.8, paragrafo 1 l'istituzione del monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo (Watch List) come istituito dalla Decisione di esecuzione 2015/495 del 20 marzo 2015 della Commissione europea. Questo monitoraggio facilita i futuri esercizi di definizione delle priorità di intervento e di riesame periodico delle liste delle sostanze prioritarie per la classificazione dello stato chimico dei corpi idrici ai sensi dell'art. 16, paragrafo 2 della Direttiva 2000/60/CE (Guidance document nn° 7, 19, 25, 27).

I criteri sulla base dei quali scegliere le stazioni di monitoraggio sono basati sulle analisi delle pressioni antropiche:

- ✓ A valle di grossi depuratori urbani
- ✓ Aree con pressioni di inquinamento diffuso da agrozootecna
- ✓ Stazioni a valle di confluenza di corpi idrici a rischio

- ✓ Chiusure di bacini importanti.

La direttiva 2013/39/UE fissa delle scadenze per il raggiungimento degli obiettivi prefissati, riassunti nella tabella 4.5.

Tabella 4.5: principali scadenze e obiettivi previsti dalla direttiva 2013/39/UE.

Scadenze	Obiettivi
2014 (22 dicembre)	Elaborazione Linea guida biota
2015 (12 agosto)	Trasposizione normativa completata da parte degli Stati Membri
2015	Raggiungimento buono stato chimico per sostanze elenco di priorità direttiva 2008/105/CE
2015 (14 settembre)	Inizio Monitoraggio elenco di controllo ("watch-list")
2017 (agosto)	Proposta nuovo elenco di sostanze prioritarie europee
2017 (14 settembre)	Eventuali misure sui farmaci
2018 (22 dicembre)	Elaborazione programmi di monitoraggio supplementari e programmi preliminari di misure per le nuove sostanze prioritarie
2021 (22 dicembre)	Raggiungimento buono stato chimico per le sostanze esistenti con SQA revisionati
2027 (22 dicembre)	Raggiungimento buono stato chimico (SQA) per le nuove sostanze prioritarie

Infine, a completamento del quadro conoscitivo, si ricordano Le linee guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) (Manuali e linee guida 143/2016), redatte in ottemperanza al Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172 Art. 78 – undecies, comma g che richiede agli istituti scientifici nazionali di riferimento di definire:

- criteri e informazioni pratiche, necessarie all'utilizzo di taxa di biota alternativi ai fini della classificazione dei corpi idrici;
- criteri fisico-chimici per valutare la concentrazione di piombo e nichel in base alla biodisponibilità sito-specifica nelle acque interne.

Allo scopo di proteggere la salute pubblica, l'articolo 2 del Regolamento del Consiglio Europeo (EEC) n° 315/93 del 8 febbraio 1997, il quale stabilisce procedure comunitarie da utilizzare nel caso in cui si debbano fissare tolleranze massime ammesse di contaminanti specifici negli alimenti. Pertanto, una serie di tolleranze massime è attualmente stabilita nel regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 (modificato da ultimo dal regolamento (UE) n. No 1259/2011) per le diossine, i policlorodifenili (PCB) diossina-simili e non diossina-simili e diversi idrocarburi aromatici policiclici negli alimenti.

Nessuno dei ritardanti di fiamma bromurati (BFR) emergenti o nuovi considerati nel presente studio è finora regolamentato dal presente regolamento o da qualsiasi altro regolamento specifico dell'Unione europea (UE) per gli alimenti. La direttiva 2002/32 / CE del Consiglio disciplina le sostanze indesiderabili nei mangimi per animali. Sebbene i livelli massimi siano fissati per una serie di contaminanti inorganici e organici in varie materie prime per mangimi, nessuno dei BFR emergenti o nuovi considerati nel presente studio è finora regolamentato dalla presente direttiva o da qualsiasi altro regolamento specifico dell'UE per i mangimi.

4.4 Bibliografia

- APAT (2007), Metodi biologici per le acque. Parte I. Manuali e linee guida n. 46, APAT, Roma.
- Buffagni A., Erba S. (2007). Macroinvertebrati acquatici e direttiva 2000/60/CE (WFD). Parte A. Metodo di campionamento per i fiumi guadabili. IRSA-CNR Notiziario dei metodi analitici, marzo 2007, 2-27.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A., Ruffo S. (1994), Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane. Volume I, Provincia Autonoma di Trento, 1-357.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A., Ruffo S. (1999), Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane. Volume II, Provincia Autonoma di Trento, 358-484.
- Cicero, Anna Giovanardi, Franco Boscolo Brusà, Rossella Bonometto, Andrea Bacci, Tiziano Cacciatore, Federica Gennaro, Paola Maggi, Chiara Oteri, Federico Penna, Marina Tomassetti, Paolo Trabucco, Benedetta. (2014). CLASSIFICAZIONE DELLO STATO ECOLOGICO DEI CORPI IDRICI DELLE ACQUE MARINO COSTIERE E DI TRANSIZIONE. ISPRA. <https://www.researchgate.net/publication/239554610>
- Council Regulation (EEC) No 315/93 of 8 February 1993 laying down Community procedures for contaminants in food. OJ L 37, 13.2.1993.
- Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, OJ L364, 20.12.2006, p. 5-24.
- Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. OJ L 320, 3.12.2011, p. 18-23.
- Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council of 7 May 2002 on undesirable substances in food. OJ L 140, 30.2.2002, p. 10.
- Fabiani, C. (2005). La direttiva quadro: linee generali e impegni. *Biologia ambientale*, 19 (1): 1-8. Atti del seminario Classificazione ecologica delle acque interne. Applicabilità della direttiva 2000/60/CE. Trento, 12-13, febbraio 2004. APAT, APPA Trento, CISBA. Trento, 2005.
- Ghetti P.F. (1997), *Indice biotico Esteso (I.B.E.). I macroinvertebrati nel controllo della qualità delle acque correnti. Manuale di applicazione*, Trento.
- Guidance Document No. 7 – Monitoring under the Water Framework Directive.
- Guidance Document No. 19 – Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive.
- Guidance Document No. 25 – Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive.
- Guidance Document No. 27 – Technical guidance for deriving environmental quality standards under the Water Framework Directive.
- Rapporto Ambiente – SNPA Edizione 2018. *Report SNPA n. 7/2019*
- Giulia Claudia Orlandi*, Gino Favrin, Nicola Skert, Antonio Codarin, Arianna Macor, Claudia Meloni, Alessandro Pavan, Gabriele Piazza, Erica Rancati, Alessandra Sinesi, Damiano Virgilio, Elisa Zanut, Raffaele Zorza. Considerazioni sull'applicazione degli indici per la valutazione dello stato ecologico delle acque superficiali interne del Friuli Venezia *Biologia Ambientale*, 26 (1): 15-20, 2012.
- Linea guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie (secondo D.Lgs. 172/2015). ISPRA. Manuali e linee guida 143/2016. ISBN: 978-88-448-0795-5

5. I contaminanti emergenti

I contaminanti emergenti sono sostanze che vengono rilasciate nell'ambiente e per le quali allo stato attuale non sono stabilite regolamentazioni. Da tempo è noto al mondo scientifico la loro presenza nei diversi comparti ambientali. Per molti gruppi di ricerca (chimici, biologi, ingegneri, ecotossicologi...) questi composti chimici rappresentano uno dei principali argomenti di studio. L'interesse verso la presenza di contaminanti emergenti si può far risalire al famoso libro pubblicato da Rachel Carson nel 1962, *Silent Spring*, che mostrò come l'uso in quantità eccessive di DDT e fitofarmaci avesse portato alla scomparsa di molte specie, tra cui anche quelle che solitamente accompagnavano con il loro canto i mesi primaverili (da cui il titolo che voleva sottolineare come la primavera fosse diventata silenziosa). Fu inizialmente criticata perché sembrava non volesse considerare i benefici che le scoperte della scienza potevano portare all'umanità, ma poi gli effetti negativi sulla salute di queste sostanze portarono al bando degli stessi e il messaggio della scrittrice nel suo libro fu rivalutato e riconsiderato.

Per dare un'idea dell'interesse che suscitano queste sostanze nel mondo scientifico, basti pensare che da una ricerca effettuata tramite *PUBMED* delle pubblicazioni scientifiche degli ultimi 5 anni, utilizzando le parole chiave "contaminanti emergenti", si sono ottenuti più di 7000 titoli di lavori scientifici (ultimo accesso il 09/02/2021).

I contaminanti emergenti, appartengono ad un insieme più numeroso di altre sostanze, i cosiddetti microinquinanti, che secondo alcuni autori (Hollender et al., 2008), devono essere intesi come quei composti organici ed inorganici presenti nei vari comparti ambientali, quali le acque, in concentrazioni dell'ordine dei $\mu\text{g L}^{-1}$ o ng L^{-1} . In generale, si tratta di sostanze chimiche sintetiche, ma spesso sono incluse anche sostanze naturali che sono di origine antropogenica, quali, per esempio, gli estradioli.

Alcuni fattori quali l'esposizione a contaminanti ambientali possono modificare in modo permanente la struttura, la fisiologia e il metabolismo del corpo, predisponendo gli individui allo sviluppo di gravi patologie croniche quali, ad esempio, malattie cardiovascolari, metaboliche, respiratorie e neurodegenerative), per le quali esiste una crescente base probatoria (Heindel et al., 2015).

Negli ultimi anni si è registrato un rapido aumento degli studi incentrati sugli gli interferenti endocrini (Casas et al., 2013) e i pesticidi (Saillenfait et al., 2015), per valutare eventuali nessi di causalità con alcune patologie quali l'autismo (Lyall et al., 2014), l'asma (Gascon et al., 2013) e l'obesità (Tang-Péronard et al., 2011).

Vi è, per esempio, una crescente preoccupazione per gli effetti all'esposizione ai Polibromo Difenil Eteri (PBDE) sul neurosviluppo infantile nei domini del comportamento, della cognizione e delle abilità motorie (Roth et Wilks 2014; Herbstman et Mall, 2014). Questa conclusione è corroborata dalla recente scoperta di un'associazione tra l'esposizione prenatale ai PBDE e bassi punteggi di

sviluppo linguistico inferiori a 24 mesi (Ding et al., 2015) e punteggi di Quoziente intellettivo inferiori all'età di 5 anni (Chen et al., 2014).

Per un'altra classe di contaminanti quali i pesticidi, diverse recenti revisioni sistematiche concludono che ci sono prove coerenti per un'associazione tra l'esposizione prenatale a pesticidi organo fosforati e punteggi QI ridotti (Munoz-Quezada et al., 2013; González Alzaga et al., 2014).

5.1 Definizione di “Emergenti”

Di contaminanti o inquinanti emergenti, a tutt'oggi, si continua a parlare, forse non sempre con l'accezione corretta. Con inquinanti emergenti si focalizza infatti l'attenzione su composti che solo di recente sono in uso. Sarebbe meglio utilizzare l'accezione di inquinanti di interesse emergente, per sottolineare che l'attenzione è rivolta a sostanze nuove non ancora monitorate, oppure a sostanze che possono essere anche già note, già in uso e presenti nei comparti ambientali, ma che solo di recente è cresciuta l'attenzione nei loro confronti, in quanto si sono verificati cambiamenti nel loro uso e smaltimento. Oppure si tratta di vecchi composti che, alla luce di nuove scoperte scientifiche o evidenze sperimentali, devono essere nuovamente oggetto di ricerche, indagini e monitoraggi per valutare quanto la loro presenza nei diversi comparti ambientali possa essere correlata a potenziali effetti negativi sulla salute dell'uomo e sull'ambiente più in generale.

Per fare degli esempi, rientrano nella definizione di microinquinanti organici emergenti i farmaci (utilizzati sia per l'uomo che per gli animali), le sostanze d'abuso, i prodotti utilizzati per la cura e l'igiene personale, gli ormoni steroidei, i fitoestrogeni, prodotti chimici utilizzati nel settore delle costruzioni, i ritardanti di fiamma e i pesticidi.

Non c'è una standardizzazione nella loro classificazione e alcuni composti possono essere inclusi in gruppi diversi a seconda delle caratteristiche che si vogliono evidenziare; alcuni gruppi, pertanto, possono sovrapporsi.

Vengono immessi nell'ambiente attraverso molteplici vie: gli effluenti dei depuratori sono il principale vettore, ma possono essere rilasciati anche attraverso scarichi abusivi, runoff dei terreni agricoli o di superfici in generale, percolato di discarica (tabella 5.1).

Tabella 5.1: Sorgenti, gruppi di sostanze e vie di dispersione nell'ambiente dei microinquinanti organici (tratto da Hollender et al., 2008)

Sorgente	Gruppi di sostanze (esempi)	Percorsi nell'ambiente
Insedamenti urbani	Prodotti per la cura personale, farmaci per persone, detersivi, prodotti chimici utilizzati nel settore delle costruzioni (coloranti, lacche, leganti, conservanti del legno), ritardanti di fiamma, pesticidi, biocidi	Acque di scarico discariche di rifiuti
Agricoltura	Pesticidi (insetticidi, erbicidi, fungicidi), farmaci veterinari	Diffusione di acque reflue
Industria	Industria chimica (polimeri, coloranti, vernici, ossidanti, riducenti, detersivi, inibitori di corrosione, biocidi)	Scarico acque reflue
Traffico	Ingredienti olio motori, lubrificanti, prodotti di combustione	Scarichi diffusi

Dal punto di vista legislativo, alcuni contaminanti sono considerati dalle normative e per essi sono stati definiti dei limiti, per esempio per lo scarico nei corpi idrici superficiali o per la presenza nelle acque in relazione alla loro destinazione d'uso. Per altri sono in corso studi atti a stimare il rischio ambientale determinato dai loro residui nei diversi comparti, sulla base dei quali si valuterà se devono essere fissati dei limiti specifici a maggior tutela dell'ambiente e della salute dell'uomo.

Tra queste vanno ricordate le sostanze perfluoroalchiliche: sono sostanze appartenenti alla categoria dei composti organo alogenati, costituite da catene di atomi di carbonio cui sono legati atomi di fluoro.

Tali composti, che variano da catene a 4 atomi di carbonio a catene con 12 atomi di carbonio, sono molto diffuse nel mondo, in quanto sono impiegate per moltissimi usi.

Generalmente sono indicate con l'acronimo generale PFAS.

Diverse di queste sostanze sono state ritrovate in certe zone della vasta area delle province di Vicenza, Verona e Padova, in varie matrici ambientali, tra le quali acque di falda e acque superficiali (Commissione Parlamentare d'Inchiesta, 2017).

5.2 Gli interferenti endocrini

Alcune di queste sostanze vengono classificate come interferenti endocrini; si tratta di composti chimici che possono interferire con il funzionamento del sistema endocrino, provocando modificazioni della crescita, dello sviluppo, della riproduzione e del comportamento degli organismi (Monneret, 2017; Zlatnik, 2016). Sono in grado di legarsi come agonisti o antagonisti ai recettori di vari ormoni (cioè di mimarne o impedirne l'azione), per esempio ai recettori

degli ormoni steroidei o degli ormoni tiroidei, o eventualmente interferire in vario modo e tramite differenti meccanismi con questi recettori, addirittura arrivando a eliminarli del tutto (figura 5.1). In particolare, sono noti per causare difficoltà di apprendimento, grave disturbo da deficit di attenzione, problemi cognitivi e di sviluppo del cervello, deformazioni del corpo, problemi di sviluppo sessuale, femminilizzazione del sesso maschile e androgenizzazione del sesso femminile.

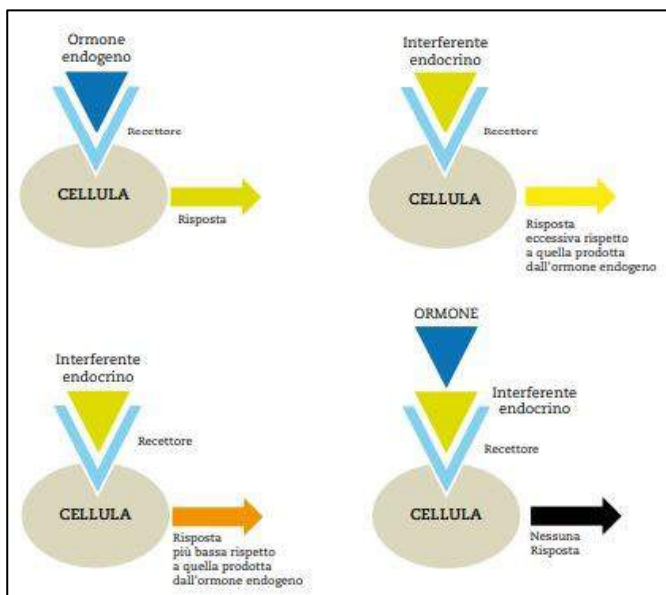


Figura 5.1: meccanismo di azione degli interferenti endocrini (tratto da ISS 2014).

Delle oltre cinquecento sostanze identificate dall'Unione Europea sospette di essere degli interferenti endocrini, circa 150 possono essere persistenti nell'ambiente o prodotte in grandi volumi. Queste sostanze (es: gli idrocarburi policiclici aromatici, il benzene, la diossina, lo ftalato, i perfluorati, il bisfenolo A) sono in grado di provocare danni gravi agli organismi che vi si trovano esposti, spesso non evidenti immediatamente in quanto a dosi basse e con azioni concomitanti (effetto cocktail) non comportano effetti di tossicità acuta, ma possono, nel caso di esposizioni ambientali prolungate su vasta scala, produrre effetti a livello di popolazione con ripercussioni a livello ecologico (Fondazione Umberto Veronesi).

Possiamo riassumere per punti lo stato delle conoscenze sui perturbatori endocrini:

- a) Negli animali, sono in grado di agire sul sistema ormonale e comprometterne la riproduzione: esistono evidenze di un rapporto di causa ed effetto nella fauna selvatica e anche in animali di laboratorio; allo stato attuale non è ancora stato dimostrato che tali sostanze presenti nell'ambiente possano compromettere la riproduzione negli animali selvatici.
- b) Vi sono evidenze di un nesso causa-effetto tra presenza di interferenti endocrini e aumenti di disturbi riproduttivi, di alcuni tipi di cancro, di malattie metaboliche come l'obesità e il diabete, e le malattie cardiovascolari (Colao et al., 2016; Muscogiuri et al., 2016).
- c) Sono necessarie ulteriori ricerche per addivenire ad una valutazione completa dei rischi, in particolare per quel che concerne gli effetti tossici a bassa concentrazione e l'effetto cocktail.

- d) Alcuni perturbatori endocrini noti sono già regolamentati dalla legislazione per motivi che vanno aldilà della loro attività ormonale (tossicità generale, cancerogenicità, tossicità riproduttiva) (Diamanti et al., 2009).
- e) La notevole eterogeneità dei composti facenti parte di questa categoria di sostanze comporta nei fatti un ostacolo all'identificazione di un meccanismo d'azione comune. Se alcune sostanze presentano alcune caratteristiche simili – il peso molecolare, o la presenza di specifici gruppi altamente reattivi – nessuna caratteristica comune può essere individuata fra tutti gli interferenti endocrini, e pertanto la generalizzazione, o tanto meno la predizione, dell'esatto meccanismo di azione è impossibile.

È tuttavia possibile suddividere l'intero panorama degli interferenti endocrini (EDC) in tre ampie categorie:

- 1) Agonisti degli ormoni: attivazione recettoriale (iperstimolazione); tra questi vi sono i fitoestrogeni e le sostanze ad azione tireostimolante.
- 2) Antagonisti degli ormoni: interagiscono con recettori ormonali impedendone, la loro fisiologica attivazione (inibizione); tra questi vi sono le sostanze ad azione antiestrogenica ed anti-androgenica.
- 3) Modificatori del metabolismo: interferiscono con la fisiologica secrezione ormonale endogena o con altre tappe della normale azione degli ormoni, incluso il loro trasporto nel sangue, pre-processamento intracellulare, o post-processamento e quindi la loro degradazione ed eliminazione. In questa categoria troviamo le sostanze che stimolano il metabolismo epatico o capaci di chelare gli ormoni circolanti.

A tutt'oggi non esiste una normativa nazionale italiana, in tema di acque, specifica per gli interferenti endocrini. A questo proposito si ricorda, in tema di qualità delle acque potabili, il D.Lgs. n° 31/2001 cita nelle premesse gli interferenti endocrini, “..... considerando che, pur non esistendo attualmente sufficienti certezze su cui basarsi, per fissare valori parametrici a livello comunitario per i prodotti chimici nocivi per il sistema endocrino, è sempre più forte la preoccupazione per il potenziale impatto sugli esseri umani e sulla fauna e flora selvatiche”.

La dispersione nell'ambientale di questi composti è stata largamente studiata (Panzica et al., 2007).

L'attuale tecnologia impiantistica è in grado di rimuovere solo in parte questi composti nei processi di trattamento delle acque reflue. Pur essendo presenti a basse concentrazioni sia nel refluo grezzo (ordine dei nanogrammi o microgrammi per litro), che nell'effluente depurato (ordine dei nanogrammi), i problemi che essi causano sono legati alla loro continua immissione nel sistema idrico ricevente, dove alcuni di essi permangono per lungo tempo, bioaccumulandosi nel biota.

Sono i potenziali effetti di tossicità acuta e/o cronica dovuti ai singoli contaminanti o a loro cocktail a destare maggiore preoccupazione e a spingere i ricercatori ad analizzare il loro comportamento e a valutare l'impatto sull'ambiente. Va poi considerato il fatto che sostanze appartenenti ad una

stessa classe (antinfiammatori, ritardanti di fiamma, disinfettanti, etc.) possono avere caratteristiche chimiche e fisiche assai diverse e quindi un comportamento differente sia rispetto ai trattamenti sia nel momento in cui vengono emessi nell'ambiente. Sommariamente si può dire che stiamo parlando di sostanze con un comportamento idrofilico, scarsamente degradabili e poco volatili. Tra queste sostanze vanno sottolineati i farmaci e i prodotti per la cura e l'igiene personale, indicati con l'acronimo PCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*). Da alcuni decenni, oramai, sono oggetto di studi che mirano a valutarne la presenza nei diversi comparti ambientali (acque superficiali e sotterranee, acque reflue civili, ospedaliere, fanghi di depurazione, suoli, sedimenti, ...), ad analizzare l'efficacia di rimozione dei trattamenti esistenti, a determinare le concentrazioni non tossiche per la vita acquatica dovute alla presenza di loro residui. Abbiamo più volte ribadito che i contaminanti emergenti sono una classe di composti molto numerosa e alcuni di questi sono stati oggetto di diversi monitoraggi, verifiche e pubblicazioni: ricordiamo l'antiepilettico carbamazepina, l'analgescico paracetamolo, l'antinfiammatorio diclofenac, l'antibiotico ciprofloxacina, lo stimolante caffeina e l'antimicrobico triclosan. Grazie alla disponibilità di metodiche analitiche più efficienti, negli ultimi anni la ricerca è stata rivolta ad uno spettro più ampio di sostanze. A questo aspetto va aggiunto l'interesse per il miglioramento dei sistemi di trattamento e la gestione dei reflui ospedalieri, la valutazione del rischio ambientale dovuto alla presenza di residui di farmaci nell'ambiente, il rilascio di batteri antibiotico-resistenti, la valutazione dell'efficacia di misure diverse per la riduzione della loro presenza nell'ambiente. Va sottolineato che ciò che si conosce o che si ritiene di sapere è veramente una piccola punta di un grande iceberg (Figura 5.2) (Verlicchi P., 2018).

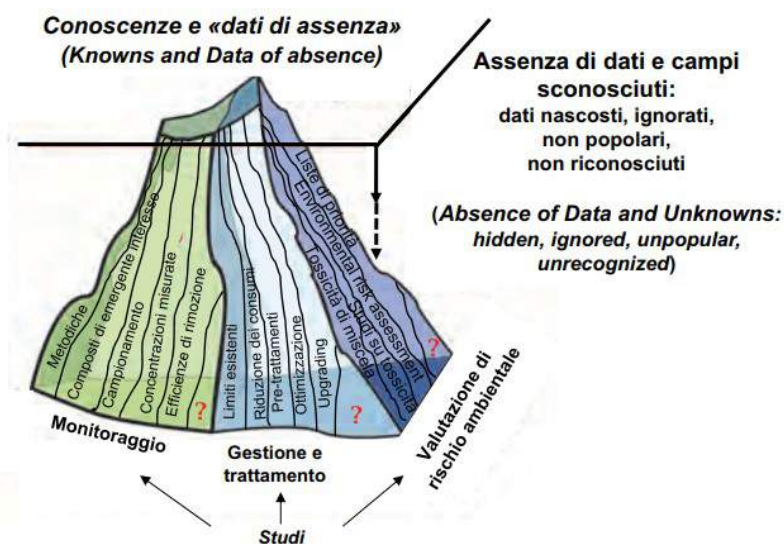


Figura 5.2: Ciò che si conosce e ciò che resta ancora sconosciuto, (*What is known and what is unknown*) in riferimento agli studi condotti sugli inquinanti di interesse emergente nelle acque (Verlicchi P., 2018).

5.3 I ritardanti di fiamma Bromurati

Tra i microinquinanti organici vi sono i ritardanti di fiamma bromurati (BFRs); alcuni di questi sono classificati contaminanti emergenti e per gli effetti sono considerati distruttori endocrini. Sono miscele di sostanze chimiche artificiali che vengono aggiunte a un'ampia gamma di prodotti, anche per usi industriali, per diminuirne l'infiammabilità. Vengono spesso impiegati nelle plastiche, negli articoli tessili e nelle apparecchiature elettriche/elettroniche.

I ritardanti di fiamma includono un gruppo ampio e diversificato di composti utilizzati per prevenire gli incendi o almeno per rallentare lo sviluppo del fuoco. Ci sono tre principali categorie di ritardanti di fiamma:

- 1) idrocarburi alogenati,
- 2) composti organofosforati;
- 3) prodotti inorganici spesso basati su idrossidi metallici (Vos et al., 2003).

Tra gli idrocarburi alogenati, il gruppo dei ritardanti di fiamma bromurati è costituito da differenti composti chimici con un'ampia varietà di proprietà chimico-fisiche ed usi. I principali BFRs sono polibromurati: (i) aromatici neutri, (ii) ciclo alifatici neutri, (iii) fenolici, inclusi i derivati neutri, (iv) esteri di acidi aromatici carbossilici e (v) composti tris alchil fosfati (WHO/IPCS, 1997; Andersson et al., 2006; Harju et al., 2009; de Wit et al., 2011).

Esistono cinque classi principali di BFR, elencate di seguito, con l'indicazione dei loro usi più comuni:

- eteri bifenili polibromurati (PBDE): plastiche, articoli tessili, circuiti stampati, circuiteria.
- esabromociclododecane (HBCDD): isolamento termico in edilizia
- tetrabromobisfenolo A (TBBPA) e altri fenoli: circuiti stampati, termoplastiche (soprattutto nei televisori)
- bifenili polibromurati (PBB): dispositivi di largo consumo, articoli tessili, schiume plastiche
- altri ritardanti di fiamma bromurati.

I BFRs emergenti sono definiti sostanze chimiche applicate come ritardanti di fiamma che sono state identificate come sostanze antropogeniche in ogni comparto ambientale, fauna, alimenti e nell'uomo. L'uso della parola "emergenti" in questa definizione non implica che ci siano evidenze di un trend di incremento nella concentrazione di questi BFRs nell'ambiente, negli alimenti o in campioni di materiale biologico umano. I nuovi BFRs sono definiti come prodotti chimici utilizzati come ritardanti di fiamma, la cui presenza è stata confermata nei materiali e/o negli articoli in concentrazioni sopra 0.1%. Diversi di questi BFRs sono stati menzionati nella dichiarazione di Sant'Antonio, il che solleva preoccupazioni per la persistenza, il bioaccumulo, il trasporto a lungo raggio e la loro tossicità. Tale documento richiede ai sottoscrittori delle azioni per prevenire l'emissione di questi composti nell'ambiente (DiGangi et al., 2010).

I BFRs discussi in questo lavoro sono in accordo con la pubblicazione di Bergman et al. (2012), che presenta un set armonizzato di abbreviazioni. I BFRs sono elencati in ordine alfabetico delle loro abbreviazioni nella tabella 5.2, assieme ai nomi dei composti.

Tabella 5.2: Abbreviazioni utilizzate per i BFRS discussi nel presente lavoro, elencati in ordine alfabetico (sia emergenti che nuovi), seguiti dai loro nomi chimici (Bergman et al., 2012). ^(a) Viene indicato lo stato di registrazione ECHA.

Abbreviation	Name	CAS number	ECHA registration status ^(a)	Section
EMERGING BFRs				
BEH-TEBP	Bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate	26040-51-7	Pre-registered	4.1
BTBPE	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	37853-59-1	Pre-registered	4.2
DBDPE	Decabromodiphenyl ethane	84852-53-9	Registered	4.3
DBE-DBCH	4-(1,2-Dibromoethyl)-1,2-dibromocyclohexane	3322-93-8	Pre-registered	4.4
DBHCTD	5,6-Dibromo-1,10,11,12,13,13-hexachloro-11-tricyclo[8.2.1.02,9]tridecene	51936-55-1	Pre-registered	4.5
EH-TBB	2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate	183658-27-7	Not (pre-)registered	4.6
HBB	1,2,3,4,5,6-Hexabromobenzene	87-82-1	Pre-registered	4.7
HCTBPH	1,2,3,4,7,7-Hexachloro-5-(2,3,4,5-tetra-bromophenyl)- bicyclo[2.2.1]hept-2-ene	34571-16-9	Pre-registered	4.8
OBTMPI	Octabromotrimethylphenyl indane	1084889-51-9 1025956-65-3 893843-07-7 155613-93-7	Not (pre-)registered Not (pre-)registered Not (pre-)registered Pre-registered	4.9
PBB-Acr	Pentabromobenzyl acrylate	59447-55-1	Pre-registered	4.10
PBEB	Pentabromoethylbenzene	85-22-3	Pre-registered	4.11
PBT	Pentabromotoluene	87-83-2	Pre-registered	4.12
TBNPA	Tribromoneopentyl alcohol	1522-92-5	Not (pre-)registered	4.13
TDBP-TAZTO	1,3,5-Tris(2,3-dibromopropyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-trione	52434-90-9	Pre-registered	4.14
TBCO	1,2,5,6-Tetrabromocyclooctane	3194-57-8	Not (pre-)registered	4.15

Tabella 5.2: continua

Abbreviation	Name	CAS number	ECHA registration status ^(a)	Section
TBX	1,2,4,5-Tetrabromo-3,6-dimethylbenzene	23488-38-2	Pre-registered	4.16
TDBPP	Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	126-72-7	Pre-registered	4.17
NOVEL BFRs				
BDBP-TAZTO	1,3-Bis(2,3-dibromopropyl)-5-allyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	75795-16-3	Not (pre-)registered	5.1
DBNPG	Dibromoneopentyl glycol	3296-90-0	Pre-registered	5.2
DBP-TAZTO	1-(2,3-Dibromopropyl)-3,5-diallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	57829-89-7	Not (pre-)registered	5.3
DBS	Dibromostyrene	31780-26-4	Pre-registered	5.4
EBTEBPI	N,N'-Ethylenebis(tetrabromophthalimide)	32588-76-4	Pre-registered	5.5
HBCYD	Hexabromocyclodecane	25495-98-1	Not (pre-)registered	5.6
HEEHP-TEBP	2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl 2-hydroxypropyl 3,4,5,6-tetrabromophthalate	20566-35-2	Registered	5.7
4'-PeBPO-BDE208	Tetradecabromo-1,4-diphenoxybenzene	58965-66-5	Pre-registered	5.8
TTBNPP	Tris(tribromoneopentyl) phosphate	19186-97-1	Pre-registered	5.9
TTBP-TAZ	Tris(2,4,6-tribromophenoxy)-s-triazine	25713-60-4	Pre-registered	5.10

Nell'Unione europea (UE) l'uso di alcuni BFR è vietato o limitato; tuttavia, a causa della loro persistenza nell'ambiente, tali sostanze chimiche continuano a destare timori per i rischi che comportano per la salute pubblica. I prodotti trattati con BFR, sia in uso che di scarto, lasciano "filtrare" i BFR nell'ambiente e contaminano l'aria, il suolo e l'acqua. Questi contaminanti possono successivamente penetrare nella catena alimentare, dove si rinvergono soprattutto in alimenti di origine animale come pesce, carne, latte e prodotti derivati.

Tra l'ottobre 2010 e l'ottobre 2012 il gruppo di esperti EFSA sui contaminanti nella catena alimentare (gruppo CONTAM) ha portato a termine sei pareri scientifici sui principali gruppi di BFR e sui potenziali rischi per la salute pubblica derivanti dalla loro presenza negli alimenti. Nell'ultimo di questi (ottobre 2012) si sostiene quanto segue: "Il parere scientifico sui BFRs emergenti (EFSA 2012) e nuovi BFRs esamina i BFRs meno noti non contemplati negli altri cinque pareri scientifici. Se, da un lato, sono stati individuati BFRs "emergenti" in materiali e/o merci e nella flora e fauna selvatiche, negli alimenti o nell'uomo, dall'altro sono stati rilevati BFR "nuovi" soltanto in materiali e/o merci, ma non nella flora e fauna selvatiche, negli alimenti o nell'uomo. Sono stati raccolti dati limitati e molto disparati su 17 BFRs emergenti e 10 BFRs nuovi. Pertanto, in considerazione della carenza di dati e delle scarse informazioni su presenza, esposizione e tossicità per tutti questi BFR, non è stato possibile effettuare una caratterizzazione dei rischi. Sulla scorta delle informazioni disponibili e di un esercizio di modellizzazione, il gruppo di esperti scientifici CONTAM ha individuato alcuni BFR emergenti e nuovi che potrebbero rivelarsi un problema per la salute e che andrebbero esaminati prioritariamente nelle indagini future. Sono emerse evidenze convincenti (tra cui nuovi dati particolareggiati sulla tossicità) della genotossicità e della cancerogenicità di sostanze quali il BFR emergente tris(2,3-dibromopropil) fosfato (TDBPP) e il BFR nuovo 2,2-Bis(bromometil)-1,3-propanediolo (DBNPG), tali da giustificare la necessità di un'ulteriore sorveglianza sulla loro presenza nell'ambiente e negli alimenti. Sulla scorta dei limitati dati sperimentali relativi al loro comportamento nell'ambiente, l'1,2-Bis (2,4,6-tribromofenossi) etano (BTBPE) e l'esabromobenzene (HBB) sono stati annoverati tra i composti che potrebbero dare adito a timori, in quanto le segnalazioni pervenute suggeriscono che essi, nel corso del tempo, possono accumularsi nell'organismo umano".

5.4 I ritardanti di fiamma Organofosforati (OPFRs)

L'uso dei ritardanti di fiamma organofosforati negli ultimi anni è aumentato per sostituire alcuni ritardanti di fiamma bromurati (BFRs), che sono stati messi al bando a causa del loro potenziale tossico, con un aumento della loro produzione (Ltd, 2018; van der Veen e de Boer, 2012). Gli OPFRs sono molto utilizzati in diversi prodotti industriali, quali le plastiche, materiali per le costruzioni, prodotti tessili, componenti elettriche ed elettroniche, parti di veicoli (Marklund et al., 2003; Wei et al., 2015). Sono aggiunti nei materiali polimerici mediante miscelazione fisica o legati

chimicamente, permettendo loro di essere rilasciati nell'ambiente mediante volatilizzazione, cessione, abrasione e dissoluzione (Pang et al., 2017). Come tali, gli OPFRs sono stati determinati in vari comparti ambientali, quali l'aria indoor (Σ OPFRs: 2.96–635 ng m⁻³ in aria; siti di campionamento: area di Albany, New York, U.S.), acqua (fino a 1600 ng L⁻¹ in acqua da bere; sito di campionamento: Korea), suolo (37.7–2100 ng g⁻¹; sito di campionamento: Jinghai district, Tianjin, China) e sedimenti (983–7460 ng g⁻¹; sito di campionamento: Bagmati River, Kathmandu Valley, Nepal) (Lee et al., 2016; Kim et al., 2019; Pantelaki and Voutsas, 2019; Wang et al., 2018; Yadav et al., 2018). Si deve poi considerare, visto il continuo aumento del loro uso, che la loro concentrazione nell'ambiente stia continuando a crescere (Ding et al., 2018), aumentando la probabilità di esposizione dell'uomo a queste sostanze, attraverso le polveri domestiche e ingestione di cibi contaminati o di acqua per uso potabile (Li et al., 2014; Xu et al., 2017).

La prolungata esposizione e l'accumulo di OPFRs nel corpo umano può suscitare vari effetti avversi, incluso tossicità renale, neuro tossicità, tossicità riproduttiva, cancerogenicità e perturbazioni endocrine (Kanazawa et al., 2010; Li et al., 2017; Meeker and Stapleton, 2010; Yuan et al., 2018). Secondo la classificazione ed etichettatura armonizzata introdotta dall'Unione Europea nel 2008 (Regolamento (EC) n° 1272/2008), molti OPFRs rappresentano un pericolo per l'uomo e l'ambiente. Tuttavia, nonostante l'aumento continuo dell'uso di OPFRs, nessuna regolamentazione è stata imposta (Reemtsma et al., 2008; Zhang, 2014).

In studi precedenti l'attenzione è stata posta primariamente sulla ingestione di polveri per l'esposizione agli OPFRs, dato che la loro concentrazione nelle polveri (range $\mu\text{g g}^{-1}$) è stata valutata approssimativamente di tre ordini di grandezza più alta rispetto a quella negli alimenti (range ng/g) (Wei et al., 2015). A questo punto bisogna, però, evidenziare che il consumo medio di alimenti per l'uomo è stato stimato tra 0.02 e 2 kg d⁻¹, che è sensibilmente più grande di quello delle polveri (20 mg d⁻¹ per gli adulti) (Jones-Otazo et al., 2005; Poma et al., 2017). Si può quindi desumere che l'assunzione alimentare potrebbe essere di uguale o maggiore importanza rispetto all'ingestione di polvere per l'esposizione umana agli OPFRs. Alcuni recenti studi hanno corroborato questo aspetto (Poma et al., 2017; Zhang et al., 2016).

Gli OPFRs (tabella 5.3) entrano nella dieta umana principalmente attraverso due vie:

1. colture (p. es., riso, verdura e frutta), bestiame (p. es., maiali, bovini e polli) e prodotti acquatici (p. es., pesce e cozze) possono assorbire gli OPFRs attraverso il suolo e l'acqua, con il risultato che vengono successivamente biomagnificati nella catena alimentare (Zhang et al., 2016);
2. i prodotti alimentari possono essere contaminati dagli OPFRs durante la produzione, la lavorazione industriale (ad esempio, imballaggio, inscatolamento e essiccazione) e lo stoccaggio, a causa della loro presenza in diversi materiali utilizzati nella lavorazione degli alimenti stessi (Ding et al., 2018; Poma et al., 2018; Wang et al., 2018).

Tabella 5.3: Struttura, nomi, abbreviazioni, n° CAS e proprietà di 30 OPFRs (Li et al., 2019)

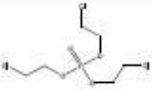
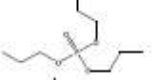
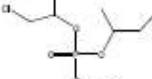

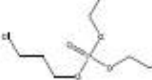
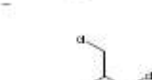
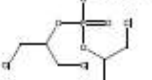
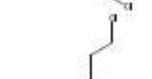
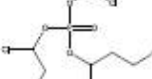
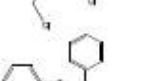
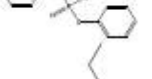

Structure	Name	Abbreviation	CAS number	Lg K_{ow} ^a	BCP ^b
	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	1.44	3.465
	Tripropyl phosphate	TPrP	513-08-6	1.87	5.317
	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	13674-84-5	2.59	12.81
	Tris(chloropropyl) phosphate	TCPP	1067-98-7	3.11	49.14
	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	ETCPP ^b	-	-	-
	Tris(chloropropyl) phosphate	TDKIPP	13674-87-8	3.65	100.6
	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	T13DCIPP	40120-74-9	3.65	126.3
	Triphenyl phosphate	TPHP	115-86-6	4.59	73.18
	Tributyl phosphate	TNBP	126-73-8	4.00	69.65
	Tris(methyl-phenyl) phosphate	TMPP	1330-78-5	5.11	1280
	2-ethylhexyl-diphenyl phosphate	EHDPP	1241-94-7	5.73	269.2
	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	78-51-3	3.75	54.19

Tabella 5.3: continua

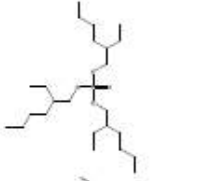
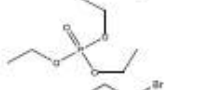
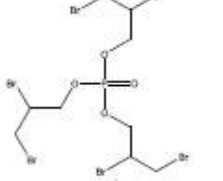
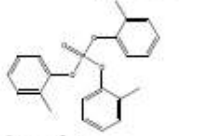
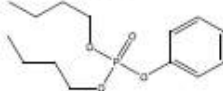
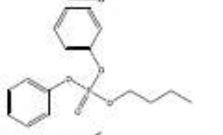
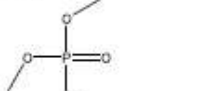
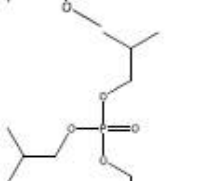
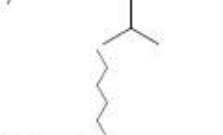
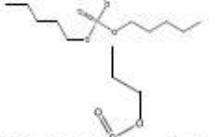
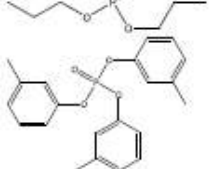
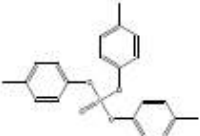
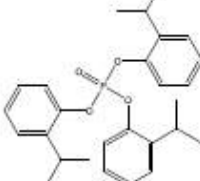
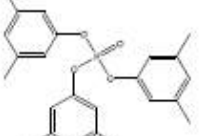
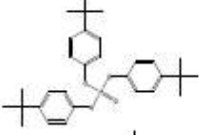
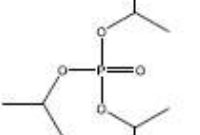
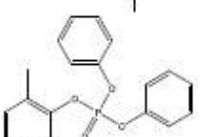
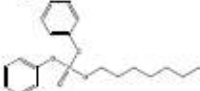
Structure	Name	Abbreviation	CAS number	Lg K_{ow}^*	BCF [†]
	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	9.49	1.219
	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	0.80	1.4
	Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	TDBPP	126-72-7	4.29	17.68
	Tri-o-tolyl phosphate	ToTP	78-30-8	5.11	1280
	Dibutyl phenyl phosphate	dBPhP	2528-36-1	4.27	111.4
	Butyl diphenyl phosphate	BdPhP	2752-95-6	4.41	99.15
	Trimethyl phosphate	TMP	512-56-1	-0.65	0.9002
	Triisobutyl phosphate	TiBP	126-71-6	3.60	64.15
	Triphenyl phosphate	TPeP	2528-38-3	5.29	268.2
	Tri(n-propyl) phosphate	TnPP	513-08-6	1.87	5.317
	Tri-m-tolyl phosphate	TmTP	563-04-2	6.34	2809

Tabella 5.3: continua

Structure	Name	Abbreviation	CAS number	Lg K_{ow} *	BCF ²⁴
	Tri-p-tolyl phosphate	TpTP	78-32-0	6.34	2809
	Tris(2-isopropylphenyl) phosphate	T2IPPP	64532-95-2	-	-
	Tris(3,5-dimethylphenyl) phosphate	T35DMPP	25653-16-1	7.98	157.7
	Tris(p-t-butylphenyl) phosphate	TBPP	78-33-1	10.43	23.29
	Triisopropyl phosphate	TiPP	513-02-0	2.12	8.581
	Cresyl diphenyl phosphate	CDPP	26444-49-5	5.25	213.5
	Isodecyl diphenyl Phosphate	IDPP	29761-21-5	7.28	288.4

Cereali e prodotti derivati come riso, grano, patate, farina e pane sono importanti alimenti base che vengono consumati da miliardi di persone in tutto il mondo (Zhang et al., 2016). Vi sono cinque studi che riportano dati concentrazione di OPFRs in cereali o prodotti derivati (Figura 5.2). Tra i quattro paesi di origine del campionamento, i cereali dell'Albany, l'area negli Stati Uniti, mostra le concentrazioni mediane di Σ OPFRs più piccole (1.94 ng g⁻¹ ww, intervallo: 0.60-91.3 ng g⁻¹ ww), mentre il riso ha le maggiori concentrazioni di Σ OPFRs a livello mondiale, con una media di 69.9 ng g⁻¹ dw, e compreso tra 0.38 e 287 ng g⁻¹ dw nella principale coltivazione del riso delle province di Sichuan, Chongqing, Hubei e Guangxi (Poma et al., 2017, 2018; Wang et al., 2018; Zhang et al., 2016).

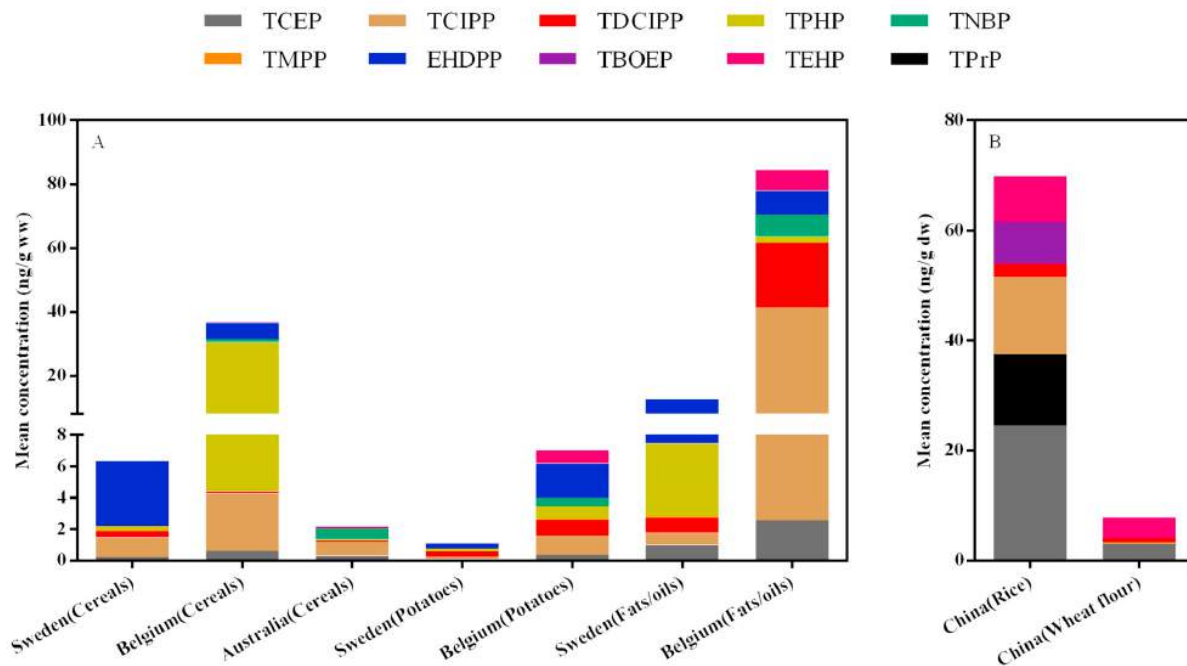


Figura 5.2: Livelli medi di contaminazione e composizione di congeneri di ritardanti di fiamma e plastificanti organofosforati (OPFRs) nei cereali e nei grassi/oli provenienti dai mercati in diversi paesi. Le unità di concentrazione sono espresse come $\text{ng g}^{-1} \text{ ww}$ (A) o $\text{ng g}^{-1} \text{ dw}$ (B) a seconda della specifica letteratura (Li et al., 2019).

Per i cereali cinesi e prodotti derivati, le concentrazioni massime di ΣOPFRs nei campioni sono state riscontrate vicino ai siti produttivi di OPFRs, situati nella provincia di Hubei. Questo suggerisce una significativa influenza dei fattori di sviluppo socio-economico di un territorio. Le concentrazioni di ΣOPFRs nei campioni di riso cinesi sono dominate da TCEP (media: $29.8 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$), TPrP (media: $20.4 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$), e TCIPP (media: $24.0 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$); questa situazione è diversa dagli ΣOPFRs trovati nei cereali provenienti da Svezia, Belgio, Australia e Stati Uniti, dominati da EHDPP (media: $4.17 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$), TPHP (media: $26.14 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) e TCIPP e TNBP (media: 0.87 e 0.66 ng g^{-1} in Australia; mediana: 0.55 e $0.23 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$ negli Stati Uniti), rispettivamente (He et al., 2018; Poma et al., 2017, 2018; Wang et al., 2018).

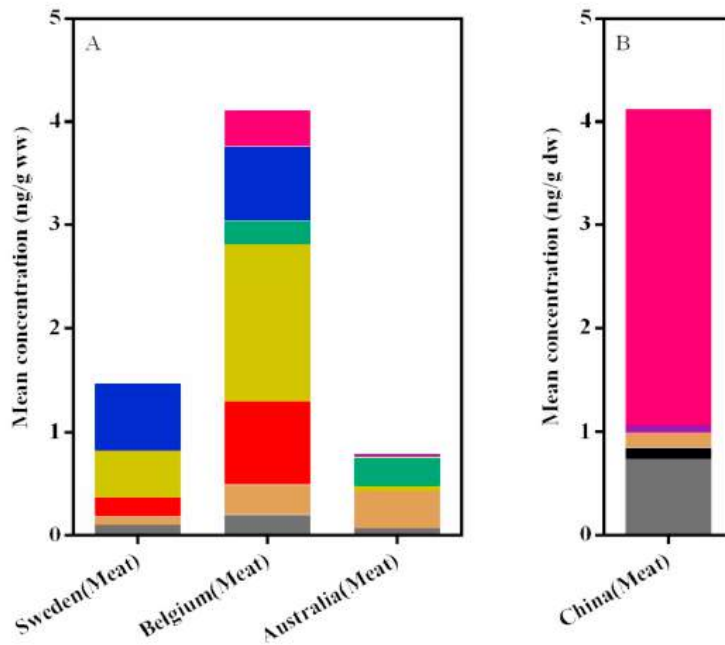


Figura 5.3: Livelli di concentrazione media e composizione di congeneri di OPFRs in cibo da mercati in diversi paesi (Li et al., 2019).

Gli OPFRs sono stati frequentemente ritrovati in campioni di carni e prodotti a base di carne provenienti da Svezia, Cina, Belgio e Australia; questi alimenti hanno mostrato diversi congeneri (figura 5.4).

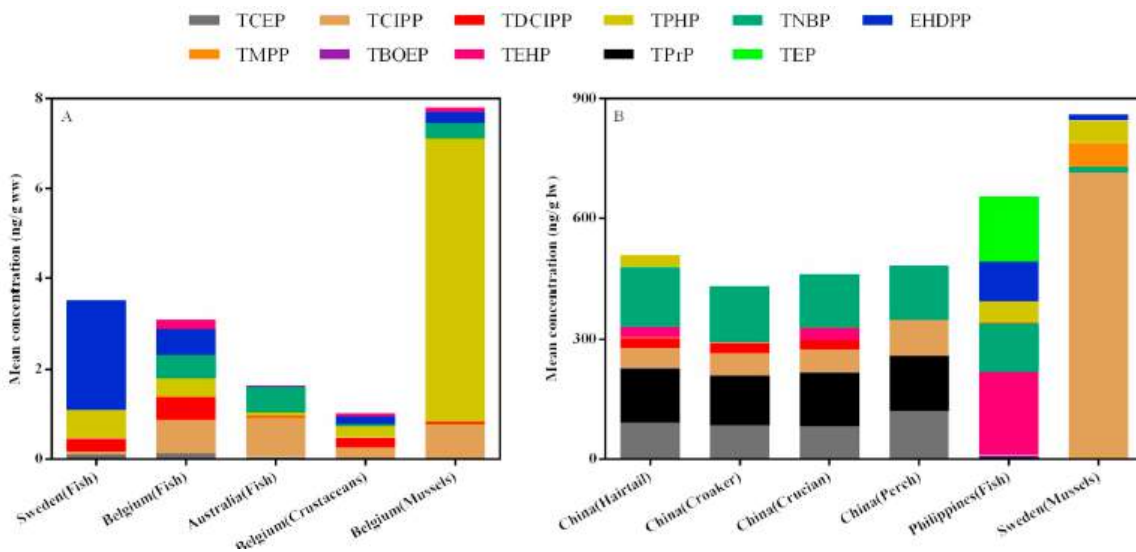


Figura 5.4: Livelli medi di contaminazione e composizione dei congeneri di OPFRs nei prodotti acquatici dai mercati in paesi diversi. Le concentrazioni sono riportate come ng/g ww (A) o ng/g lw (B) (Li et al., 2019).

Le concentrazioni mediane di Σ OPFRs ($6.76 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) riportate per i campioni di carne provenienti dagli Stati Uniti sono paragonabili a quelli riportati per i campioni di carne dell'Australia ($2.29 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$); tuttavia, sono superiori ai valori riportati per i campioni della Cina ($0.41 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) (He et al., 2018; Wang et al., 2018; Zhang et al., 2016). EHDPP ha le concentrazioni medie più elevate ($0.64 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) nella carne svedese campionata a seguito di contaminazione incrociata da materiali di confezionamento alimentare (Poma et al., 2017), mentre le concentrazioni di TBOEP sono più alte nella carne proveniente dagli Stati Uniti (Wang et al., 2018). TCIPP e TNBP sono i più abbondanti, con valori medi, rispettivamente, di 0.36 e $0.27 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$, nei campioni di carne dell'Australia (He et al., 2018). Nei campioni cinesi di manzo, pollo e maiale, TEHP e TCEP sono gli OPFRs primari con concentrazioni medie di 3.07 e $0.74 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$, rispettivamente (Zhang et al., 2016). In generale, nella carne o nei suoi prodotti derivati della Svezia e dell'Australia, EHDPP e TCIPP sono i congeneri prominenti, mentre TEHP e TCEP sono i congeneri dei ritardanti di fiamma organo fosforati (OPE) più abbondanti nei campioni di carne provenienti dalla Cina.

Numerosi studi riportano la presenza di OPFRs negli alimenti derivati dai prodotti della pesca che includono varie specie di pesci, ad es. salmone (*Salmo salar*), aringhe (*Clupeidae*), pesce persico (*Perca fluviatilis*) e carpa (*Cyprinus carpio*) (Campone et al., 2010; Gao et al., 2014; He et al., 2018; Kim et al., 2011a, 2011b; Malarvannan et al., 2015; Poma et al., 2017, 2018; Sundkvist et al., 2010; Xu et al., 2015; Wang et al., 2018; Zhao et al., 2018). Tipicamente, gli OPFRs potrebbero essere bioaccumulati dai pesci attraverso due percorsi: assunzione di alimenti o ingestione attraverso le membrane branchiali. A causa della loro idrofobicità, gli OPFRs nel tessuto dei pesci sono stati riscontrati fino a tre ordini di grandezza maggiore che nell'acqua circostante (Gao et al., 2014). La Figura 5.4 riporta le concentrazioni di OPFRs nei campioni di cibo per pesci raccolti in tutto il mondo, principalmente da Svezia, Belgio, Cina, Filippine, Australia e Stati Uniti. Le concentrazioni di OPFRs nel pesce potrebbero riflettere la contaminazione nelle acque di sorgente locali / regionali. Le concentrazioni mediane di Σ OPFRs ($7.11 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) nel pesce e frutti di mare provenienti dagli Stati Uniti sono paragonabili a quelli della stessa categoria alimentare dell'Australia ($3.13 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) (He et al., 2018; Wang et al., 2018).

Rispetto ai prodotti alimentari acquatici o ai campioni di carne, vi è un considerevole minor numero di studi che hanno determinato gli OPFRs nelle verdure e nei frutti e un numero limitato di questi ha dimostrato che le concentrazioni in questa categoria di campioni sono le più basse tra tutti i prodotti alimentari esaminati (figura 5.5). I paesi coinvolti nel campionamento sono limitati a Cina, Svezia, Belgio e Australia. Per esempio le verdure di Tianjin, in Cina, specialmente quelle di TEHP (media: $12.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$), hanno mostrato concentrazioni di uno o due ordini di grandezza maggiori rispetto ai campioni provenienti dalla Svezia, dal Belgio e dall'Australia. Ciò è stato spiegato dal fatto che si trovano livelli più elevati di OPFRs nell'acqua e nel suolo della Cina rispetto agli altri tre paesi e che la maggior parte degli OPFRs hanno un'eccellente solubilità in acqua, determinando un maggiore accumulo di OPFRs nelle verdure attraverso l'acqua ed il suolo (Zhang et al., 2016). Campioni di verdure acquistati da diverse regioni hanno evidenziato distribuzioni diverse di OPE. Le verdure del Belgio e dell'Australia avevano una netta predominanza di TPHP (media: $2.01 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$) e TCIPP (media: $1.91 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$), le cui concentrazioni sono da uno a due ordini di grandezza superiori a quelli di altri OPFRs rilevabili (He et al., 2018; Poma et al., 2018). Le concentrazioni medie di TCEP ($0.41 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$), TDCIPP (0.37 ng

g⁻¹ ww), EHDPP (0.28 ng g⁻¹ ww) e TCIPP (0.18 ng g⁻¹ ww) in verdure di Uppsala (Svezia) sono dello stesso livello e sono significativamente più alte della concentrazione media di TPHP (0.07 ng g⁻¹) (Poma et al., 2017). Inoltre, verdure a foglia, come (*Glebionis coronaria*), cavolo (*Brassica rapa*) e l'erba cipollina cinese (*Allium tuberosum*) sono le più gravemente contaminate rispetto a ortaggi a stelo o radice.

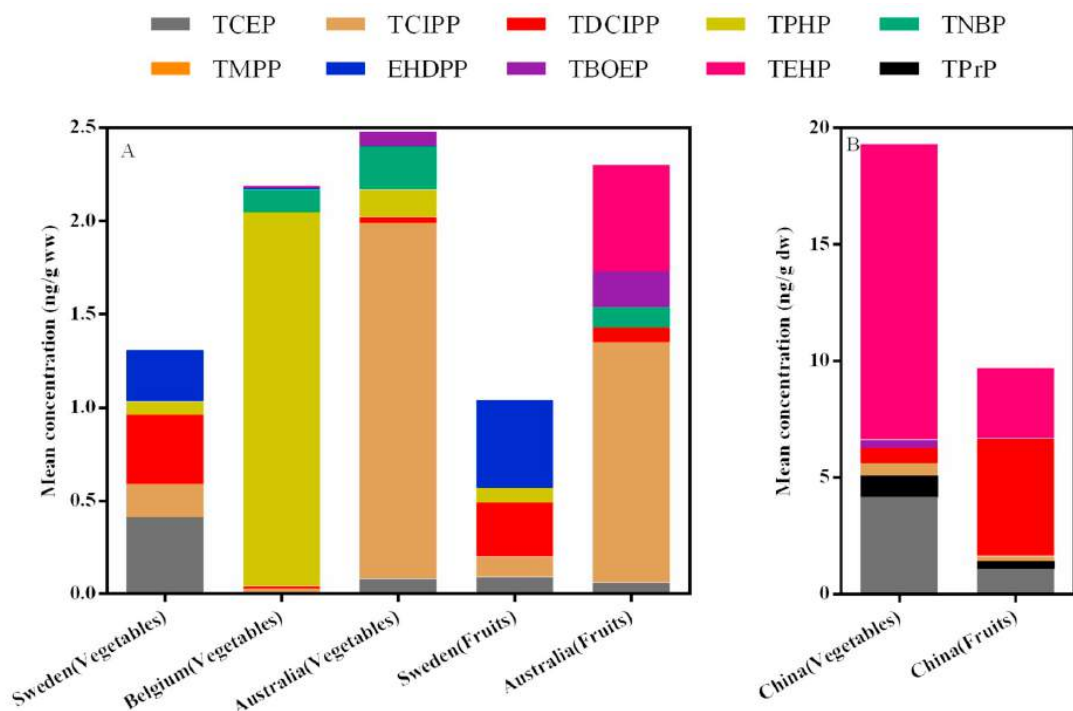


Figura 5.5: Livelli medi di contaminazione e composizione dei congeneri di OPFRs in vegetali e frutti dai mercati in paesi diversi. Le concentrazioni sono riportate come ng/g ww (A) o ng/g dw (B) (Li et al., 2019).

5.5 Prodotti per la cura Personale (PCPs)

I prodotti farmaceutici e i prodotti per la cura della persona (PCPs) sono terapeutici da banco e farmaci veterinari, che vanno da analgesici e antibiotici a contraccettivi e regolatori dei lipidi; inoltre i principi attivi di saponi, detergenti, muschio, candeggina, coloranti, deodoranti, shampoo, profumi e creme per capelli, prodotti per la cura della pelle e dei denti.

Dall'introduzione continua di questi prodotti nell'ambiente, dati i loro molteplici meccanismi di dispersione e attività farmacologiche, possono derivarne degli impatti dannosi sulla fauna selvatica e sull'uomo (Roberts et al., 2006; Rice et al., 2007; Caldwell, 2016; Debska et al., 2004; Hernando et al., 2006; Kümmerer, 2008). Ebele et al. (2017) hanno definito i prodotti farmaceutici come i farmaci e i medicinali terapeutici veterinari che vengono impiegati per il controllo o la cura delle malattie animali e umane, mentre i prodotti per la cura personale (PCPs) sono quei prodotti utilizzati principalmente per migliorare lo standard della vita quotidiana. I PCPs sono raggruppati

come prodotti farmaceutici e prodotti per la cura personale. I PCPs comprendono sostanze chimiche biologicamente energetiche, che alterano gli ormoni e sono tossiche (Baker et al., 2011). I farmaci includono antiiperlipidemici, stimolanti (caffeina), analgesici (ibuprofene, diclofenac, paracetamolo, ketoprofene, naprossene), farmaci psichiatrici (carbamazepina, primidone), antibiotici (sulfametossazolo, cloramfenicolo, trimotoprina, ciprofloxacina), lipidi regolatori (gemfibrozil, bezafibrato, propranololo, atenololo, metoprololo) e antipiretici; mentre i PCP includono fragranze di muschio sintetico (muschi nitropoliciclici), composti antimicrobici (triclosan), UV bloccanti (metilbenzilidene canfora), antiossidanti e conservanti (fenoli e derivati dell'acido p-idrossibenzoico (parabeni)) e repellenti per insetti (N, N-dietil-m-toluamide (DEET) (Pietrogrande et al., 2007), ormoni (estrone E1, estradiolo E2, etinlestradiolo EE2) (Li et al., 2013). I PCPs frequentemente rilevati nell'ambiente includono antibiotici, analgesici, steroidi, antidepressivi, antipiretici, stimolanti, antimicrobici, disinfettanti, fragranze, e cosmetici. Ciò si basa sul loro utilizzo e consumo quotidiano (Daughton et al., 1999). Yang et al. (2011) nella loro ricerca in un impianto di trattamento delle acque reflue nella contea di Gwinelett (stato della Georgia, USA) ha rilevato sulfametossazolo, primidone, caffeina e DEET nello scarico finale a concentrazioni di 10–100 ng L⁻¹.

Inoltre, Vlachogrammi e Athanasios (2013) hanno affermato che gli steroidi e i farmaci non soggetti a prescrizione sono quelli più frequentemente rilevati. Questi includono N,N-dietiltoluamide, caffeina, triclosan, coprostanolo, colesterolo, tri (2-cloroetil) fosfato e 4-nonilfenolo.

Nell'ultimo decennio è aumentato l'inquinamento ambientale dei sistemi acquatici da parte dei PCPs (Díaz-Cruz et al., 2009; Dussault et al., 2009). L'aumento della dispersione, dell'effetto e della probabilità di esposizione al pericolo da parte dei PCPs ha suggerito la richiesta di un metodo analitico affidabile per la quantificazione in diverse matrici. I PCPs sono stati rilevati prevalentemente a concentrazioni molto basse, sebbene alcuni siano relativamente frequenti a causa del loro costante utilizzo e immissione nell'ambiente acquatico. Di conseguenza, gli organismi acquatici possono essere soggetti al rischio di questi contaminanti a una concentrazione sub-letale nel tempo della loro fase di vita (Dussault et al., 2009). Secondo Archer et al. (Archer et al., 2017), l'esistenza dei PCPs nell'ambiente sono di crescente importanza a causa della loro onnipresenza e delle conseguenze riportate sulla fauna selvatica, sull'ecosistema e, potenzialmente, sugli esseri umani.

Notevoli concentrazioni sono state scoperte nell'acqua ambientale in un intervallo da ng L⁻¹ a centinaia di µg L⁻¹ (Daughton et al., 2011; Loraine et al., 2006; Benotti et al., 2009; Dougherty et al., 2010; Braush et al., 2011; Pompei et al., 2019) e ng L⁻¹ in acque reflue municipali (Perdigo et al., 2010) e tuttavia non è chiaro se questo costituisca un pericolo per l'uomo e la fauna selvatica. Inoltre, al momento non esiste alcuna regolamentazione in vigore per questa classe di contaminanti organici (Nieto et al., 2010).

I PCPs sono bioattivi, non si solubilizzano facilmente, né evaporano a temperature o pressioni ordinarie; così possono entrare facilmente nel suolo e nell'acqua attraverso le acque reflue, i biosolidi e l'irrigazione. Sono dannosi sia per gli esseri umani che per gli animali. Ci sono evidenze

che i PCPs siano correlati a numerosi danni ecologici come la maturità ritardata nei pesci e anche nella loro metamorfosi (Al-Farsi et al., 2017). Sebbene le concentrazioni dei singoli farmaci evidenziate in corpi idrici valutati a livello globale siano piccole e possono essere incapaci di arrecare danni alla salute dell'uomo, una loro costante presenza e una combinazione di tali sostanze può causare disturbi alla stabilità del corpo umano e intensificare il rischio dell'antibiotico resistenza, costituendo così una minaccia per il benessere degli organismi. Sono stati segnalati alcuni probabili effetti dei PCPs sugli organismi viventi, tra cui: aumento della femminilizzazione e mascolinizzazione delle popolazioni ittiche (Agunbiade et al., 2016), danni al sistema nervoso, cancro, interazioni con il sistema immunitario e disturbi riproduttivi (Albero et al., 2015). Sono stati arruolati come "Contaminanti emergenti" (Nieto et al., 2010) e anche come interferenti endocrini (EDC) perché sono in grado imitare o alterare i vari percorsi dei sistemi endocrini nei vertebrati (Schlumpf et al., 2001; Boberg et al., 2010; Veldhoen et al., 2014). Un certo numero di PCPs sono distruttori endocrini (Ebele et al., 2017). Diversi sono persistenti e quindi sono potenzialmente rischiosi quando vengono scaricati nell'ambiente. Non sono facilmente eliminabili dalle tipiche operazioni di trattamento dell'acqua, rappresentando quindi una minaccia per la vita acquatica (BU et al., 2013). C'è ancora una scarsa conoscenza su possibili effetti di bioaccumulo di PCPs nell'ambiente e sui loro effetti sull'ecosistema (Science et al., 2016; Richmond et al., 2017). Il bioaccumulo di PCPs è influenzato dal pH, presenza di tensioattivi e anche di solidi sospesi (Brooks et al., 2006; Brown et al., 2007; Hughes et al., 2013).

5.6 Bibliografía

- Agunbiade, F.O.; Moodley, B. Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environ. Toxicol. Chem.* 2016, 35, 36–46.
- Albero, B.; Sánchez-Brunete, C.; García-Valcárcel, A.I.; Pérez, R.A.; Tadeo, J.L. Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2015, 71, 110–118.
- Albero, B.; Pérez, R.A.; Sánchez-Brunete, C.; Tadeo, J.L. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *J. Hazard. Mater.* 2012, 239–240, 48–55.
- Al-Farsi, R.S.; Ahmed, M.; Al-Busaidi, A.; Choudri, B.S. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. *Emerg. Contam.* 2017, 3, 132–137.
- Andersson PL, Öberg K and Örn U, 2006. Chemical characterization of brominated flame retardants and identification of structurally representative compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1275-1282.
- Andersen, F. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products 1. *Int. J. Toxicol.* 2008, 27, 1–82.
- Archer, E.; Wolfaardt, G.M.; Van Wyk, J.H. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) as endocrine disrupting contaminants (EDCs) in South African surface waters. *Water Res.* 2017, 43, 684–706.
- Baker, D.R.; Kasprzyk-hordern, B. Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography—Mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 8036–8059.
- Bartelt-Hunt, S.L.; Snow, D.D.; Damon, T.; Shockley, J.; Hoagland, K. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater e_uent and surface waters in Nebraska. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 786–791.
- Bedoux, G.; Roig, B.; Thomas, O.; Dupont, V.; Bot, B. Le Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, 19, 1044–1065.
- Benotti, M.J.; Trenholm, R.A.; Vanderford, B.J.; Holady, J.C.; Stanford, B.D.; Snyder, S.A. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in US. Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 597–603.
- Benotti, M.J.; Brownawell, B.J. stributions of Pharmaceuticals in an Urban Estuary during both Dry-and Wet-Weather Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 5795–5802.
- Bergman Å, Rydén A, Law RL, de Boer J, Covaci A, Alae M, Birnbaum L, Petreas M, Rose M, Sakai S, Van den Eede N and van der Veen I, 2012. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International*, in press. Available from <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.003>.
- Bledzka, D.; Gromadziifiska, J.; Wasowics, W. Parabens. From environmental studies to human health. *Environ. Int.* 2014, 67, 27–42.
- Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Hass, U. Possible endocrine disrupting e_ects of parabens and their metabolites. *Reprod. Toxicol.* 2010, 30, 301–312.

- Boxall, A.B.A.; Rudd, M.A.; Brooks, B.W.; Caldwell, D.J.; Choi, K.; Hickmann, S.; Innes, E.; Ostapyk, K.; Staveley, J.P.; Verslycke, T.; et al. Review Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environ. Health Perspect.* 2012, 120, 1221–1229.
- Brausch, J.M.; Rand, G.M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 2011, 82, 1518–1532.
- Brooks, B.W.; Riley, T.M.; Taylor, R.D. Water quality of effluent-dominated ecosystems: Ecotoxicological hydrological, and management considerations. *Hydrobiologia* 2006, 556, 365–379.
- Brown, J.N.; Pax, N.; Lars, F.; Larsson, D.G.J. Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2007, 24, 267–274.
- Bu, Q.; Wang, B.; Huang, J.; Deng, S.; Yu, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic Environment in China: A review. *J. Hazard. Mater.* 2013, 262, 189–211.
- Caldwell, D.J. Sources of Pharmaceutical Residues in the Environment and Their Control; Hester, R.E., Harrison, R., Eds.; The Royal Society of Chemistry: London, UK, 2016; ISBN 9781782622345.
- Campone, L., Piccinelli, A.L., Ostman, C., Rastrelli, L., 2010. Determination of organophosphorous flame retardants in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gaschromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2), 799–806.
- Casas, M., Chevrier, C., Hond, E.D., et al., 2013. Exposure to brominated flame retardants, perfluorinated compounds, phthalates and phenols in European birth cohorts: ENRIECO evaluation, first human biomonitoring results, and recommendations. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 216 (3), 230–242.
- Chen, A., Yolton, K., Rauch, S.A., et al., 2014. Prenatal polybrominated diphenyl ether exposures and neurodevelopment in U.S. children through 5 years of age: the HOME study. *Environ. Health Perspect.* 122 (8), 856–862.
- Chen, Q.; Fan, L.; Zhang, W.; Cao, C. Talanta Separation and determination of abused drugs clenbuterol and salbutamol from complex extractants in swine feed by capillary zone electrophoresis with simple pretreatment. *Talanta* 2008, 76, 282–287.
- Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 2004, 38, 947–954.
- Colao A, Muscogiuri G, Piscitelli P. Environment and Health: Not Only Cancer. *Int J Environ Res Public Health.* 2016 Jul 19;13(7).
- Colborn, T.; Vom Saal, F.S.; Soto, A.M. Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans. *Environ. Health Perspect.* 1993, 101, 378–384. Available online: <https://www.jstor.org/stable/3431890>.
- Commissione Parlamentare d’Inchiesta SULLE ATTIVITÀ ILLECITE CONNESSE AL CICLO DEI RIFIUTI E SU ILLECITI AMBIENTALI AD ESSE CORRELATI. XVII Legislatura. “Relazione sull’inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) in alcune aree della Regione Veneto”. 8 febbraio 2017.
- Crain, D.A.; Eriksen, M.; Iguchi, T.; Jobling, S.; Laufer, H.; Leblanc, G.A.; Guillette, L.J. An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology. *Reprod. Toxicol.* 2007, 24, 225–239.
- Crisp, T.M.; Clegg, E.D.; Cooper, R.L.; Anderson, D.G.; Baetcke, K.P.; Ho_mann, J.L.; Morrow, M.S.; Rodier, D.J.; Schae_er, J.E.; Touart, L.W.; et al. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An E_ects Assessment and Analysis; Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1997.

Darbre, P.D.; Aljarrah, A.; Miller, W.R.; Coldham, N.G.; Sauer, M.J.; Pope, G.S. Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours. *J. Appl. Toxicol. Int. J.* 2004, 13, 5–13.

Daughton, C.G.; Ternes, T.A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ. Health Perspect.* 1999, 107, 907–938.

Daughton, C.G.; Brooks, B.W. Active pharmaceutical ingredients and aquatic organisms. In *Environmental Contaminants in Biota: Interpreting Tissue Concentrations*; Taylor and Francis: Philadelphia, PA, USA, 2011.

Debska, J.; Kot-wasik, A.; Namieśnik, J.; Kot-wasik, A.; Namie, J. Fate and Analysis of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2004, 34, 51–67.

Diamanti-Kandarakis E, Bourguignon JP, Giudice LC, Hauser R, Prins GS, Soto AM, Zoeller RT, Gore AC. Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. *Endocr Rev.* 2009; 30:293-342.

Díaz-Cruz, M.S.; García-Galán, M.J.; Guerra, P.; Jelic, A.; Postigo, C.; Eljarrat, E.; Farré, M.; De Alda, M.J.L.; Petrovic, M.; Barceló, D.; et al. Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2009, 28, 1263–1275.

DiGangi J, Blum A, Bergman Å, de Wit CA, Lucas D, Mortimer D, Schecter A, Scheringer M, Shaw SD and Webster TF, 2011. San Antonio Statement on Brominated and Chlorinated Flame Retardants. *Environmental Health Perspectives*, 118, 12, A516-518.

Ding, G., Yu, J., Cui, C., et al., 2015. Association between prenatal exposure to polybrominated diphenyl ethers and young children’s neurodevelopment in China. *Environ. Res.* 142, 104–111.

Ding, J., Deng, T., Xu, M., Wang, S., Yang, F., 2018. Residuals of organophosphate esters in foodstuffs and implication for human exposure. *Environ. Pollut.* 233, 986–991.

Doepker, C.; Lieberman, H.R.; Smith, A.P.; Peck, J.D.; El-sohemy, A.; Welsh, B.T. *Ca_caine: Friend or Foe?* *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 2016, 7, 117–137.

Dougherty, J.A.; Swarzenski, P.W.; Dinicola, R.S.; Reinhard, M. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.* 2010, 39, 1173–1180.

Drury, B.; Scott, J.; Rosi-marshall, E.J.; Kelly, J.J. Triclosan Exposure Increases Triclosan Resistance and Influences Taxonomic Composition of Benthic Bacterial Communities. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 8923–8930.

Dussault, E.B.; Balakrishnan, V.K.; Solomon, K.R.; Sibley, P.K. Matrix effects on mass spectrometric determinations of four pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, and biota. *Can. J. Chem.* 2009, 87, 662–672.

Ebele, A.J.; Abdallah, M.A.; Harrad, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 2017, 3, 1–16.

EPA (2013) Pathfinder Innovation Projects – Exploring the Matthew Effect. United States Environmental Protection Agency. www.epa.gov/innovation/pathfinder-innovation-projects-awardees-2013.

Escher, B.I.; Baumgartner, R.; Koller, M.; Treyer, K.; Lienert, J.; Mcardell, C.S. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Res.* 2010, 45, 75–92.

European Food Safety Authority, 2012. Emerging brominated flame retardants, novel brominated flame retardants, BFRs, occurrence, food, toxicology, human exposure, risk assessment. *EFSA Journal.* 2012;10(10):2908.

- Faigle, J.; Feldmann, K. *Pharmacokinetic Data of Carbamazepine and Its Major Metabolites in Man*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1975; pp. 159–165.
- Fair, P.A.; Lee, H.; Adams, J.; Darling, C.; Pacepavicius, G.; Alaei, M.; Bossart, G.D.; Henry, N.; Muir, D. Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 2248–2254.
- Feng, Y.; Gao, C.; Tong, X.; Chen, S.; Lei, Z.; Wang, J. Spatial Patterns of Land Surface Temperature and Their Influencing Factors: A Case Study in Suzhou, China. *Remote Sens.* 2019, 11, 182.
- Fredholm, B.B.; Bättig, K.; Holmén, J.; Nehlig, A.; Zvartau, E.E. Actions of Caffeine in the Brain with Special Reference to Factors That Contribute to Its Widespread Use. *Pharmacol. Rev.* 1999, 51, 83–133.
- Gao, Z.Q., Den, Y.H., Yuan, W.T., He, H., Yang, S.G., Sun, C., 2014. Determination of organophosphorus flame retardants in fish by pressurized liquid extraction using aqueous solutions and solid-phase microextraction coupled with gas chromatography- flame photometric detector. *J. Chromatogr. A* 1366, 31–37.
- Gaynor, M.; Mankin, A.S. Macrolide Antibiotics: Binding Site, Mechanism of Action, Resistance. *Curr. Top. Med. Chem.* 2003, 3, 949–960.
- Garrison, A.W.; Pope, J.D.; Allen, F.R. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*; Keith, C.H., Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, USA, 1976; pp. 517–556.
- Gascon, M., Morales, E., Sunyer, J., et al., 2013. Effects of persistent organic pollutants on the developing respiratory and immune systems: a systematic review. *Environ. Int.* 52, 51–65.
- González-Alzaga, B., Lacasana, M., Aguilar-Garduno, C., et al., 2014. A systematic review of neurodevelopmental effects of prenatal and postnatal organophosphate pesticide exposure. *Toxicol. Lett.* 230 (2), 104–121.
- Gore AC. Developmental programming and endocrine disruptor effects on reproductive neuroendocrine systems. *Front Neuroendocrinol.* 2008; 29:358-374.
- Guillette, L.J.; Elizabeth, J.; Guillette, A. Environmental Contaminants and Reproductive Abnormalities in Wildlife: Implications for Public Health. *Toxicol. Ind. Health* 1996, 12, 537–550.
- Guo, Y.; Wang, L.; Kannan, K. Phthalates and Parabens in Personal Care Products from China: Concentrations and Human Exposure. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2014, 66, 113–119.
- Harju M, Heimstad ES, Herzke D, Sandanger T, Posner S and Wania F, 2009. Current state of knowledge and monitoring requirements: Emerging "new" Brominated flame retardants in flame retarded products and the environment: Norwegian Pollution Control Authority, 1-114.
- He, C., Wang, X.Y., Tang, S.Y., Thai, P., Li, Z.R., Baduel, C., Mueller, J.F., 2018. Concentrations of organophosphate esters and their specific metabolites in food in Southeast Queensland, Australia: is dietary exposure an important pathway of organophosphate esters and their metabolites? *Environ. Sci. Technol.* 52, 12765–12773.
- Heindel, J.J., Balbus, J., Birnbaum, L., et al., 2015. Developmental origins of health and disease: integrating environmental influences. *Endocrinology* 156 (10), 3416–3421.
- Herbstman, J.B., Mall, J.K., 2014. Developmental exposure to polybrominated diphenyl ethers and neurodevelopment. *Curr. Environ. Health Rep.* 1 (2), 101–112

- Hernando, M.D.; Mezcua, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater e_vents, surface waters and sediments. *Talanta* 2006, 69, 334–342.
- Hollender J., Singer H., McArdeall C.S. (2008) Polar Organic Micropollutants In The Water Cycle. In: Hlavinek P., Bonacci O., Marsalek J., Mahrikova I. (eds) Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle. NATO Science for Peace and Security Series. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6795-2_11.
- Houtman, C.J.; Brouwer, A.; Lamoree, M.H. Identification of Estrogenic Compounds in Fish Bile Using Bioassay-Directed Fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 6415–6423.
- Hughes, S.R.; Kay, P.; Brown, L.E. Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 661–677.
- Jobling, S.; Burn, R.W.; Thorpe, K.; Williams, R.; Tyler, C. Statistical Modeling Suggests that Antiandrogens in E_vents from Wastewater Treatment Works Contribute to Widespread Sexual Disruption in Fish Living in English Rivers. *Environ. Health Perspect.* 2009, 117, 97–803.
- Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., Diamond, M.L., Archbold, J.A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J., Wilford, B., 2005. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5121–5130.
- Joss, A.; Siegrist, H.; Wick, A.; Schlüsener, M.; Ternes, T. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Water Res. Technol.* 2010, 57, 251–255.
- Kallen, B.; Olausson, P.O.; Danielsson, B. Is erythromycin therapy teratogenic in humans? *Reprod. Toxicol.* 2005, 20, 209–214.
- Kanazawa, A., Saito, I., Araki, A., Takeda, M., Ma, M., Saijo, Y., Kishi, R., 2010. Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air* 20 (1), 72–84.
- Kasprzyk-hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 2009, 43, 363–380.
- Kim, U.J., Kannan, K., 2018. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in surface waters, tap waters, and rainwater: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5625–5633.
- Kim, J.W., Isobe, T., Chang, K.H., Amano, A., Maneja, R.H., Zamora, P.B., Siringan, F.P., Tanabe, S., 2011a. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines. *Environ. Pollut.* 159 (12), 3653–3659.
- Kim, J.W., Ramaswamy, B.R., Chang, K.H., Isobe, T., Tanabe, S., 2011b. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218 (22), 3511–3520.
- Kim, U.J., Oh, J.K., Kannan, K., 2017. Occurrence, removal, and environmental emission of organophosphate flame retardants/plasticizers in a wastewater treatment plant in New York State. *Environ. Sci. Technol.* 51, 7872–7880.
- Kim, U.J., Wang, Y., Li, W.H., Kannan, K., 2019. Occurrence of and human exposure to organophosphate flame retardants/plasticizers in indoor air and dust from various microenvironments in the United States. *Environ. Int.* 125, 342–349.

Kitchen, L.W.; Lawrence, K.L.; Coleman, R.E. The role of the United States military in the development of vector control products, including insect repellents, insecticides, and bed nets. *J. Vector Ecol.* 2009, 34, 50–61.

Klaper, R.; Welch, L. *Emerging Contaminant Threats and the Great Lakes: Existing Science, Estimating Relative Risk and Determining Policies*; Alliance for the Great Lakes: Chicago, IL, USA, 2011.

Kotchen, M.; Kallaos, J.; Wheeler, K.; Wong, C.; Zahller, M. Pharmaceuticals in wastewater: Behavior, preferences, and willingness to pay for a disposal program. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 1476–1482.

Kümmerer, K. *Pharmaceuticals in the Environment—A Brief Summary*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008.

Kümmerer, K. Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere* 2009, 75, 417–434.

Kümmerer, K. *Pharmaceuticals in the Environment—Scope of the Book and Introduction*. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2004; pp. 3–11.

Lacey, C.; McMahon, G.; Bones, J.; Barron, L.; Morrissey, A.; Tobin, J.M. An LC—MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples. *Talanta* 2008, 75, 1089–1097.

Lam, M.W.; Mabury, S.A. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquat. Sci.* 2005, 67, 177–188.

Lawrence, E.; Ozekeke, O.; Isioma, T. Distribution and ecological risk assessment of pesticide residues in surface water, sediment and fish from Ogbesse River, Edo State, Nigeria. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 2015, 7, 20–30.

Lee, S., Jeong, W., Kannan, K., Moon, H., 2016. Occurrence and exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPFRs) through the consumption of drinking water in Korea. *Water Res.* 102, 182–188.

Lee, L.K.; He, J. Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Anaerobic Bacteria from Soils and Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010, 76, 794–802.

Lee, Y.; Jun, S.; Montell, C. Multiple gustatory receptors required for the calcium response in *Drosophila*. *Natl. Acad. Sci.* 2009, 106, 4495–4500.

Liao, C.; Chen, L.; Kannan, K. Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure. *Environ. Int.* 2013, 57, 68–74.

Liao, C.; Kannan, K. Science of the Total Environment Concentrations and composition profiles of parabens in currency bills and paper products including sanitary wipes. *Sci. Total Environ.* 2014, 475, 8–15.

Liney, K.E.; Hagger, J.A.; Tyler, C.R.; Depledge, M.H.; Galloway, T.S.; Jobling, S. Monograph Health Effects in Fish of Long-Term Exposure to effluents from Wastewater Treatment Works. *Environ. Health Perspect.* 2006, 114, 81–90.

Li J, Zhao L, Letcher RJ, Zhang Y, Jian K, Zhang J, Su G. A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. *Environ Int.* 2019 Jun; 127:35-51. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.009.

Li, W.; Shi, Y.; Gao, L.; Liu, J.; Cai, Y. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *J. Hazard. Mater.* 2015, 300, 29–38.

- Lyall, K., Schmidt, R.J., Hertz-Picciotto, I., 2014. Maternal lifestyle and environmental risk factors for autism spectrum disorders. *Int. J. Epidemiol.* 43 (2), 443–464.
- Liu, L.Y., Salamova, A., He, K., Hites, R.A., 2015. Analysis of polybrominated diphenyl ethers and emerging halogenated and organophosphate flame retardants in human hair and nails. *J. Chromatogr. A* 1406, 251–257.
- Liu, J.; Wong, M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environ. Int.* 2013, 59, 208–224.
- Liu, J.; Lu, G.; Ding, J.; Zhang, Z.; Wang, Y. Science of the Total Environment Tissue distribution, bioconcentration, metabolism, and effects of erythromycin in crucian carp (*Carassius auratus*). *Sci. Total Environ.* 2014, 490, 914–920.
- Loraine, G.A.; Pettigrove, M.E. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 687–695.
- Ltd, I. C., 2018. Worldwide flame retardants market to reach 2.8 million tonnes in 2018. *Additives for Polymers* 2015 (4), 11.
- Malarvannan, G., Belpaire, C., Geeraerts, C., Eulaers, I., Neels, H., Covaci, A., 2015. Organophosphorus flame retardants in the European eel in Flanders, Belgium: occurrence, fate and human health risk. *Environ. Res.* 140, 604–610.
- Marklund, A., Andersson, B., Haglund, P., 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere.* 53 (9), 1137–1146.
- Meeker, J.D., Stapleton, H.M., 2010. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters. *Environ. Health Persp.* 118 (3), 318–323.
- Merel, S.; Snyder, S.A. Critical assessment of the ubiquitous occurrence and fate of the insect repellent N, N-diethyl-m-toluamide in water. *Environ. Int.* 2016, 96, 98–117.
- Monneret C. What is an endocrine disruptor? *C R Biol.* 2017 Sep-Oct;340(9-10):403-405. doi: 10.1016/j.crv.2017.07.004. PMID: 29126512.
- Mott, C.M. Oral and injectable applications of erythromycin in salmonid fish culture. *Vet. Hum. Toxicol.* 1991, 33, 49–53.
- Muir, D.; Simmons, D.; Wang, X.; Peart, T.; Villella, M.; Miller, J.; Sherry, J. Bioaccumulation of pharmaceuticals and personal care product chemicals in fish exposed to wastewater effluent in an urban wetland. *Sci. Rep.* 2017, 7, 16999.
- Munoz-Quezada, M.T., Lucero, B.A., Barr, D.B., et al., 2013. Neurodevelopmental effects in children associated with exposure to organophosphate pesticides: a systematic review. *Neurotoxicology* 39, 158–168.
- Mutiyar, P.; Mittal, A. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) Residues in Water Environment of India: A Neglected but Sensitive Issue Pravin K Mutiyar and Atul K Mittal Department of Civil Engineering Indian Institute of Technology Delhi, Hauz Khas, New Delhi 1. 110016. In Proceedings of the 28th National Convention of Environmental and National Seminar on Hazardous Waste Management and Healthcare in India, March 2013; pp. 9–10.
- Muscogiuri G, Colao A. Pthalates: new cardiovascular health disruptors? *Arch Toxicol.* 2016 Jun 29. [Epub ahead of print].

- Nieto, A.; Peschka, M.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Knepper, T.P.; Marce, R.M. Phosphodiesterase type V inhibitors: Occurrence and fate in wastewater and sewage sludge. *Water Res.* 2010, 44, 1607–1615.
- Pang, L., Yang, H.Q., Yang, P.J., Zhang, H.Z., Zhao, J.H., 2017. Trace determination of organophosphate esters in white wine, red wine, and beer samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high-performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry. *Food Chem.* 229 445-451.
- Pantelaki, I., Voutsas, D., 2019. *Sci. Total Environ.* 649, 247–263.
- Panzica GC, Viglietti-Panzica C, Mura E, Quinn MJ, Lavoie E, Palanza P, Ottinger MA. Effects of xenoestrogens on the differentiation of behaviorally- relevant neural circuits. *Front Neuroendocrinol* 2007; 28: 179-200.
- Pennetier, C.; Chabi, J.; Martin, T.; Chandre, F.; Rogier, C.; Hougard, J. New protective battle-dress impregnated against mosquito vector bites. *Parasites Vectors* 2010, 3, 81.
- Parameters, S.Q.; Damage, S.D.N.A.; Meeker, J.D.; Yang, T.; Ye, X.; Calafat, A.M.; Hauser, R. Urinary Concentrations of Parabens and Serum Hormone Levels. *Environ. Health Perspect.* 2011, 119, 252–257.
- Perdigo, A.; Petre, A.; Rosal, R.; Rodri, A.; Agu, A.; Ferna, A.R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* 2010, 44, 578–588.
- Pietrogrande, M.C.; Basaglia, G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. *Trends Anal. Chem.* 2007, 26, 1086–1094.
- Pompei, C.M.E.; Campos, L.C.; da Silva, B.F.; Fogo, J.C.; Vieira, E.M. Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. *Chemosphere* 2019, 226, 210–219.
- Reemtsma, T., Quintana, J.B., Rodil, R., Garcia-Lopez, M., Rodriguez, I., 2008. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. *TrAC Trends Anal. Chem.* 27 (9), 727–737.
- Richardson, B.J.; Lam, P.K.S.; Martin, M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Mar. Pollut. Bull.* 2005, 50, 913–920.
- Richmond, E.K.; Grace, M.R.; Kelly, J.J.; Reisinger, A.J.; Rosi, E.J.; Walters, D.M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are ecological disrupting compounds (EcoDC). *Elem. Sci. Anth.* 2017, 5, 66.
- Rice, S.L.; Mitra, S. Microwave-assisted solvent extraction of solid matrices and subsequent detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) using gas chromatography—Mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2007, 589, 125–132.
- Roberts, P.H.; Thomas, K.V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 2006, 356, 143–153.
- Rosi-marshall, E.J.; Snow, D.; Bartelt-hunt, S.L.; Paspalof, A.; Tank, J.L. A review of ecological effects and environmental fate of illicit drugs in aquatic ecosystems. *J. Hazard. Mater.* 2015, 282, 18–25.
- Roth, N., Wilks, M.F., 2014. Neurodevelopmental and neurobehavioural effects of polybrominated and perfluorinated chemicals: a systematic review of the epidemiological literature using a quality assessment scheme. *Toxicol. Lett.* 230 (2), 271–281.
- Saillenfait, A.M., Ndiaye, D., Sabaté, J.P., 2015. Pyrethroids: exposure and health effects—an update. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 218 (3), 281–292.
- Santos, J.L.; Aparicio, I.; Alonso, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city. (Spain). *Environ. Int.* 2007, 33, 596–601.

Schafhauser, B.H.; Kristofco, L.A.; De Oliveira, C.M.R.; Brooks, B.W. Global review and analysis of erythromycin in the environment: Occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. *Environ. Pollut.* 2018, 238, 440–451.

Schriks, M.; Heringa, M.B.; Van Der Kooi, M.M.E.; De Voogt, P.; Wezel, A.P. Van Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* 2010, 44, 461–476.

Schlumpf, M.; Cotton, B.; Conscience, M.; Hailer, V.; Steinmann, B.; Lichtensteiger, W. In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens. *Environ. Health Perspect.* 2001, 109, 239–244.

Schoenig, G.P.; Osimitz, T.G.; Gabriel, K.L.; Hartnagel, R.; Gill, M.W.; Goldenthal, E.I. Evaluation of the Chronic Toxicity and Oncogenicity of N, N-Diethyl-m-Toluamide (DEET). *Toxicol. Sci. O. J. Soc. Toxicol.* 1999, 47, 99–109.

Science, E.; Walters, D.M.; States, U.; Survey, G.; Jardine, T.; Kidd, K.A. Trophic Magnification of Organic Chemicals: A Global Synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 4650–4658.

Shraim, A.; Diab, A.; Alsuhaime, A.; Niazy, E.; Metwally, M.; Amad, M.; Sioud, S.; Dawoud, A. Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. *Arab. J. Chem.* 2017, 10, S719–S729.

Singer, A.; Jose, D.; Grabic, R.; Khan, A.; Lindberg, R.; Fedorova, G.; Fick, J.; Bowes, M.; Olsen, B.; Soderstrom, H. Intra-and Inter-Pandemic Variations of Antiviral, Antibiotics and Decongestants in Wastewater Treatment Plants and Receiving Rivers. *PLoS ONE* 2014, 9, e108621.

Snyder, S.A. Ozone: Science and Engineering Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. *Ozone Sci. Eng.* 2008, 30, 65–69.

Soliman, M.A.; Pedersen, J.A.; Park, H.; Castaneda-Jimenez, A.; Stenstrom, M.K.; Su, I.H.M. Human Pharmaceuticals, Antioxidants, and Plasticizers in Wastewater Treatment Plant and Water Reclamation Plant effluents. *Water Environ. Res.* 2007, 79, 156–167.

Soni, M.G. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem. Toxicol.* 2005, 43, 985–1015.

Spongberg, A.L.; Witter, J.D. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Sci. Total Environ.* 2008, 397, 148–157.

Strauch, G.; Möder, M.; Wennrich, R.; Mohrlök, E.U.; Osenbrück, K.; Gläser, H.; Schiedek, T.; Schladitz, T.; Müller, C.; Schirmer, K.; et al. Urban Impact on Soils and Groundwater (Guest Editors—Ulf Mohrlök and Thomas Schiedek) Indicators for Assessing Anthropogenic Impact on Urban Surface and Groundwater. *J. Soil Sci.* 2008, 8, 23–33.

Sumpter, J.P.; Williams, R.J.; Scholze, M. Modeling Effects of Mixtures of Endocrine Disrupting Chemicals at the River Catchment Scale. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 478–5489.

Sundkvist, A.M., Olofsson, U., Haglund, P., 2010. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk. *J. Environ. Monit.* 12 (4), 943–951.

Tang-Péronard, J.L., Andersen, H.R., Jensen, T.K., et al., 2011. Endocrine-disrupting chemicals and obesity development in humans: a review. *Obes. Rev.* 12 (8), 622–636.

Ternes, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998, 32, 3245–3260.

- Tixier, C.; Singer, H.; Muller, S. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1061–1068.
- Tran, N.H.; Hu, J.; Ong, S.L. Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution. *Talanta* 2013, 113, 82–92.
- Van der Veen, I., de Boer, J., 2012. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88 (10), 1119–1153.
- Veldhoen, N.; Skirrow, R.C.; Brown, L.L.Y.; Van Aggelen, G.; Helbing, C.C. Effects of Acute Exposure to the Non-steroidal Anti-inflammatory 2 Drug Ibuprofen on the Developing North American Bullfrog (*Rana 3 catesbeiana*) Tadpole 1. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 10439–10447.
- Verlicchi, P.; Al Aukidy, M.; Zambello, E. Science of the Total Environment Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment. A review. *Sci. Total Environ.* 2012, 429, 123–155.
- Vieno, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L. Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8220–8226.
- Vlachogianni, T.; Valavanidis, A. Pharmaceuticals and Personal Care Products as Contaminants in the Aquatic Environment. A category of organic wastewater pollutants with special characteristics. *Pharmakeftiki* 2013, 25, 16–23.
- Vos JG, Becher G, Van den Berg M, de Boer J and Leonards PEG, 2003. Brominated flame retardants and endocrine disruption. *Pure and Applied Chemistry*, 75, 2039-2046.
- Wang, Y., Sun, H.W., Zhu, H.K., Yao, Y.M., Chen, H., Ren, C., Wu, F.C., Kannan, K., 2018. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China. *Sci. Total Environ.* 625, 1056–1064.
- Wei, G.L., Li, D.Q., Zhuo, M.N., Liao, Y.S., Xie, Z.Y., Guo, T.L., Li, J.J., Zhang, S.Y., Liang, Z.Q., 2015. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environ. Pollut.* 196, 29–46.
- WHO/IPCS (World Health Organization/International Programme on Chemical Safety), 1997. Environmental Health Criteria No. 192. Flame Retardants: A General Introduction. Geneva, Switzerland. Available from <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>
- Wolf, L.; Zwiener, C.; Zemmann, M. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. *Sci. Total Environ.* 2012, 430, 8–19.
- Wright, G.A.; Baker, D.D.; Palmer, M.J.; Stabler, D.; Mustard, J.A.; Power, E.F. Europe PMC Funders Group Caffeine in floral nectar enhances a pollinator's memory of reward. *Science* 2015, 339, 1202–1204.
- Xie, H.; Hao, H.; Xu, N.; Liang, X.; Gao, D.; Xu, Y.; Gao, Y.; Tao, H.; Wong, M. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2019, 659, 230–239.
- Xu, F.C., Garcia-Bermejo, A., Malarvannan, G., Gomara, B., Neels, H., Covaci, A., 2015. Multi-contaminant analysis of organophosphate and halogenated flame retardants in food matrices using ultrasonication and vacuum assisted extraction, multi-stage cleanup and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1401, 33–41.

Xu, F.C., Tay, J.H., Covaci, A., Padilla-Sanchez, J.A., Papadopoulou, E., Haug, L.S., Neels, H., Sellstrom, U., de Wit, C.A., 2017. Assessment of dietary exposure to organohalogen contaminants, legacy and emerging flame retardants in a Norwegian cohort. *Environ. Int.* 102, 236–243.

Yadav, I.C., Devi, N.L., Li, J., Zhang, G., Covaci, A., 2018. Concentration and spatial distribution of organophosphate esters in the soil-sediment profile of Kathmandu Valley. Nepal: implication of risk assessment. *Sci. Total Environ.* 613-614, 502–512.

Yang, X.; Flowers, R.C.; Weinberg, H.S.; Singer, P.C. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Res.* 2011, 45, 5218–5228.

Zhang, Y., 2014. Global market analysis of flame retardant (in Chinese). *Fine and Specialty Chem.* 22 (8), 20–24.

Zhang, X.L., Zou, W., Mu, L., Chen, Y.M., Ren, C.X., Hu, X.G., Zhou, Q.X., 2016. Rice ingestion is a major pathway for human exposure to organophosphate flame retardants (OPFRs) in China. *J. Hazard Mater.* 318 686-693.

Zhao, J.; Ying, G.; Liu, Y.; Chen, F.; Yang, J.; Wang, L. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *J. Hazard. Mater.* 2010, 179, 215–222.

Zhou, J.L.; Zhang, Z.L.; Banks, E.; Grover, D.; Jiang, J.Q. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 655–661.

Zlatnik MG. Endocrine-Disrupting Chemicals and Reproductive Health. *J Midwifery Womens Health.* 2016 Jul;61(4):442-55. doi: 10.1111/jmwh.12500. Epub 2016 Jul 8. PMID: 27391253; PMCID: PMC6701840.

6. La caratterizzazione dei Sedimenti

6.1 I sedimenti: definizioni

Il sedimento è il materiale solido depositato sulla superficie della litosfera ad opera di numerosi agenti atmosferici (come acqua, ghiaccio e vento) che agiscono nell'atmosfera, nell'idrosfera e nella biosfera (APAT, 2005).

Nel sedimento si possono individuare due porzioni:

- lo strato superficiale è la "porzione attiva" in cui avvengono i processi geochimici e biologici; è maggiormente utilizzato nel corso di analisi ambientali perché meglio rappresenta l'ecosistema dell'area oggetto di studio.
- lo strato più profondo invece è la porzione "indisturbata".

Dal punto di vista chimico-fisico, i sedimenti sono costituiti per circa la metà del volume totale da acqua, mentre il restante 50% è rappresentato da materia vivente e non vivente, organica (di origine naturale) ed inorganica, e sostanze inquinanti, che possono essere: sostanza organica di origine antropica, nutrienti, microinquinanti organici e inorganici (ISPRA, 2011).

Le loro caratteristiche dipendono non solo da fattori naturali, come per esempio la litologia delle rocce, il clima, la presenza di copertura vegetale, ma anche e soprattutto da fattori antropici, tra i quali la presenza di sorgenti inquinanti.

La granulometria ed il carbonio organico dei sedimenti determinano la capacità di assorbimento degli inquinanti. In particolare, la porzione granulometrica fine è la parte più attiva del sedimento: infatti al suo interno avviene il maggior grado di adsorbimento dei contaminanti.

Proprio per quest'ultima ragione, il sedimento viene utilizzato per valutare la presenza, l'abbondanza e la distribuzione di costituenti chimici nei corpi idrici superficiali. Molte sostanze inquinanti, come per esempio gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH), presentano una forte affinità con questa matrice ambientale rispetto alla fase acquosa.

La contaminazione dei sedimenti può essere dovuta a diverse cause, tra le quali: immissione di reflui civili ed industriali, dilavamento o erosione di suoli contaminati da attività industriali ed agricole, sversamenti accidentali di prodotti chimici e petroliferi, apporti di inquinanti da falde contaminate, apporti da attività portuali o connesse alla navigazione (ISPRA, 2011).

Nel corso degli anni si è osservato come le concentrazioni dei contaminanti in acqua variano su scala oraria mentre, nel sedimento fluviale, persistono più a lungo. Questa stabilità temporale però dipende fortemente dall'idrologia del fiume, in particolare dai movimenti e dalla quantità di acqua trasportata dal corpo idrico. Nei periodi di piena gli inquinanti vengono risospesi, trasportati dal flusso dell'acqua e depositati nell'alveo del fiume sia per cause naturali come le correnti, il moto ondoso o le alluvioni, sia per cause antropiche quali la navigazione o la pesca: la loro

diffusione rappresenta una seria minaccia, sia per la salute umana che per gli ecosistemi, perché alterando la qualità del corpo idrico, contaminano i vari livelli trofici della catena alimentare.

Se si vuole studiare l'impatto ambientale dovuto a scarichi industriali non controllati e sversati nel corpo d'acqua, il campionamento, per essere rappresentativo dell'area di studio, viene fatto preferibilmente dopo un periodo di magra: gli inquinanti quindi, non essendo soggetti a consistenti fenomeni di trasporto, si depositeranno in prossimità della fonte di dispersione.

6.2 Studi pregressi sui sedimenti del fiume Adige

Nonostante il fiume Adige non sia stato argomento di molti studi relativi alla contaminazione chimica, è possibile comunque trovare in letteratura articoli riguardanti analisi chimiche effettuate nei sedimenti fluviali.

In un precedente lavoro, risultano siano state condotte due campagne di campionamento sull'area che interessa la provincia di Verona del corso del fiume Adige (Pavoni et al., 1986): il primo campionamento ha avuto luogo il 5 giugno 1982, mentre il secondo il 22 febbraio 1983 (figura 6.1). Lo scopo era quello di valutare gli effetti delle piene, durante il periodo primaverile ed estivo, sulla contaminazione del fiume.

In Tabella 6.1 vengono riportati i dati riguardanti la frazione granulometrica passante al vaglio dei 63 μm ($d < 63 \mu\text{m}$) e valori in concentrazione di Carbonio Organico (C.O.), su cinque campioni di sedimento prelevati lungo il corso del fiume Adige in provincia di Verona.

- La stazione 1 si trova a Ceraino
- La stazione 2 si trova a Villa Buri
- La stazione 3 si trova a valle del tratto dell'affluente Fibbio
- La stazione 4 si trova alla fine del corso d'acqua ed affluente Alpone
- La stazione 5 si trova a Villa Bartolomea.

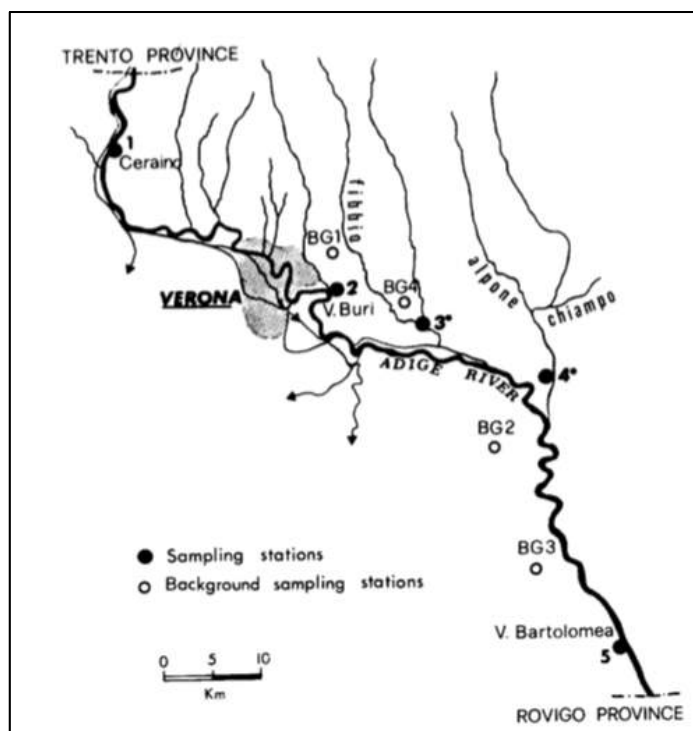


Figura 6.1 Stazioni di campionamento dei campioni nel corso del fiume Adige (Pavoni et al., 1986).

Tabella 6.1 Percentuale di frazione fine ($d < 63 \mu\text{m}$) e di Carbonio Organico (C.O.) sui due campionamenti effettuati: 5 giugno 1982 e 22 febbraio 1983 (Pavoni et al., 1986).

	Ceraino		Villa Buri		Fabbio		Alpone		Villa Bartolomea	
	1° camp.	2° camp.	1° camp.	2° camp.	1° camp.	2° camp.	1° camp.	2° camp.	1° camp.	2° camp.
$d < 63 \mu\text{m}$	1.5	4.3	1.4	2.5	76.0	52.0	4.7	6.1	0.1	0.7
C.O.	0.9	0.9	0.7	1.2	7.0	6.3	1.6	0.8	0.9	2.0

In altri lavori (Rügner *et al.*, 2018), sono state effettuate analisi chimiche su campioni di sedimento nella città di Trento: in particolare sono state determinate le concentrazioni di diversi analiti, tra cui la somma di 15 Idrocarburi policiclici aromatici- PAH (Tabella 6.2).

Tabella 6.2 Concentrazioni totali risultanti dalla somma di 15 PAH ($\Sigma 15 PAH$) espressi in $mgKg^{-1}$ (Rügner et al., 2018).

	sedimento in sospensione	sedimento campionato nell'alveo del fiume
$\Sigma 15 PAH$	0.2	0.1

6.3 Scopo dello studio dei sedimenti

In questo lavoro è stato studiato, sostanzialmente, il tratto pianiziale dell'asta del fiume Adige; in particolare sono stati prelevati sette campioni di sedimento a partire dalla città di Rovereto, in provincia di Trento, sino a Cavanella d'Adige, località del comune di Chioggia in provincia di Venezia.

Allo scopo di valutare la qualità dei sedimenti, ci si è focalizzati sull'analisi dei possibili impatti a livello chimico sull'ecosistema interessato dal bacino dell'Adige, ed in particolare, sulla parte centrale e terminale del corso del fiume, a completamento e confronto anche delle informazioni presenti negli studi pregressi (Rügner *et al.*, 2018) (Pavoni *et al.*, 1986).

Sono state determinate le concentrazioni di vari analiti per stimare i possibili livelli di inquinamento derivanti da scarichi industriali e/o domestici tramite la determinazione di alcune classi di contaminanti organici, quali gli idrocarburi totali, gli idrocarburi policiclici aromatici, i ritardanti di fiamma, i prodotti per la cura personale. Per quanto riguarda gli idrocarburi totali sono stati valutati i livelli di concentrazione degli idrocarburi compresi nell'intervallo cromatografico definito da n-C₁₀ e da n-C₄₀, e successivamente dei normal alcani nella stessa frazione idrocarburica.

L'analisi quantitativa degli idrocarburi totali, come sopra affermato, prevede la determinazione di tutti gli idrocarburi con temperature di ebollizione comprese tra 175 °C e 525 °C. Tale frazione idrocarburica comprende gli n-alcani da C₁₀ a C₄₀, gli isoalcani, i cicloalcani, gli alchilbenzeni, gli alchilnaftaleni e i composti policiclici aromatici. Il metodo utilizzato allo scopo è quello previsto dalla norma UNI EN ISO 16703:2011, che nella fase di purificazione con florasil prevede vengano eliminati tutti i composti insaturi. Come riportato da altri autori (Dahl *et al.*, 2019), sono sostanzialmente due i problemi legati a questo metodo. Il primo è riscontrabile nel fatto che il *florasil* (sostanza utilizzata nella fase di purificazione) ha una capacità massima di assorbimento di sostanze polari (massimo 1%), oltre la quale queste non vengono trattenuate, può comportare dei falsi positivi o delle concentrazioni notevolmente sovrastimate. L'altro problema è legato invece alla difficoltà di discriminare gli idrocarburi presenti nei sedimenti di origine biogenica da quelli di natura petrolifera.

Si pensi, per esempio, alla classe degli *n*-alcani che si forma normalmente in natura, per esempio alla cera delle foglie delle piante o nelle microalghe: questi composti non rappresentano certo una minaccia per l'ambiente!

Gli idrocarburi di origine petrolifera rappresentano, invece, una delle più diffuse fonti di inquinamento di origine antropica.

È doveroso precisare che le problematiche analitiche evidenziate non rendono sempre possibile stabilire correttamente il livello di compromissione di certe matrici ambientali, quali i sedimenti fluviali, specialmente se a valle di una campagna di caratterizzazione analitica si deve effettuare un confronto con eventuali limiti previsti da normative cogenti.

Per poter superare le difficoltà analitiche testé descritte nella discriminazione degli idrocarburi in base alla loro origine, sono stati calcolati alcuni tra i numerosi indici presenti in letteratura, basati sulla determinazione degli alcani lineari, compresi sempre nell'intervallo C₁₀–C₄₀, (*Carbon Preference Index* = *CPI*; *Low-Molecular-Weight/High-Molecular-Weight* = *LMW/HMW*) (Commendatore et al., 2012).

A completamento della conoscenza di questa problematica, infine, sono stati determinati gli idrocarburi policiclici aromatici (PHA), in quanto questi composti, in genere, accompagnano la contaminazione da oli minerali.

Sempre allo scopo di approfondire le conoscenze di eventuali compromissioni delle matrici abiotiche, si è provveduto a quantificare sia la frazione granulometrica passante al vaglio dei 63 µm (*d*<63 µm), sia la concentrazione di Carbonio Organico nei sedimenti.

6.3.1 Gli idrocarburi

Gli idrocarburi rappresentano una vasta classe di composti organici contenenti solamente atomi di carbonio e idrogeno.

In base alle proprietà fisiche (in certe condizioni di temperatura e pressione), gli idrocarburi si suddividono in solidi, liquidi o gassosi, mentre dal punto di vista chimico possono essere classificati come riportato in Figura 6.2 in:

- Idrocarburi alifatici: vengono classificati in base al tipo di legame, ossia alla presenza o meno di legami multipli e alla geometria della catena che può essere lineare, ramificata o ciclica.
- Idrocarburi aromatici dotati quindi di "aromaticità", una proprietà chimica che li rende più stabili rispetto agli altri composti. Per questo in base al numero di anelli benzenici nella struttura, gli idrocarburi aromatici si suddividono in monociclici o policiclici.

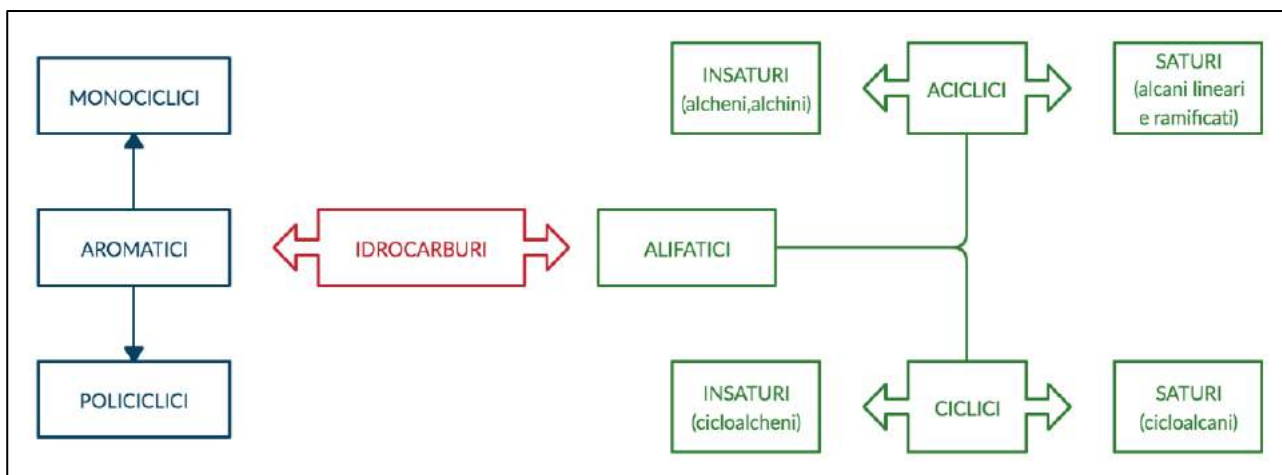


Figura 6.2 Suddivisione in classi degli idrocarburi.

La frazione di idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ comprende una grande varietà di sostanze quali isoalcani, cicloalcani, alchilbenzeni, alchilnaftaleni e idrocarburi policiclici aromatici, aventi proprietà chimico-fisiche diverse. Data la numerosità di composti presenti, una prima suddivisione può essere effettuata sulla base del numero di atomi di carbonio presenti nella struttura (C_n). Possono essere di origine petrolifera o biogenica (animale o vegetale) e presentano pesi molecolari differenti che ne determinano le caratteristiche chimico-fisiche. Anche se non direttamente applicabili, per il presente lavoro sono stati presi come riferimento i limiti previsti dal decreto ministeriale n. 46 del 1° marzo 2019 “Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d’emergenza, operativa e permanente, alle aree destinate alla produzione agricola e all’allevamento-Attuazione articolo 241, Dlgs 152/2006”. Tale decreto riporta i livelli di Concentrazione soglia di Contaminazione (Csc) per le aree agricole. Relativamente agli idrocarburi, i limiti previsti sono indicati in Tabella 6.3.

Tabella 6.3 Concentrazione soglia di contaminazione (Csc) per i suoli delle aree agricole (s.s.=sostanza secca) (D.M. n° 46/2019).

Analita	Csc (mg kg ⁻¹ su s.s.)
Idrocarburi C₁₀-C₄₀	50

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici rappresentano una vasta classe di composti organici costituiti da due a più anelli aromatici condensati; il naftalene (C₁₀H₈) rappresenta il più semplice composto PAH. Generalmente vengono suddivisi in classi in base al peso molecolare e al numero di anelli aromatici, che ne determinano inoltre le proprietà chimico-fisiche della molecola:

- PAH “leggeri”: 2 o 3 anelli aromatici.
- PAH “pesanti”: da 4 a 6 anelli aromatici.

La solubilità e la pressione di vapore sono inversamente proporzionali al loro peso molecolare. I PAH si formano a partire da idrocarburi saturi (alcani lineari, ramificati o ciclici) per mancanza o carenza di ossigeno, tramite due meccanismi: pirolisi e piro-sintesi. In particolare, quest'ultimo porta alla formazione di PAH a catena corta; infatti ad elevate temperature, superiori a 500°C, la rottura dei legami C-C e C-H determina la formazione di radicali liberi che, essendo instabili, reagiscono velocemente ricombinandosi e condensandosi tra loro per formare strutture aromatiche stabili anche ad elevate temperature. Gli idrocarburi policiclici aromatici ad elevato peso molecolare si formano poi per l'aggiunta nella struttura di altri radicali liberi. Mentre il processo di sintesi chiamato pirolisi interessa gli alcani più pesanti presenti nei combustibili e nella materia vegetale, la piro-sintesi è una delle conseguenze della combustione del carbone o dell'usura degli pneumatici.

La presenza degli idrocarburi policiclici aromatici nell'ambiente dipende quindi dai processi di pirolisi e di piro-sintesi di combustibili fossili o legno, ma anche dallo sversamento di prodotti petroliferi. Durante i processi di sintesi i PAH si trovano nelle matrici ambientali sempre in miscele complesse e non come composti singoli.

Riassumendo, si possono distinguere tre principali fonti di PAH:

- Petrogenica: PAH derivati dal petrolio, solitamente da sversamenti (Laflamme *et al.*, 1978);
- Diagenica: PAH derivati da processi di formazione del sedimento (Venkatesan *et al.*, 1988);
- Pirogenica: PAH formati da processi di combustione di vari materiali quali petrolio, legno e carbone (Dickhut *et al.*, 2000).

È inoltre possibile ritrovarli nell'asfalto e nel petrolio grezzo; alcuni di essi vengono utilizzati nella produzione di pitture, plastiche e pesticidi (Ravindra K *et al.*, 2008). La loro dispersione nell'ambiente è nota da tempo e molto studiata.

La struttura PAH è planare, essendo costituita da un insieme di anelli benzenici condensati, differenziandosi poi in lineare o ramificata: questa ramificazione porta alla formazione di una "sella" chiamata regione recesso (detta "*bay region*"), che conferisce a questi idrocarburi un alto grado di reattività biochimica. Le molecole dei PAH, infatti, non sono di per sé agenti cancerogeni, ma lo diventano a causa di diverse reazioni metaboliche a cui sono soggetti una volta assorbiti dagli organismi, in quanto, in certe condizioni, vengono trasformati in composti estremamente tossici, chiamati epossidi, che reagiscono assai facilmente con il DNA, generando mutazioni genetiche nelle cellule, con il rischio di provocare tumori: questo processo è conseguenza della loro configurazione planare (IARC, 2010a).

Uno schema generale della formazione dei PAH e della loro crescita nelle ceneri di combustione è stato discusso da Richter e Howard (Richter e Howard, 2000). I PAH hanno ricevuto molta attenzione dalla metà del secolo scorso fino ad oggi. Sono inquinanti persistenti, tossici, genotossici e cancerogeni (Wilcke, 2000), con numerosi studi che dimostrano che rappresentano un potenziale rischio per la salute umana (Armstrong, 2004). La loro idrofobicità dipende dal

numero di anelli aromatici e tendono ad accumularsi nei sedimenti e nei tessuti di diversi organismi.

I PAH sono stati ritrovati in molti ecosistemi acquatici in diverse aree del mondo (Keshavarzifard et al., 2017). Sono generati principalmente durante processi di combustione incompleti (combustione di materiali organici (ad esempio carbone, petrolio, benzina e legno)), da fonti commerciali e industriali tra cui catrame di carbone e impianti di produzione di gas, impianti di trattamento del creosoto / legno e traffico di autoveicoli. Inoltre, alcuni PAH possono provenire da fonti naturali come combustione all'aperto, perdite naturali o infiltrazioni di giacimenti di petrolio o carbone, incendi boschivi e attività vulcaniche. Le fonti naturali di PAH non contribuiscono in modo significativo alle emissioni complessive di PAH (Ogunfowokan et al., 2003).

Wolska et al. (Wolska et al., 2012) ha fornito una classificazione delle fonti di emissione di PAH antropogeniche, dei processi e dei composti solitamente formati. Ad esempio, la combustione di combustibili fossili e dei loro prodotti genera idrocarburi a 4 anelli e più aromatici, mentre la combustione di combustibili industriali e domestici genera idrocarburi aromatici a 2 e 3 anelli.

Poiché i PAH sono considerati ubiquitari nell'ambiente (Wilson et al., 1993), vengono comunemente rilevati nell'aria, nel suolo e nell'acqua. Le fonti di PAH nei sedimenti possono generalmente essere classificate in tre gruppi principali: pirogenica, petrogenica e biogenica.

I PAH pirogenici sono il risultato di incendi naturali e di attività antropiche (incenerimento dei rifiuti, combustione di combustibili fossili) che danno luogo a miscele complesse di PAH ad alto peso molecolare, come pirene, benzo [a] pirene, dibenzo (a, h) antracene, dibenzo [a, l] pirene, benzo [ghi] perilene, benzantracene. Questi PAH sono correlati ad elevata mutagenicità e cancerogenicità. I PAH petrogenici sono presenti a causa di attività antropogeniche come il trasporto di petrolio e le fuoriuscite di petrolio, e anche in quanto derivati dagli idrocarburi del petrolio. La maggior parte dei PAH nella classe petrogenica sono piccoli con 2-4 anelli (Manzetti et al., 2013).

I PAH biogenetici, come il pirelene, sono prodotti di precursori biogenici (Dudhagara et al., 2016).

I PAH entrano nel sistema acqua/sedimenti attraverso diversi meccanismi tra cui la combustione di combustibili fossili (origine pirogenica), la lenta maturazione della materia organica (origine petrogenica) e la degradazione dei precursori biogenici (origine biogenica). Quando entrano nel sistema acquatico, i PAH sono distribuiti tra la forma disciolta, nei colloidali, nelle particelle sospese e nei sedimenti e il biota (King et al., 2004).

La loro distribuzione tra queste diverse fasi varierà a seconda della fonte e delle loro proprietà fisico-chimiche tra cui solubilità, tensione di vapore e lipofilia.

In generale, all'aumentare del numero di anelli aromatici, aumenta la idrofobicità e lipofilia. I PAH con elevato numero di anelli aromatici sono considerati meno biodisponibili / bioaccessibili nell'ambiente (Wick et al., 2011). I PAH a due e tre anelli (a basso peso molecolare) vengono

rimossi più velocemente da processi fisico-chimico e biologico causa della loro maggiore solubilità e della capacità di diversi microrganismi di utilizzarli come fonte di carbonio.

Per quanto riguarda la potenziale esposizione e gli effetti nocivi per la salute degli esseri umani, 16 PAH sono stati identificati come inquinanti prioritari (Abdel-Shafy et al., 2016). Gli anelli aromatici possono avere dei sostituenti con gruppi alchilici (ad esempio, 2-metilnaftalene); questi composti vengono indicati come alchil-PAH. Il grado di alchilazione di questi composti si riferisce al numero di gruppi metilici che sostituiscono gli atomi di idrogeno nella struttura costituita dagli anelli condensati e può alterare il percorso metabolico seguito dagli alchil-PAH rispetto ai composti progenitori e, di conseguenza, può avere ulteriori implicazioni come aumento della tossicità e cancerogenicità, comportando effetti coerenti con quelli dei composti diossina-simili (Knopper et al., 2015).

6.4 Materiali e metodi

6.4.1 Campionamento

I campionamenti dei sedimenti sono stati eseguiti a febbraio 2019, con benna di *Van Veen* in acciaio inox (Figura 6.3), nel mezzo del letto del fiume ed interessando lo spessore che va da 0 a 30 cm.



Figura 6.3 Benna di *Van Veen* utilizzata per il campionamento dei sedimenti.

Per ogni stazione si sono prelevati tre incrementi, ciascuno di circa 1 kg di peso di sedimento, per poi riunirli e mescolarli in modo da ottenere un campione rappresentativo dell'area in esame. La Figura 6.4 mostra i campioni di sedimento dopo campionamento, prima di iniziare la fase di omogeneizzazione.



Figura 6.4 Campioni di sedimento relativi alle sette stazioni, dopo omogeneizzazione.

Sono stati scelti sette punti di campionamento lungo la parte dell'asta dell'Adige oggetto di studio (Figura 6.5), sulla base dei seguenti criteri: 1) avere delle zone di confronto a monte del tratto pianiziale (S1 e S2); 2) considerare la zona subito dopo la città di Verona (S3); 3) equidistanza dei punti tale da garantire una uniformità spaziale nella caratterizzazione sino alla foce; 4) accessibilità.

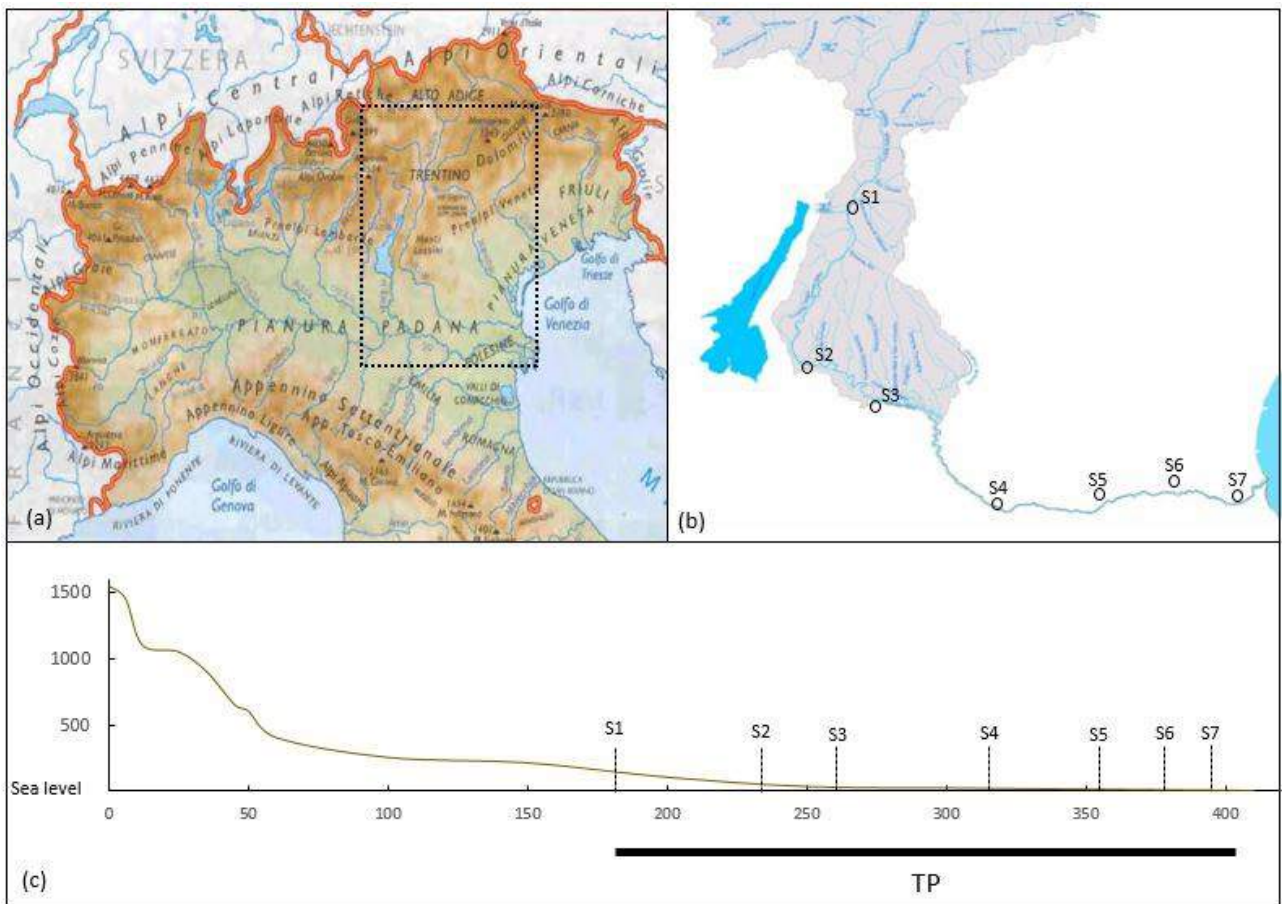


Figura 6.5: a) Immagine del corso del fiume Adige nel suo contesto fisico. b) Immagine con i punti di prelievo dei campioni lungo l'asta del fiume. c) Schema delle altimetrie delle stazioni di prelievo dei campioni. Stazioni di campionamento dei sedimenti lungo l'asta del Fiume Adige: Rovereto (1), Pescantina (2), Zevio (3), Badia Polesine (4), San Martino di V. (5), Cavarzere (6), Cavanello D'Adige (7). TP: tratto pianiziale oggetto di ricerca.

Tabella 6.4 Coordinate geografiche dei punti di campionamento.

Località	Rovereto	Pescantina	Zevio	Badia Polesine	San Martino di Venezia	Cavarzere	Cavanella d'Adige
Indicazione	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Latitudine	45°86'65" N	45°47'91" N	45°22'51" N	45°06'13" N	45°08'11" N	48°08'26" N	45°06'35" N
Longitudine	10°99'63" E	10°86'39" E	11°08'07" E	11°29'20" E	11°53'02" E	12°04'12" E	12°15'08" E

In Tabella 6.4 sono riportate le coordinate geografiche delle stazioni di campionamento.

Il primo sedimento fluviale è stato campionato a Rovereto, nella provincia autonoma di Trento da cui dista circa 140 km: in questo tratto il fiume Adige percorre la valle Vallagarina, caratterizzata da territori montuosi.

I due successivi punti di campionamento, Pescantina e Zevio, sono siti nella provincia di Verona e distano tra loro pochi chilometri; nel passaggio da un comune all'altro, il fiume attraversa il capoluogo di provincia. Tramite il confronto dei risultati delle analisi chimiche è possibile avere una stima del possibile impatto ambientale sul fiume Adige dovuto agli scarichi industriali e/o domestici della città di Verona. Il comune di Pescantina si trova nella fascia collinare della Valpolicella, Zevio invece si estende lungo la pianura veneta.

Badia Polesine fa parte della provincia di Rovigo; questa città ha avuto un ampio sviluppo industriale nel corso degli anni, e oggi sono presenti numerose aziende che interessano vari settori dell'economia e dell'attività produttiva. Il fiume Adige attraversa a nord il comune di Badia Polesine e rappresenta la linea di confine tra la provincia di Padova e di Rovigo.

Anche San Martino di Venezia fa parte della stessa provincia, e si trova in posizione nord-est rispetto al capoluogo. In questa stazione, le acque del fiume Adige ricevono gli scarichi del capoluogo di provincia: anche in questo caso è possibile effettuare un confronto dei dati per analizzare la possibile variazione della qualità delle acque del fiume Adige.

In questo tratto in particolare, sono diverse le prese di acqua da inviare agli impianti di potabilizzazione, che servono numerosi comuni.

Infine, gli ultimi due campioni di sedimento sono stati prelevati nella provincia di Venezia. In particolare, un campione è stato raccolto a Cavarzere, il cui territorio si estende totalmente in una zona pianeggiante. L'ultimo, invece, è stato campionato in una frazione del comune di Chioggia, a Cavanella d'Adige, che è anche uno degli ultimi paesi che il fiume attraversa prima di sfociare nel mare Adriatico.

Ogni campione è stato posto in vasi di vetro precedentemente sottoposti a trattamento in stufa per 12 ore a 250 °C, quindi lavati, in sequenza, con esano e acetone. Ogni campione è stato opportunamente etichettato ed identificato, trasportato in laboratorio refrigerato a 4 °C.

6.4.2 Metodologie analitiche

I campioni fino alla loro analisi sono stati conservati a -20 °C. La frazione granulometrica passante al vaglio dei 63 µm dei sedimenti è stata determinata facendo riferimento alla metodica prevista nel DM n° 185 del 13/09/99. Per la determinazione degli altri parametri, si è proceduto con l'essiccazione all'aria (il contenuto di acqua è risultato essere inferiore allo 0.05%). Quindi, sono stati macinati sino ad avere una granulometria <200 µm con un mulino a sfere, costituito da materiale che non dà cessione di sostanze interferenti con le successive determinazioni.

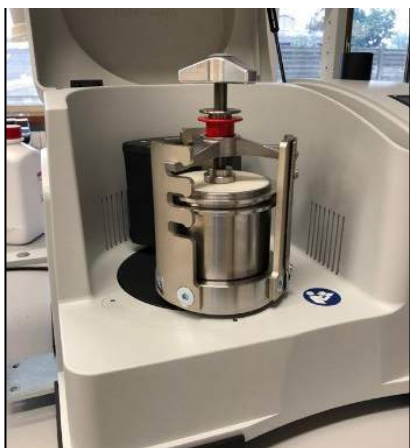


Figura 5.6: immagine del mulino a sfere utilizzato nella preparazione del campione per ridurre la granulometria del sedimento.

6.4.2.1 Determinazione del Carbonio Organico

Il carbonio organico nei sedimenti è stato determinato secondo il metodo stabilito dalla norma UNI EN 15936:2012, parte B., mediante analizzatore elementare (Vario MACRO Cube della *Elementar Analysensysteme GmbH*). Tale analizzatore funziona essenzialmente sulla base del metodo Dumas (1831), che prevede la completa ed istantanea ossidazione del campione per “flash combustion”, con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi. I gas di combustione vengono inviati, in corrente di elio, su strato di opportuno catalizzatore, per completare il processo di ossidazione, quindi, su strato di rame, per allontanare l'eccesso di ossigeno e per ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare (N₂). Successivamente, la miscela gassosa viene separata in gascromatografia e i gas CO₂, N₂, H₂O e SO₂ vengono rilevati da un detector a conducibilità termica. Il calcio carbonato, viene rimosso prima dell'analisi per trattamento a 40 °C con HCl.

6.4.2.2 Determinazione degli idrocarburi C₁₀-C₄₀.

Gli idrocarburi totali sono stati quantificati in accordo al metodo ISO 16703:2004. Brevemente, 10.00 g di campione sono stati estratti in ultrasuoni per 1 h con 20 mL di n-esano, 40 mL di acetone, contenente n-C₁₀ e n-C₄₀, utilizzati come standard per stabilire la finestra dei tempi di ritenzione dei tempi di ritenzione, utili nella successiva fase di determinazione gascromatografica. L'estratto è stato lavato tre volte con 100 mL di acqua ultrapura in un imbuto separatore, trattati con Na₂SO₄ e 10 mL di questi sono stati poi purificati in una colonnina di vetro conriempita con 2 g Na₂SO₄ seguiti da 2 g di Florisil (Sigma Aldrich). La quantificazione è stata effettuata in gascromatografia con un detector a ionizzazione di fiamma (GC-FID; Thermo Scientific Trace 1300). Il GC è equipaggiato con una colonna di 15 m *Select Mineral Oil* (0.32 mm I.D., 0.10 µm; Agilent Technologies). I campioni sono stati quantificati utilizzando uno standard costituito da una miscela di diesel/olio motore (RGO-730-1; Ultra Scientific, North Kingstown, RI, USA).

6.4.2.3 Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH)

I PAH provengono da fonti naturali e antropiche, comprese le combustioni incomplete (Moon et al., 2006), gli incenerimenti industriali (Christensen e Bzdusek, 2005; Ghosh et al., 2015), dai trasporti o dagli scarichi incontrollati (Nácher-Mestre et al., 2010), dalla combustione di legna e carbone (Lin e Zhu, 2004), e dalle emissioni delle fonderie. La vita acquatica è sensibile ai PAH, la cui tossicità aumenta generalmente con il loro peso molecolare.

I PAH possono essere metabolizzati dalla fauna acquatica in forme cancerogene attive e potenti (Bonner et al., 2005; Hardin et al., 1992).

Il metodo utilizzato permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici previsti dalla normativa ambientale italiana sui siti contaminati, ovvero i limiti di cui alla colonna A, per le aree uso verde pubblico stabiliti dal D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Parte IV Titolo V, allegato IV. Si basa, in parte, su lavori già pubblicati (Fromberg et al., 2007; Alegbeleye et al., 2017; Qi et al., 2019). Oltre ai congeneri previsti dalla normativa citata o dall'Agnezia per la protezione Ambientale Americana (EPA), la ricerca è stata estesa ad altri idrocarburi policiclici aromatici contenenti un diverso numero di sostituenti metilici (tabella 6.5).

Materiali utilizzati

I solventi utilizzati acetone, cicloesano, etil acetato ed esano, grado pesticidi, sono della Honeywell Fluka™. Gli standard di Idrocarburi policiclici aromatici (PAH) (Tabella 5.5) sono della ditta Agilent. La miscela di standard deuterati in concentrazione di 100 µg L⁻¹ è fornita da Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Tewksbury, MA).

Metodo

I campioni sono stati liofilizzati ed omogeneizzati con moratio di agata. Ad una aliquota di circa 10.0 g, sono stati aggiunti gli standard interni. E' stata quindi estratta in Soxhlet con diclorometano per 16 h. L'estratto è stato purificato con una colonna in gel di silice (2.5 g, disattivata con 10% di acqua) e sodio solfato anidro, eluita con 15 mL di n-esano, seguito da 20 mL di diclorometano/acetone (1:1).

L'analisi strumentale dei PAHs è stata condotta con un GC-MS/MS (Agilent Technologies, 7890B-7000D) equipaggiato con una colonna selettiva per i PAH (30 m, 0.25 mm, 0.15 µm). Le condizioni sono: He, 2 mL min⁻¹; Inj. 300°C; Oven 70°C per 0.7 min, 85°C min⁻¹ fino a 180°C, 3 °C min⁻¹ fino a 230°C fino a 7 min, 28°C min⁻¹ fino a 280°C fino a 10 min, 14°C min⁻¹ fino a 350 °C per 3 min; aux 300°C; sorgente 275°C, quadrupoli 150°C.

Tabella 6.5: denominazione e acronimo degli idrocarburi policiclici aromatici ricercati nei sedimenti

Denominazione	Acronimo	Denominazione	Acronimo
Naftalene	NAP	Retene	RET
2M-Naftalene	2M-NAP	Fluorantene	FLA
1M-Naftalene	1M-NAP	2-Metilfluorantene	2-MFLA
2,6DM-Naftalene	2,6DM-NAP	Pirene	PYR
1,3DM-Naftalene	1,3DM-NAP	1-Metilpirene	1-MPYR
1,6DM-Naftalene	1,6DM-NAP	Benzo[a]fluorene	B(a)F
1,4DM-Naftalene	1,4DM-NAP	Benzo[b]fluorene	B(b)F
1,5DM-Naftalene	1,5DM-NAP	Benzo[a]antracene	B(a)A
1,2DM-Naftalene	1,2DM-NAP	1-Metilbenzo[a]antracene	1-MB(a)A
2,3,5TM-Naftalene	2,3,5TMN	Crisene	CHR
Acenaftilene	ACY	4,6-Metilcrisene	4,6-MCHR
Acenaftene	ACE	Benzo[b]fluorantene	B(b)F
Dibenzothiophene	DBT	Perilene	PER
Fluorene	FLU	Benzo[k]fluorantene	B(k)F
1-Metilfluorene	1-MFL	Benzo[e]pyrene	B(e)P
Fenantrene	PHE	Benzo[a]pyrene	B(a)P

Antracene	ANT	Dibenzo[a,h]antracene	D(ah)A
2-Metilfenantrene	2-MPHE	Indeno[1,2,3-c,d]pirene	I(cd)P
4,5-Metilfenantrene	4,5-MPHE	Benzo[g,h,i]perilene	B(ghi)P
1-Metilantracene	1-MANT	Coronene	COR
1-Metilfenantrene	1-MPHE	Tetraidroretene	THR

6.4.2.4 Determinazione degli n-alcani

Sono stati utilizzati solventi (diclorometano, n-esano, acetone) grado pesticidi (Romil Ltd., Cambridge, Great Britain; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

Gli n-alcani sono stati analizzati estraendo circa 8.00 g di campione secco, utilizzando un ASE 350 (Dionex Thermo Fisher Scientific) a 100 °C e 1500 psi, con esano: diclorometano = 1:1 (v/v) in presenza di Na₂SO₄ e terra di diatomee. L'estratto è stato concentrato sotto un leggero flusso di azoto e purificato con tubi monouso di silice neutra (Supelco DSC-Si 12 mL, 2 g), preventivamente condizionati con 40 mL di diclorometano. I campioni sono stati eluiti con 15 mL di esano: diclorometano = 1:1 (v/v). Le analisi strumentali sono state eseguite mediante un HRGC-LRMS (7890°-5775C, Agilent Technology) con una colonna di 60 m, HP-5-MS (0.25 mm I.D., 0.25 µm; Agilent Technology) in modalità SIM. Le condizioni operative sono state impostate come segue: iniettore e transfer line a 300 °C; flusso di elio a 1.2 mL min⁻¹; splitless per 1 min; forno a 50 °C per 5 min, poi 18 °C min⁻¹ fino a 315 °C for 16 min. Per la quantificazione è stato utilizzato lo lone m/z 85.1, mentre per la conferma sono stati utilizzati gli ioni 57.1, 99.1 e 113.1.

Come standard interno è stato aggiunto il tetracosano-d₅₀ (C₂₄D₅₀) (Santa Cruz Biotechnology, Inc., Dallas US) prima dell'estrazione. I risultati ottenuti gascromatograficamente delle concentrazioni degli n-alcani, nel range C₁₁-C₃₉ (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Germany), sono stati corretti utilizzando i fattori di risposta strumentale. Durante le sessioni analitiche sono stati eseguiti dei bianchi procedurali.

6.4.2.5 Determinazione dei prodotti per la cura personale

Il metodo utilizzato, basato su precedenti pubblicazioni (Vecchiato et al., 2018; Peck et al., 2006; Chase et al., 2012), prevede l'estrazione con solvente e la successiva purificazione con gel di silice. La soluzione così ottenuta viene analizzata in GC-MS.

Reagenti e materiali

Tutti i solventi utilizzati sono di grado analitico. La vetreria di laboratorio è stata trattata in stufa a 250 °C per 12 h e poi risciacquata con acetone e n-esano. Il gel di silice (80–100mesh) ed il sodio solfato anidro sono stati lavati con diclorometano (DCM), utilizzando un sistema Soxhlet automatizzato (Buchi srl) per 24 h e poi trattati a 450 °C in forno per 12 h. Il gel di silice è stato disattivato con acqua deionizzata purificata precedentemente con DCM, in rapporto 1:10 (w:w).

I prodotti per la cura personale ricercati fanno parte di due famiglie:

- 1) alla prima appartengono le fragranze (MF: *Musk fragrances*) (Tabella 6.6)
- 2) alla seconda appartengono le sostanze che fungono da filtri per i raggi UV (UVF: *UV-filters*) (Tabella 6.7).

Tabella 6.6: elenco delle fragranze e loro abbreviazioni

Abbreviation	Name
ADBI	celestolide
HHCB	galaxolide
AHTN	tonalide
MM	musk moskene
MX	musk xylene
MK	musk ketone
MT	ethylene brassylate

Tabella 6.7: elenco delle sostanze UV filters e loro abbreviazioni

Abbreviation	Name
EHS	2-ethylhexyl salicylate
BP-3	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone
4-MBC	4-methylbenzylidene camphor
IMC	isoamyl 4-methoxycinnamate
EHMC	2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate

Tutti gli standard dei PCPs, compresi gli standard surrogati (d3-AHTN, d15-EHMC) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich.

Preparazione ed estrazione del campione

Il campione raccolto viene liofilizzato a -20 °C e frantumato in polvere utilizzando un pestello ed un mortaio in agata. Circa 10.0 g di campione vengono estratti con DCM per 16 h ad un flusso di 5 mL

min⁻¹ utilizzando un estrattore Soxhlet automatico. Prima dell'estrazione, vengono aggiunti 10 µL di standard surrogato (d3-AHTN, d15-EHMC) a 500 pg µL⁻¹ per monitorare il recupero e 1.0 g di rame granulare attivato per rimuovere lo zolfo elementare. L'estratto viene evaporato ad un volume di 1 mL e poi purificato su una colonna di gel di silice (2.5 g, disattivati con 10% acqua) tappata con 3 g di sodio solfato anidro. L'estratto viene purificato eluendo con 15 mL di esano seguiti da 20 mL di DCM/acetone (1:1, v/v). La soluzione finale viene concentrata a 100 µL mediante Rotavapor e flusso di azoto.

Quantificazione

Per la determinazione dei PCPs si è utilizzato un GC-MS Agilent 5977B, equipaggiato con una colonna capillare Agilent tipo 5MS (30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 µm film thickness) in fused silica. Le condizioni cromatografiche sono le seguenti: temperatura iniziale di 80 °C per 13 min, poi programmata a 40 °C min⁻¹ fino a 230 °C per 31.7 min. Il volume di iniezione è di 2 µL. Il potenziale di ionizzazione della massa è di 70 eV; le temperature della sorgente ionica e della transfer line sono, rispettivamente, di 175 e 280 °C. L'identificazione degli analiti target viene effettuata confrontando i tempi di ritenzione e i dati spettrali con quelli dei composti nativi (Tabella 6.8). Per l'identificazione è stato utilizzato la modalità a scansione (50-400 m/z), mentre per la quantificazione è stata utilizzata la modalità SIR (single ion recording).

Tabella 6.8: parametri di quantificazione in GC-MS per la determinazione dei PCPs. LOQ= limite di quantificazione; Mean Blank= media di n° 3 bianchi del metodo ±deviazione standard. Recovery= recupero % di n° 3 prove ± deviazione standard eseguite su un campione di terreno fortificato a 300 µg kg⁻¹ per ciascun analita target.

	PCPs	quantifier	qualifier 2	qualifier 3	LOQ (µg kg ⁻¹)	Mean blank±DS (µg kg ⁻¹)	Recovery ± DS (%)		
Musk fragrances	ADBI	229	244	43	0.2	0.050	0.010	92	2
	HHCB	243	213	244	1.0	0.040	0.008	97	4
	AHTN	243	43	258	1.5	0.030	0.006	102	6
	MM	263	278	264	0.3	0.010	0.002	108	5
	MX	282	43	57	0.3	0.020	0.004	89	7
	MK	43	279	128	0.3	0.050	0.010	94	6
	MT	55	41	98	1.0	0.080	0.016	105	5
UV-filters	EHS	120	138	121	0.7	0.050	0.010	106	4
	BP-3	151	227	228	1.0	0.080	0.016	96	6
	4-MBC	171	211	254	0.5	0.040	0.008	87	5
	IMC	248	178	161	1.0	0.060	0.012	91	7
	EHMC	161	178	290	0.6	0.050	0.010	104	8

6.4.2.6 Determinazione del Coprostanolo/colesterolo

I campioni di sedimenti sono stati preparati per l'analisi utilizzando una procedura ottimizzata e convalidata da altri autori (Matic et al., 2014). In breve, 2,00 g del campione di sedimento sono stati estratti usando 5 mL di metanolo in bagno ad ultrasuoni per 10 min. Il campione è stato quindi centrifugato (10 min, a 4000 rpm) ed il surnatante è stato separato. L'estrazione in ultrasuoni è stata ripetuta altre due volte. L'estratto così ottenuto (15 mL) è stato ridotto di volume con evaporatore ad 1 mL e trasferito su una cartuccia di purificazione di gel di silice contenente solfato di sodio anidro. Prima della purificazione, la cartuccia è stata condizionata con 5 mL di metanolo. Gli analiti sono stati eluiti utilizzando metanolo (10 mL). L'eluato è stato evaporato sotto leggero flusso di azoto e riportato con metanolo al volume di 0,5 mL. L'estratto ottenuto è stato filtrato attraverso un filtro da 0,45 µm di polivinilidene difluoruro (PVDF), acquistato da Roth (Karlsruhe, Germania) e analizzato mediante LC-MS-MS. La quantificazione è stata eseguita utilizzando il metodo dell'aggiunta standard. Ai campioni di sedimento sono state aggiunte soluzioni di calibrazione in modo tale da avere le seguenti concentrazioni: 50, 250, 1000 e 2000 ng g⁻¹.

L'analisi LC-MS-MS è stata eseguita utilizzando un sistema a triplo quadrupolo Agilent 6470B. La separazione cromatografica degli analiti è stata effettuata utilizzando la colonna a fase inversa Zorbax Eclipse® XDB-C18, 75 mm 4,6 mm d.i. e granulometria 3,5 µm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Per la determinazione degli steroidi (coprostanolo e colesterolo) sono stati utilizzati dei metodi strumentali già sviluppati da altri autori (Matic et al., 2014). Sono stati utilizzati standard analitici di elevata purezza (> 99%) acquistati dalla Sigma Aldrich (Missouri, USA). Per i parametri di funzionamento della massa, comprese le reazioni di frammentazione degli analiti al fine della loro qualificazione e quantificazione si è fatto riferimento a quanto proposto da altri autori (Matic et al., 2016). La fase mobile utilizzata è costituita da metanolo e acqua deionizzata.

6.4.2.7 Determinazione di Pristano e fitano

I biomarkers, quali il pristano ed il fitano, sono stati determinati mediante il metodo descritto da Harvey (1994). In breve, il campione di sedimento liofilizzato (15-20 g) viene estratto con una miscela diclorometano-metanolo (2:1) in Soxhlet per 24 h. L'estratto viene poi concentrato con evaporatore rotante ed il residuo viene trattato con una idrolisi alcalina. La frazione neutra viene estratta utilizzando n-esano e purificata in colonnina con gel di silice, mediante eluizione con 50 mL di n-esano ed evaporata a 1 mL, per poi essere iniettata in un gascromatografo equipaggiato con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) e una colonna DB-5 column (30 m, 0.25 mm i.d, 0.25 µm spessore del film).

6.4.2.8 Determinazione dei ritardanti di fiamma

Il metodo prevede la determinazione di due classi di ritardanti di fiamma:

- 1) organofosforati (OPFRs)
- 2) bromurati di nuova generazione (NBFRs)

mediante estrazione con solvente, purificazione e successiva determinazione in GC massa.

Reagenti e materiali

Le soluzioni individuali di PBEB, HBB, BTBPE, DBDPE, TCPP, TDCPP, TPP, TBEP, TBP, TCP, TCEP, d21-TPrP e d15-TPP sono state acquistate da AccuStandard (New Haven, CT, USA). Gli standard interni surrogati marcati ^{13}C -BDE-47, ^{13}C -BTBPE, invece, sono stati acquistati dalla Wellington Laboratories (Guelf, ONT, Canada) e ^{13}C -BDE-209 dalla Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). La purezza di tutti gli standard è maggiore del 95%. Il nome chimico, le abbreviazioni e i numeri di CAS sono riportati in tabella 6.9.

Tabella 6.9: descrizione FRs

nome	abbreviazione	CAS
Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	TCPP	13674-84-5
Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	13674-87-8
Triphenyl phosphate	TPP	115-86-6
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8
tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBEP	78-51-3
Tributyl phosphate	TBP	126-73-8
Tricresyl phosphate	TCP	78-32-0
2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene	PBEB	85-22-3
Hexabromobenzene	HBB	87-82-1
1,2-Bis(pentabromophenyl) ethane	DBDPE	84852-53-9
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	BTBPE	37853-59-1

I solventi grado HPLC che comprendono il Diclorometano, il n-Esano, l'Acetone e l'Acetato di etile, metanolo, il sodio solfato anidro (60 mesh), il gel di silice neutro (100-200 mesh) e l'allumina (100-200 mesh) sono stati forniti dalla Merck KGaA (Frankfurter Strabe, Darmstadt, Germania).

Preparazione dei campioni, estrazione e purificazione

Per la determinazione degli FRs, i campioni sono stati liofilizzati e omogeneizzati mediante frantumazione con mortaio e pestello.

Per gli OPFRs, la procedura di estrazione e purificazione degli analiti è basata sui metodi di Wan et al. (2017), Wang et al. (2017) e Wang et al. (2019) con alcune modifiche (Choi et al., 2020; Hou et al., 2019); mentre per gli NBFrs sul metodo proposto da McGrath et al. (2018) e Sun et al. (2019) con alcune modifiche. Relativamente agli OPFRs, ad un campione omogeneizzato di terreno di 5 g è stato aggiunto sodio solfato anidro, quindi addizionato con 20 ng dei surrogate d21-TPrP e d15-TPP. Dopo di che i campioni sono stati miscelati con *vortex* e lasciati ad equilibrare per 24 h sotto cappa aspirante a temperatura ambiente. I campioni sono stati estratti con 5 mL di miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v) e poi sono stati posti in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. Sono stati poi centrifugati per 10 min a 10000 rpm e trasferiti in tubi di vetro da 20 mL. L'estrazione è stata ripetuta 2 volte con 5 mL di miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v). Tutto il surnatante organico delle tre estrazioni è stato riunito e fatto evaporare sotto flusso di azoto a 1-2 mL. Tutti gli estratti concentrati sono stati purificati su una colonnina in silice/allumina di 12 mm i.d., impaccata con sodio solfato anidro (2 cm), gel di silice (6 cm, 3% disattivato), allumina neutra (4 cm, 3% disattivata) e sodio solfato anidro (2 cm), dal basso verso l'alto. La colonna è stata risciacquata con 20 mL di esano, poi eluita con 10 mL di una miscela di esano:diclorometano (1:1 v/v) e infine con 15 mL di acetato di etile. Gli eluati sono stati evaporati a 40 °C in evaporatore rotante sottovuoto e quindi ripresi con esano. Gli estratti finali contenenti gli OPFRs sono stati concentrati a 100 µL sotto flusso di azoto. Un µL di estratto è stato iniettato in GC/MS. Per quanto concerne gli NBFrs, ad un campione omogeneizzato di 5 g del terreno è stato aggiunto sodio solfato anidro, quindi addizionato con 5 ng di ¹³C-BDE-47, ¹³C-BDE-99 e ¹³C-BDE-153, 20 ng di ¹³C-BTBPE, 50 ng di d21-TPrP e d15-TPP e 100 ng di ¹³C-BDE-209. Si è proceduto alla estrazione con diclorometano in un apparato Soxhlet automatizzato per 48 h. L'estratto è stato concentrato a circa 2 mL usando un evaporatore rotante, quindi purificato utilizzando una colonna cromatografica contenente (dal basso verso l'alto) 1.0 g di sodio solfato anidro, 5.0 g di allumina, 3.5 g di gel di silice e 1.0 g di sodio solfato anidro, quindi eluito con 90 mL di una miscela diclorometano e n-esano 3:7 (v/v). Prima dell'analisi gascromatografica (GC-MS/MS), è stato effettuato il cambio di solvente dell'eluato a n-esano, utilizzando un rotavapor e riducendo a 50 µL sotto leggero flusso di azoto.

Analisi strumentale e quantificazione

L'analisi dei composti target degli NBFr è stata effettuata con un gascromatografo Agilent 7890B, accoppiato ad uno spettrometro di massa triplo quadrupolo 7000D (GC-MS/MS) che opera con sorgente ad impatto elettronico (EI). Per questi analiti è stata utilizzata una colonna Agilent DB-5MS (15m×180 µm I.D., spessore del film 0.18 µm), con iniezione pulsata splitless di 2 µL con un *liner ultra-inert* tipo *dimpled* dell'Agilent. La temperatura iniziale dell'iniettore era di 100 °C per 0.2 min prima dell'aumento a 900 °C/min fino a 300 °C. La temperatura del forno partiva da 80 °C per 1 min, poi saliva ad una velocità di 37.5 °C/min fino a 230 °C e poi 30 °C/min fino a 325 °C. La temperatura della *transfer line* era di 325 °C, la sorgente ionica a 280 °C e ciascuno quadrupolo a 150°C. È stato utilizzato elio come gas carrier (purezza > 99.999%) ad una velocità di flusso di 1.8 mL/min per 8.25 min prima di salire a 100 mL/min fino a 4 mL/min. Gli analiti sono stati

determinate in base al tempo di ritenzione e a due transizioni ioniche. Si è ritenuta positiva l'identificazione di un composto se il suo tempo di ritenzione non differisce più del 5% di quello degli standard analitici, se il rapporto segnale rumore (S/N) di entrambe le transizioni supera 3:1 e l'abbondanza relativa tra le transizioni è all'interno del $\pm 20\%$ degli standard. La quantificazione è stata eseguita mediante diluizione isotopica utilizzando la transizione ionica più abbondante. I parametri di acquisizione delle masse spettrali e gli standard surrogati utilizzati per quantificare ciascun analita sono elencati, rispettivamente, in tabella 6.10 e 6.11.

Tabella 6.10. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS/MS per gli NBRs.

Compound	RT (min)	Quantitation Transition			Confirmation Transition				
		T1 (m/z)		Dwell (ms)	CE (eV)	T2 (m/z)	Dwell (ms)	CE (eV)	
PBEB	5.93	499.7	→ 484.6	10	20	499.7	→ 420.5	10	20
HBB	6.26	552.0	→ 391.8	15	25	549.5	→ 389.7	10	25
¹³ C-BDE-47 (SS)	6.39	497.7	→ 338.0	12	25	495.7	→ 336.1	12	45
BTBPE	8.34	356.5	→ 118.0	16	40	356.5	→ 90.0	16	60
¹³ C-BTBPE (SS)	8.34	362.5	→ 124.0	10	30	362.5	→ 96.0	10	60
¹³ C-BDE-209 (SS)	11.54	811.8	→ 651.4	61	55	651.4	→ 543.6	57	55
DBDPE	12.75	484.5	→ 324.5	113	25	484.5	→ 403.5	136	55

RT= retention time. SS= internal surrogate standards. CE= collision energy.

Table 6.11. Parametri di quantificazione per i ritardanti fiamma. Sono riportati i limiti di rilevabilità e di quantificazione per terreni e soluzioni.

Compound	Quantitation SS	CC R ²	MQL (ng g ⁻¹)	MDL (ng g ⁻¹)	MQL (ng L ⁻¹)	MDL (ng L ⁻¹)
PBEB	¹³ C-BDE-47	0.99965	1.0	0.2	16.4	9.8
HBB	¹³ C-BDE-47	0.99924	0.3	0.2	15.8	10.5
BTBPE	¹³ C-BTBPE	0.99987	1.5	0.5	19.6	11.7
DBDPE	¹³ C-BDE-209	0.99654	85	42	29.7	15.8
TCP	d21-TPrP	0.99915	0.4	0.1	5.2	2.3
TDCPP	d21-TPrP	0.99945	0.4	0.1	5.5	2.8
TBEP	d21-TPrP	0.99985	0.4	0.2	7.8	3.5
TBP	d21-TPrP	0.99935	0.4	0.2	9.7	4.1
TCP	d21-TPrP	0.99953	0.5	0.2	10.1	6.2
TPP	d15-TPP	0.99985	0.6	0.2	12.5	7.5
TCEP	d15-TPP	0.99991	0.4	0.1	3.4	1.8

SS= internal surrogate standard. CC= calibration curve. MQL= method quantitation limit.

MDL= method detection limit.

La determinazione degli OPFRs è stata eseguita utilizzando un gascromatografo Agilent 7890A accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent 5975C (Agilent, USA). La colonna

utilizzata è una DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) (Agilent, USA). Per la quantificazione, il sistema MS ha operato con ionizzazione EI (70 eV) (Tabella 6.12). Il gas carrier è elio (1.0 mL min⁻¹). Il programma di temperatura utilizzato è il seguente: 40 °C per 4.0 min, portati a 190 °C con 15 °C min⁻¹, seguito da un aumento di temperatura di 10 °C min⁻¹ fino a 310 °C, mantenuti per 8 min. E' stato utilizzato un volume di iniezione pari a 1.0 µL, con una temperatura dell'iniettore di 300 °C funzionante in modalità splitless. La temperatura della sorgente del MSD e del quadrupolo erano, rispettivamente, pari a 230 e 150 °C.

Tabella 6.12. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS per gli OPFRs.

Compound	Ions (Target/Qualifier)
TCP	277/ 201
TDCPP	317/ 319
TPP	326/ 325
TCEP	249/ 251
TBEP	199/ 227
TBP	155/ 211
TCP	368/ 367

Assicurazione e controllo qualità (QA/QC)

Tutti gli steps analitici sono stati condotti in modo tale da minimizzare le contaminazioni e le degradazioni degli analiti. Ogni attrezzatura è stata risciacquata con acetone e la vetreria trattata in stufa per 16 h a 550 °C prima dell'uso. I campioni e gli estratti prima dell'analisi GC-MS sono stati conservati al buio a -20 °C. Sono stati analizzati, con la stessa procedura, un bianco del metodo ed un campione di controllo (*laboratory control sample* = LCS). Gli LCS sono stati preparati aggiungendo a 2.0 g di materiale assorbente Hydromatrix 50 ng di ciascun analita *target*. L'accuratezza e la precisione delle analisi delle ripetizioni di LCS sono state determinate confrontando le concentrazioni attese degli *spike*. I valori di recupero sono riportati in tabella 6.13 e mostrano un buon grado di accuratezza con una bassa deviazione standard per ogni analita.

Per qualche analita, sono state riscontrate contaminazioni a livello di tracce nei bianchi del metodo. Per tenere conto di questo aspetto, i limiti di *detection* e di *quantitation* (MDLs e MQLs) sono stati scelti in modo tale da soddisfare gli intervalli di confidenza del 95 e del 99%, rispettivamente, al di sopra dei livelli medi di contaminazione nei bianchi del metodo (tabella 6.11).

Per la quantificazione sono state utilizzate curve di taratura a 5 punti, ognuna delle quali è caratterizzata da un coefficiente di correlazione R² maggiore di 0.998.

I valori medi dei recuperi (n=12) dei differenti FRs negli LCS variano dal 74% al 118%. (Tabella 6.13). I recuperi degli standard surrogati d21-TPrP, d15-TPP, ¹³C-BDE-47, ¹³C-BTBPE e ¹³C-BDE-209

in tutti i campioni variano dal 88% al 117%. I risultati sono stati corretti sulla base del recupero dei surrogati.

Table 6.13. Recupero (%) di OPFRs e di NBFRs nei campioni di controllo (LCSs).

Compound	LCS1	LCS2	LCS3	LCS4	LCS5	LCS6	Mean	St Dev	Min	Max
PBEB	92	98	87	97	104	88	94	10	82	112
HBB	94	85	107	90	82	79	89	12	75	110
BTBPE	104	93	79	88	108	94	93	11	74	108
DBDPE	88	110	102	94	95	109	105	9	88	118
TCPP	100	88	85	94	101	95	92	7	80	101
TDCPP	78	85	88	94	99	102	91	9	78	104
TPP	86	97	82	99	87	86	90	6	81	99
TCEP	84	78	89	97	74	84	84	7	74	97

6.5 Risultati e discussione

Idrocarburi

In tabella 6.14 sono riportate le concentrazioni degli idrocarburi, il contenuto di carbonio organico e la frazione percentuale di materiali fini dei sedimenti campionati. Esiste una buona correlazione positiva ($r^2= 0.89$; $p < 0.05$) tra la concentrazione di idrocarburi ed il contenuto di sostanza organica (figura 6.7).

Tabella: 6.14: Concentrazioni degli idrocarburi totali C₁₀-C₄₀ (mg kg⁻¹ sostanza secca), del carbonio organico (C.O.: g kg⁻¹ s.s.) e la percentuale della frazione fine dei campioni di sedimento prelevati lungo l'asta del fiume Adige. Dopo il "±" viene riportato l'errore standard.

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
C ₁₀ -C ₄₀	mgkg ⁻¹ s.s.	5.0±0.4	7.4±0.6	321.0±25.7	95.0±7.6	5.3±0.4	14.6±1.2	15.5±1.2
Σn-alcani	mgkg ⁻¹ s.s.	3.18±0.48	3.72±0.37	69.29±6.93	20.91±2.09	3.54±0.35	3.84±0.38	7.97±0.80
C-sum/C ₁₀ -C ₄₀	%	64.0	50.6	21.6	22.0	67.0	26.3	51.4
C.O.	gkg ⁻¹ s.s.	9.0±0.3	10.0±0.3	53.0±1.6	34.0±1.0	18.0±0.5	17.0±0.5	9.0±0.3
d < 63 μm	% s.s.	1.8±0.1	1.4±0.1	7.2±0.2	15.2±0.5	3.5±0.1	2.8±0.1	4.8±0.2

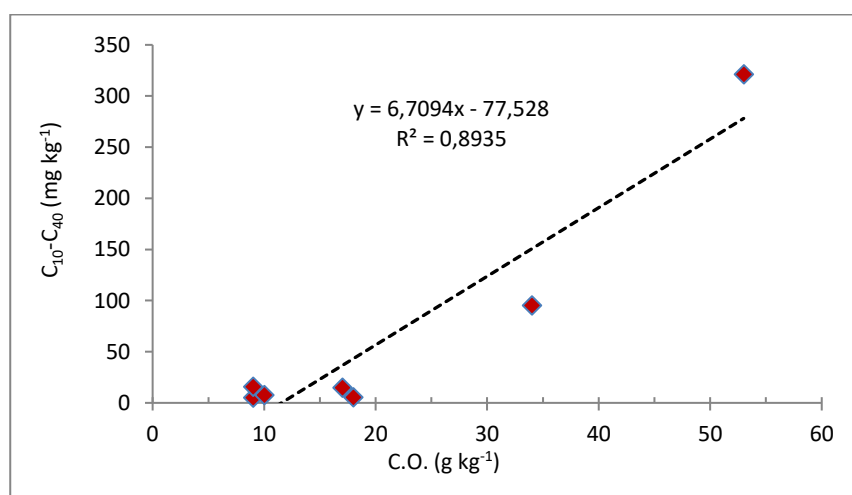


Figura 6.7: correlazione ($p < 0.05$) tra concentrazione di idrocarburi e contenuto di carbonio organico dei campioni di sedimento prelevati lungo l'asta del fiume Adige.

In riferimento al limite previsto dal D.M. n° 46/2019 (50 mg kg⁻¹), vi è un superamento di tale valore per i sedimenti prelevati in località Zevio (321.0 mg kg⁻¹) e in località Badia Polesine (95 mg kg⁻¹). Le concentrazioni degli altri sedimenti sono risultati ampiamente inferiori al limite.

Allo scopo di provare a stabilire la possibile origine degli idrocarburi riscontrati nei sedimenti, a partire dalla concentrazione di un set di 29 n-alcani (tabella 6.15), sono stati calcolati degli indici proposti in letteratura (Ranjbar et al., 2017), i cui valori sono riportati in tabella 6.16. Nella figura 6.8 viene rappresentato un tipico cromatogramma relativo alla determinazione degli idrocarburi totali. Sono bene visibili i picchi degli n-alcani, i quali spiccano dal cosiddetto "panettone".

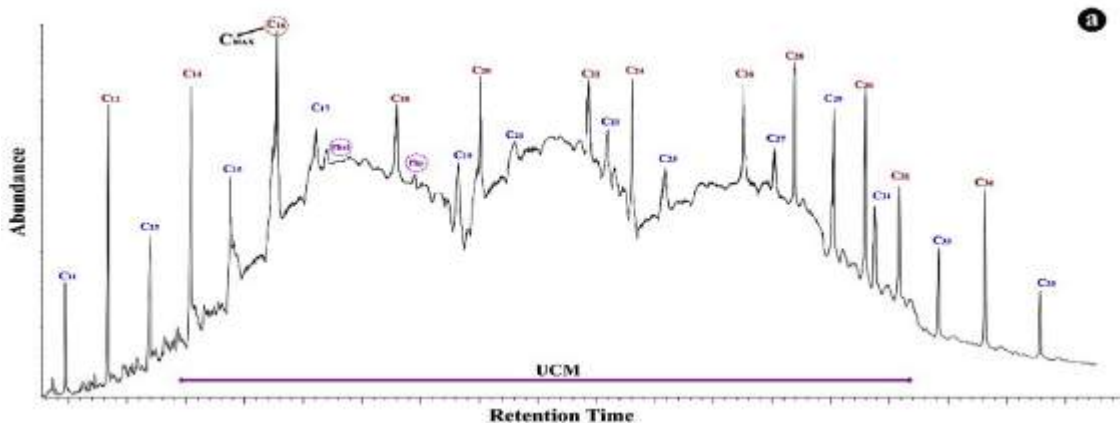


Figura 6.8: cromatogramma tipo di una colonna capillare relativo alla distribuzione degli n-alcani nei sedimenti.

La somma degli n-alcani nei sedimenti varia tra 3.18 e 69.29 mg kg⁻¹, rispettivamente per i sedimenti S1 e S3. Il sedimento S3, quindi, risulta avere la concentrazione maggiore sia per gli idrocarburi totali che per gli n-alcani. Per S3 la somma degli n-alcani rappresenta il 21.6 % degli idrocarburi totali, mentre per il sedimento S5 rappresenta il 67% degli idrocarburi totali. Vi è, a questo proposito, un'ottima correlazione positiva ($r^2= 0.997$; $p < 0.05$) tra la concentrazione di idrocarburi e la concentrazione di n-alcani (figura 6.10). Nel sedimento S3, l'alcano più abbondante risulta essere il nC-17 (figura 6.9).

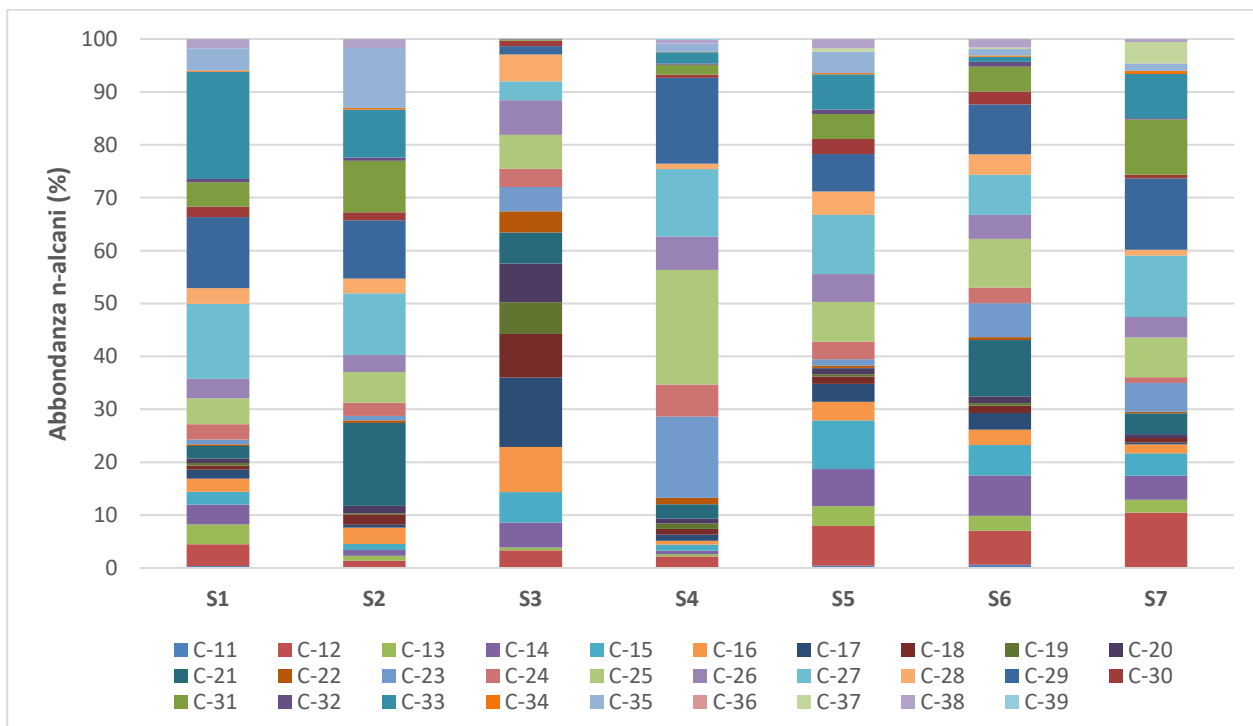


Figura 6.9: abbondanza % dei singoli n-alcani determinati nei sedimenti del fiume Adige.

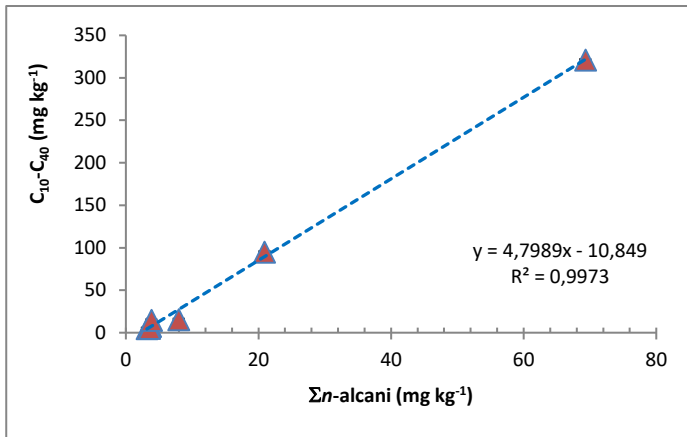


Figura 6.10: correlazione ($p < 0.05$) tra concentrazione di idrocarburi e concentrazione di n-alcani dei campioni di sedimento prelevati lungo l'asta del fiume Adige.

Le equazioni utilizzate per calcolare gli indici degli idrocarburi riportati in figura 6.11 sono state ricavate da studi pregressi (Aboul-Kassim and Simoneit, 1996; Bakhtiari et al., 2010b; Commendatore et al., 2000; Gao and Chen, 2008; Gao et al., 2007; Gogou et al., 2000; Harji et al., 2008; Hu et al., 2009; Li et al., 2015a; Meyers, 1997; Meyers and Ishiwatari, 1993; Mille et al., 2007; Ou et al., 2004; Punyu et al., 2013; Resmi et al., 2016; Wang and Fingas, 2003; Xing et al., 2011).

$$CPI_{25-33} = \frac{1}{2} \left[\frac{(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})}{(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30})} + \frac{(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})}{(nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34})} \right]$$

$$Overall\ CPI_{15-35} = \left(\frac{\sum Odds\ C_{15-33} + \sum Odds\ C_{17-35}}{2(\sum Evens\ C_{16-34})} \right)$$

$$LOW\ CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum C_{15-21}(odd\ carbon)}{\sum C_{14-20}(even\ carbon)} + \frac{\sum C_{15-21}(odd\ carbon)}{\sum C_{16-22}(even\ carbon)} \right]$$

$$High\ CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum C_{25-35}(odd\ carbon)}{\sum C_{24-34}(even\ carbon)} + \frac{\sum C_{25-35}(odd\ carbon)}{\sum C_{26-36}(even\ carbon)} \right]$$

$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{\sum(C_{11}-C_{20})}{\sum(C_{21}-C_{35})}$$

$$\frac{Pri}{Phy} = \text{ratio of pristane to phytane}$$

$$ACL = \frac{\sum[27(nC_{27}) + 29(nC_{29}) + 31(nC_{31}) + 33(nC_{33})]}{\sum[nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}]}$$

Figura 6.11: equazioni utilizzate per il calcolo degli indici degli idrocarburi di cui alla tabella 6.8.

$$OEP = \frac{(nC_{21} + 6 nC_{23} + nC_{25})}{4(nC_{22} + nC_{24})}$$

$$NAR = \frac{[\sum(C_{19}-C_{35}) - 2 \sum \text{Even}(nC_{20} - nC_{34})]}{[\sum(nC_{19} - nC_{35})]}$$

$$TAR = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})}{(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})}$$

$$PLK \text{ (Planktonic)} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21})$$

$$TRE \text{ (Terrigenous)} = (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})$$

$$PETRO \text{ (Petrogenic)} = (nC_{12} + nC_{14} + nC_{16} + nC_{18} + nC_{20})$$

Figura 6.11: *continua*

Sostanzialmente, tutti gli indici utilizzati permettono di arrivare a conclusioni analoghe. Considerando in particolare l'indice *CPI₂₅₋₃₃* (*Carbon Preference Index*) e il rapporto tra *Low-Molecular-Weight* e *High-Molecular-Weight* (*LMW/HMW*), è stato possibile ipotizzare l'origine degli idrocarburi totali presenti nei sedimenti. Per permettere anche una valutazione visiva dell'origine degli idrocarburi, in Figura 6.12 sono riportati i due indici descritti. È possibile individuare delle zone nel diagramma a seconda dei valori di CPI (Commendatore et al., 2012; Pfeiffer et al., 2018):

- valori inferiori ad 1: gli idrocarburi sono di probabile origine petrolifera.
- valori maggiori di 1: gli idrocarburi sono di probabile origine vegetale.

Per quanto riguarda il rapporto *LMW/HMW*, se il valore è:

- minore di 1: gli idrocarburi sono di origine biogenica e/o derivanti da oli pesanti e degradati.
- maggiore di 1: gli idrocarburi presenti sono di origine minerale.

La elaborazione degli indici sopra descritti, permette di concludere che gli idrocarburi presenti nei campioni analizzati sarebbero di origine biogenica, ad eccezione di quelli riscontrati nel terzo punto di campionamento (città di Zevio), che si può ipotizzare essere di origine petrolifera.

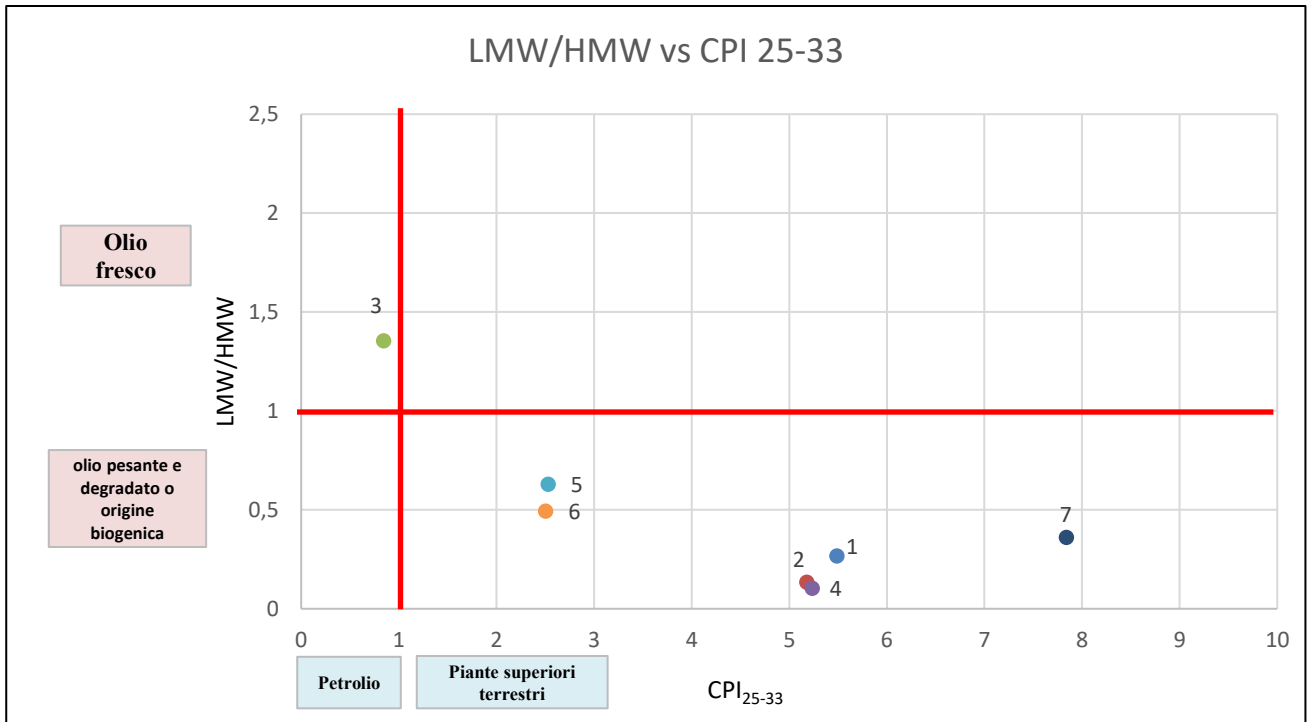


Figura 6.12 I due indici, CPI e LMW/HMW, utilizzati per il riconoscimento della provenienza della frazione degli idrocarburi analizzata (1: Rovereto; 2: Pescantina; 3: Zevio; 4: Badia Polesine; 5: San Martino di Venezze; 6: Cavarzere; 7: Cavanella d'Adige).

Tabella: 6.15: Concentrazioni e relativi errori standard ($\mu\text{g kg}^{-1}$ sostanza secca) di n-alcani compresi tra C₁₁-C₃₉ nei campioni di sedimento prelevati lungo l'asta del fiume Adige. I valori indicati con "0" sono da intendersi come inferiori al limite di quantificazione (LOQ = 1 μgkg^{-1} sostanza secca).

	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7	
C-11	12	± 3	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0
C-12	230	± 57	964	± 241	1281	± 102	1733	± 260	766	± 192	645	± 161	820	± 205
C-13	119	± 30	34	± 9	1208	± 97	93	± 14	33	± 8	10	± 3	15	± 4
C-14	219	± 55	441	± 110	3254	± 260	933	± 140	349	± 87	293	± 73	363	± 91
C-15	78	± 19	3	± 1	3977	± 318	241	± 36	24	± 6	1	± 0	3	± 1
C-16	79	± 20	155	± 39	4927	± 394	554	± 83	125	± 31	111	± 28	135	± 34
C-17	53	± 13	20	± 5	9117	± 729	548	± 82	20	± 5	20	± 5	29	± 7
C-18	24	± 6	71	± 18	5694	± 456	462	± 69	51	± 13	53	± 13	66	± 16
C-19	0	± 0	0	± 0	5140	± 411	310	± 46	0	± 0	0	± 0	3	± 1
C-20	28	± 7	50	± 13	5061	± 405	390	± 59	40	± 10	48	± 12	56	± 14
C-21	1	± 0	5	± 1	5069	± 406	274	± 41	3	± 1	10	± 3	14	± 4
C-22	10	± 2	17	± 4	3762	± 301	244	± 37	16	± 4	21	± 5	22	± 6
C-23	30	± 7	32	± 8	3217	± 257	218	± 33	41	± 10	45	± 11	36	± 9
C-24	90	± 23	93	± 23	2380	± 190	273	± 41	119	± 30	115	± 29	85	± 21
C-25	111	± 28	115	± 29	5449	± 436	318	± 48	166	± 41	152	± 38	99	± 25
C-26	117	± 29	121	± 30	3524	± 282	326	± 49	186	± 46	175	± 44	109	± 27
C-27	124	± 31	135	± 34	3481	± 278	365	± 55	197	± 49	192	± 48	125	± 31
C-28	95	± 24	103	± 26	1493	± 119	211	± 32	156	± 39	147	± 37	86	± 22
C-29	99	± 25	111	± 28	1509	± 121	193	± 29	151	± 38	163	± 41	107	± 27
C-30	64	± 16	65	± 16	705	± 56	131	± 20	101	± 25	93	± 23	53	± 13
C-31	40	± 10	63	± 16	195	± 16	93	± 14	67	± 17	81	± 20	44	± 11
C-32	21	± 5	23	± 6	0	± 0	46	± 7	32	± 8	35	± 9	19	± 5
C-33	30	± 7	38	± 9	0	± 0	41	± 6	35	± 9	39	± 10	31	± 8
C-34	7	± 2	11	± 3	0	± 0	17	± 3	9	± 2	7	± 2	4	± 1
C-35	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0
C-36	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0
C-37	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0	0	± 0
C-38	56	± 14	64	± 16	15	± 2	179	± 27	63	± 16	62	± 16	47	± 12
C-39	0	± 0	0	± 0	0	± 0	8	± 1	0	± 0	0	± 0	0	± 0

Tabella: 6.16: Valori dei vari indici calcolati dai dati di concentrazione di idrocarburi determinati nei campioni di sedimenti

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Σ C11-C35 alkanes	3119	3660	69279	20722	3460	3766	7599
Pri	240	820	2345	750	150	350	310
Phy	150	780	2674	810	120	300	250
Σ 25n-alkanes+Pri+Phy	3509	5260	74298	22282	3730	4416	8159
CPI ₂₅₋₃₃	5.49	5.18	0.84	5.24	2.53	2.50	7.84
Overall CPI ₁₅₋₃₅	3.92	4.01	1.01	4.18	2.07	2.68	5.81
LOW CPI	1.21	2.49	1.08	1.69	1.49	2.41	1.77
High CPI	5.70	6.17	0.84	5.34	2.72	2.51	7.61
Cmax	C33, C27	C21, C27	C17, C18	C25, C29	C27, C15	C21, C29	C29, C27
LMW	658	436	39870	1948	1338	1245	2016
HMW	2461	3223	29408	18774	2122	2521	5583
LMW/HMW	0.27	0.14	1.36	0.10	0.63	0.49	0.36
Pri/Phy	1.60	1.05	0.88	0.93	1.25	1.17	1.24
nC17/Pri	0.22	0.02	3.89	0.33	0.80	0.34	0.09
nC18/Phy	0.16	0.09	2.13	0.28	0.42	0.18	0.26
ACL	30.18	29.78	27.79	28.60	29.46	28.92	29.71
OEP	1.02	2.27	1.35	4.02	0.96	4.11	8.20
UCM/Rn-alcani	1.56	1.98	4.63	4.54	1.49	3.80	1.95
NAR	0.64	0.70	0.02	0.64	0.37	0.48	0.75
TAR	6.99	16.53	0.22	9.23	1.78	2.32	7.73
n-C29/n-C17	8.02	20.42	0.12	13.68	2.09	3.03	37.07
n-C31/n-C19	9.67	36.30	0.05	1.87	11.93	9.53	283.19
Σ 25n-alkanes/n-C16	39.49	31.83	11.69	134.56	27.77	33.83	56.40
PLK	220	658	21304	1274	461	770	681
TRE	1850	1794	11451	14628	1357	1472	4539
PETRO	381	321	22217	1135	731	751	1440
NAR2	0.51	0.63	0.02	0.63	0.27	0.49	0.74
SC/LC	0.33	0.47	2.07	0.16	0.69	0.81	0.46
petr/biog	0.45	0.98	1.45	0.23	0.64	0.96	0.52
Σ even	840	808	36102	4563	1413	1405	2108
Σ old	2335	2916	33192	16347	2131	2434	5860

In tabella 6.17 sono riportate le concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici riscontrati nei campioni di sedimenti prelevati nelle sette stazioni di campionamento, raggruppati in base al numero di anelli aromatici che compongono la struttura molecolare. In tutti i sedimenti campionati è stata rilevata la presenza di PAH.

La figura 6.13 rappresenta la distribuzione spaziale di 17 PAH dei vari punti di campionamento in termini di concentrazione totale e di singolo congenere. Il sito di Badia Polesine è quello che ha la concentrazione più alta in termini di somma dei 17 PAH (0.197 mg kg⁻¹). A seguire, in ordine

decescente di concentrazione, Zevio, San Martino di Venezze, Cavanella d'Adige, Cavarzere, Pescantina e Rovereto.

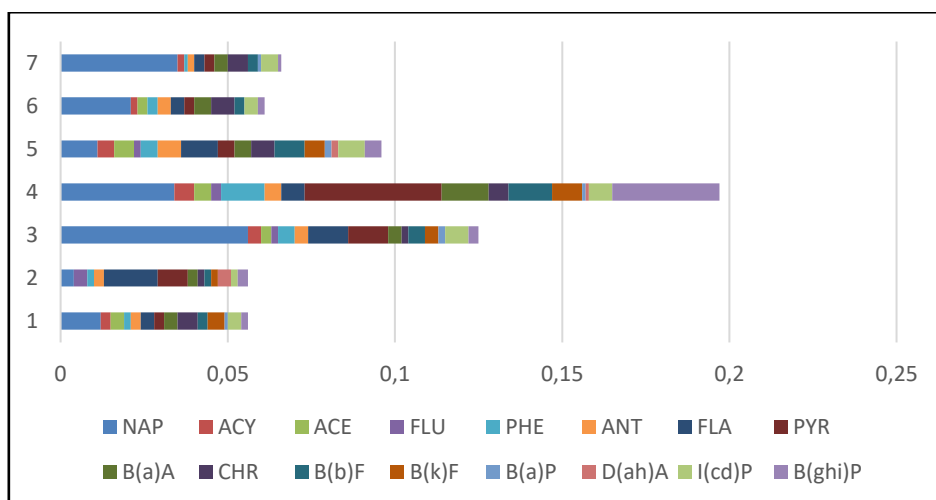


Figura 6.13: Concentrazione (mg kg^{-1}) di 17 PAH nei sedimenti nei siti di campionamento Rovereto (1), Pescantina (2), Zevio (3), Badia Polesine (4), San Martino di V. (5), Cavarzere (6), Cavanella D'Adige (7).

Considerando, invece, tutti i 41 PAH ricercati, la situazione tra il sito 4 e 3 si ribalta (Figura 6.14), risultando la stazione di Zevio quella a più alta concentrazione (0.251 mg kg^{-1}). In effetti, come risulta ancora più evidente dal rapporto tra le sommatorie, per il sito S3, la sommatoria dei 17 PAH rappresenta circa la metà della concentrazione totale dei 41 PAH (figura 6.15). Questa considerazione vale per tutti i sedimenti. Tale differenza è maggiormente evidente per i siti 1 e 2. I campioni per i quali questa differenza è meno accentuata (cioè il rapporto è maggiore di 80%) sono quelli relativi ai siti 4 e 5.

Tabella 6.17 valori medi (n° 3 repliche) ed errore standard di idrocarburi policiclici aromatici (PAH) ritrovati nei sedimenti. Valori in mg kg⁻¹ sulla sostanza secca. I dati inferiori al limite di quantificazione (LOQ=0.001 mg kg⁻¹) sono stati indicati con il simbolo “<”. Gli acronimi sottolineati si riferiscono ai PAH generalmente ricercati.

n° anelli	Denominazione	Acronimo	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
2 ring	Naftalene	NAP	0,012 ± 0,0011	0,004 ± 0,0004	0,056 ± 0,0050	0,034 ± 0,0031	0,011 ± 0,0010	0,021 ± 0,0019	0,035 ± 0,0032
	2M-Naftalene	2M-NAP	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0002	0,023 ± 0,0021	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	1M-Naftalene	1M-NAP	0,005 ± 0,0005	0 ± 0,0000	0,011 ± 0,0010	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0,012 ± 0,0011
	2,6DM-Naftalene	2,6DM-NAP	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	1,3DM-Naftalene	1,3DM-NAP	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000
	1,6DM-Naftalene	1,6DM-NAP	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001
	1,4DM-Naftalene	1,4DM-NAP	0,001 ± 0,0001	0 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	1,5DM-Naftalene	1,5DM-NAP	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,003 ± 0,0003	0,001 ± 0,0001	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	1,2DM-Naftalene	1,2DM-NAP	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	2,3,5TM-Naftalene	2,3,5TMN	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002
3 ring	Acenaftilene	ACY	0,003 ± 0,0003	0,000 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0,006 ± 0,0005	0,005 ± 0,0005	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002
	Acenaftene	ACE	0,004 ± 0,0004	0,000 ± 0,0000	0,003 ± 0,0003	0,005 ± 0,0005	0,006 ± 0,0005	0,003 ± 0,0003	0,000 ± 0,0000
	Dibenzothiophene	DBT	0 ± 0,0000	0,003 ± 0,0003	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001	0 ± 0,0000	0,005 ± 0,0005
	Fluorene	FLU	0,000 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0,002 ± 0,0002	0,003 ± 0,0003	0,002 ± 0,0002	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000
	1-Metilfluorene	1-MFL	0 ± 0,0000	0,009 ± 0,0008	0 ± 0,0000	0,003 ± 0,0003	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002
	Fenantrene	PHE	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	0,005 ± 0,0005	0,013 ± 0,0012	0,005 ± 0,0005	0,003 ± 0,0003	0,001 ± 0,0001
	Antracene	ANT	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003	0,004 ± 0,0004	0,005 ± 0,0005	0,007 ± 0,0006	0,004 ± 0,0004	0,002 ± 0,0002
	2-Metilfenantrene	2-MPHE	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0,005 ± 0,0005	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	4,5-Metilfenantrene	4,5-MPHE	0,004 ± 0,0004	0 ± 0,0000	0,003 ± 0,0003	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	1-Metilantracene	1-MANT	0 ± 0,0000	0,006 ± 0,0005	0 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,005 ± 0,0005	0 ± 0,0000
	1-Metilfenantrene	1-MPHE	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,034 ± 0,0031	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	Retene	RET	0,005 ± 0,0005	0,005 ± 0,0005	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,010 ± 0,0009	0,014 ± 0,0013	0 ± 0,0000
4 ring	Fluorantene	FLA	0,004 ± 0,0004	0,016 ± 0,0014	0,012 ± 0,0011	0,007 ± 0,0006	0,011 ± 0,0010	0,004 ± 0,0004	0,003 ± 0,0003
	2-Metilfluorantene	2-MFLA	0 ± 0,0000	0,007 ± 0,0006	0,008 ± 0,0007	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000

	Pirene	PYR	0,003 ± 0,0003	0,009 ± 0,0008	0,012 ± 0,0011	0,041 ± 0,0037	0,005 ± 0,0005	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003
	1-Metilpirene	1-MPYR	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	Benzo[a]fluorene	B(a)F	0,004 ± 0,0004	0,003 ± 0,0003	0 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000
	Benzo[b]fluorene	B(b)F	0,005 ± 0,0005	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0002	0,003 ± 0,0003	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	Benzo[a]antracene	B(a)A	0,004 ± 0,0004	0,003 ± 0,0003	0,004 ± 0,0004	0,014 ± 0,0013	0,005 ± 0,0005	0,005 ± 0,0005	0,004 ± 0,0004
	1-Metilbenzo[a]antracene	1-MB(a)A	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000
	Crisene	CHR	0,006 ± 0,0005	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	0,006 ± 0,0005	0,007 ± 0,0006	0,007 ± 0,0006	0,006 ± 0,0005
	4,6-Metilcrisene	4,6-MCHR	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,012 ± 0,0011	0,006 ± 0,0005	0 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0 ± 0,0000
	Benzo[b]fluorantene	B(b)F	0,003 ± 0,0003	0,002 ± 0,0002	0,005 ± 0,0005	0,013 ± 0,0012	0,009 ± 0,0008	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003
5 ring	Perilene	PER	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0002	0,004 ± 0,0004	0,005 ± 0,0005	0,004 ± 0,0004	0,002 ± 0,0002
	Benzo[k]fluorantene	B(k)F	0,005 ± 0,0005	0,002 ± 0,0002	0,004 ± 0,0004	0,009 ± 0,0008	0,006 ± 0,0005	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000
	Benzo[e]pyrene	B(e)P	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0,006 ± 0,0005	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000
	Benzo[a]pyrene	B(a)P	0,001 ± 0,0001	0,000 ± 0,0000	0,002 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0002	0,000 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001
	Dibenzo[a,h]antracene	D(ah)A	0,000 ± 0,0000	0,004 ± 0,0004	0,000 ± 0,0000	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0002	0,000 ± 0,0000	0,000 ± 0,0000
6 ring	Indeno[1,2,3-c,d]pirene	I(cd)P	0,004 ± 0,0004	0,002 ± 0,0002	0,007 ± 0,0006	0,007 ± 0,0006	0,008 ± 0,0007	0,004 ± 0,0004	0,005 ± 0,0005
	Benzo[g,h,i]perilene	B(ghi)P	0,002 ± 0,0002	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003	0,032 ± 0,0029	0,005 ± 0,0005	0,002 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001
7 ring	Coronene	COR	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0,008 ± 0,0007	0,002 ± 0,0002	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000	0 ± 0,0000

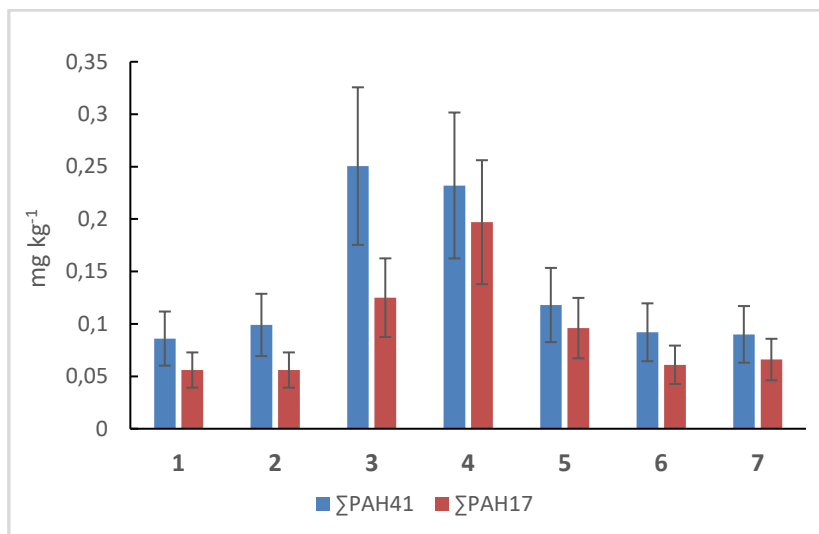


Figura 6.14: confronto tra le sommatorie, con i relativi errori standard, dei 17 PAH e i 40 PAH, per ogni sito di campionamento.

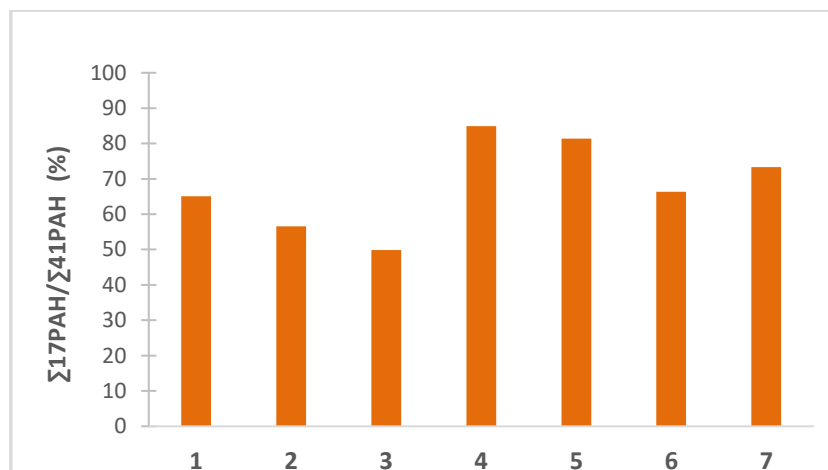


Figura 6.15: Rapporto percentuale tra le sommatorie a 17 e 41 PAH, per i vari siti di campionamento.

Valutando singolarmente i vari idrocarburi policiclici aromatici (figura 6.16), il naftalene risulta essere quello più abbondante nei siti 1, 3, 5 e 7; il valore più alto di concentrazione in assoluto si ha nel sito 7, che arriva a rappresentare il 39% dei PAH totali. Nel sito 2, il PAH più abbondante è il fluorantene (16%), mentre nel sito 4 è il pirene (18%). In riferimento alla normativa italiana che fissa valori limiti per gli idrocarburi policiclici aromatici, si fa osservare che tutti i siti oggetto di campionamento sono conformi ai valori della colonna A, dell'Allegato 5 Parte IV Titolo V del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152 (tabella 6.18).

Considerando poi il numero degli anelli aromatici che compongono la struttura molecolare (figura 6.17), per i siti 1, 2, 4 e 5, rispetto alla sommatoria, prevalgono i PAH con 4 anelli aromatici; tra questi il rapporto percentuale più elevato si riscontra nel sito 2 (45,5%). Per i siti 3 e 7, prevalgono i PAH con 2 anelli aromatici. Nel sito 6, a differenza di tutti gli altri, prevalgono i PAH con 3 anelli aromatici.

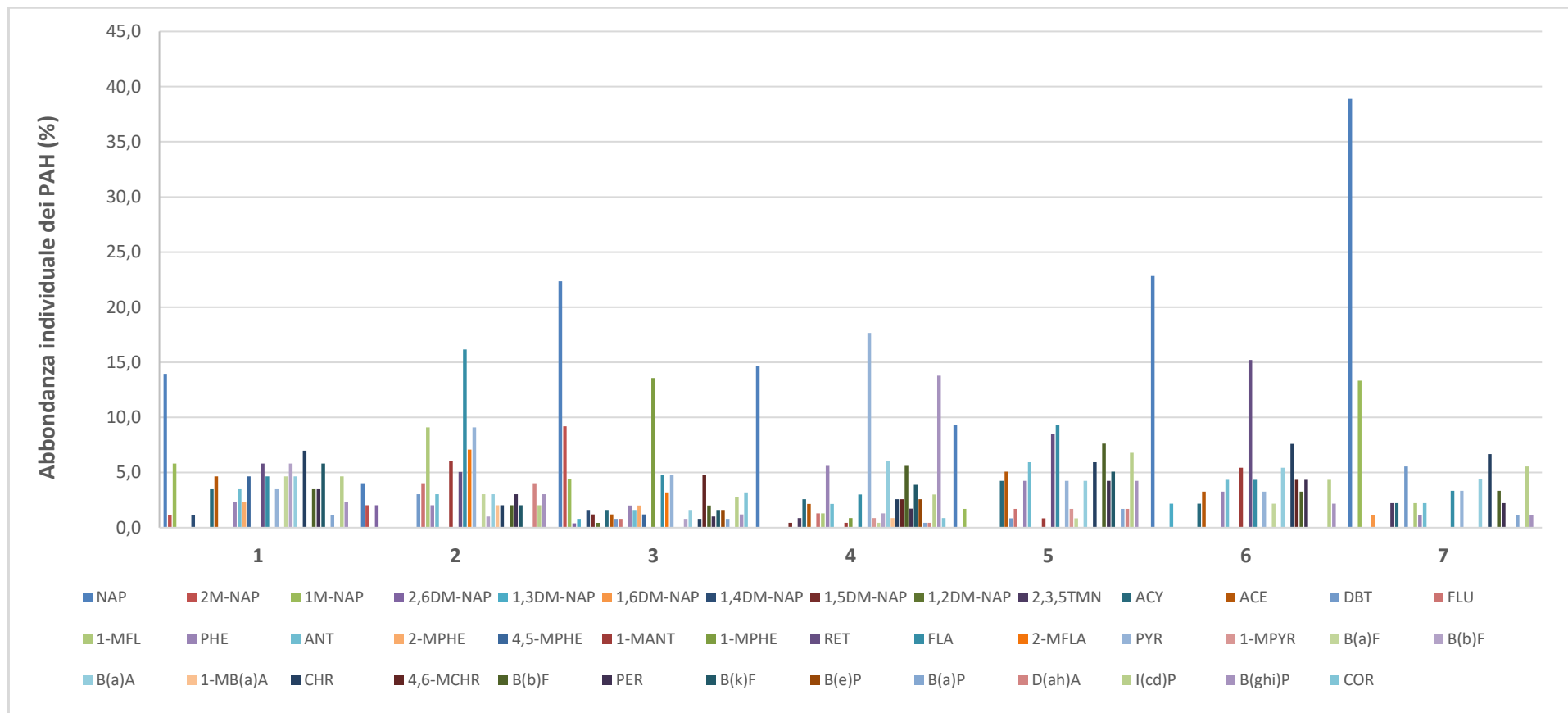


Figura 6.16: Abbondanza relativa percentuale nei sedimenti di ciascuno dei 41 PAH complessivi ricercati, nei sette siti di campionamento (1-7).

Tabella 6.18: valori limite previsti dalla colonna A del DLgs n° 152/06.

PYR	B(a)A	CHR	B(b+j)F	B(k)F	B(e)P	B(a)P	PER	D(ah)A	I(cd)P	B(ghi)P
5	0,5	5	0,5	0,5	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1

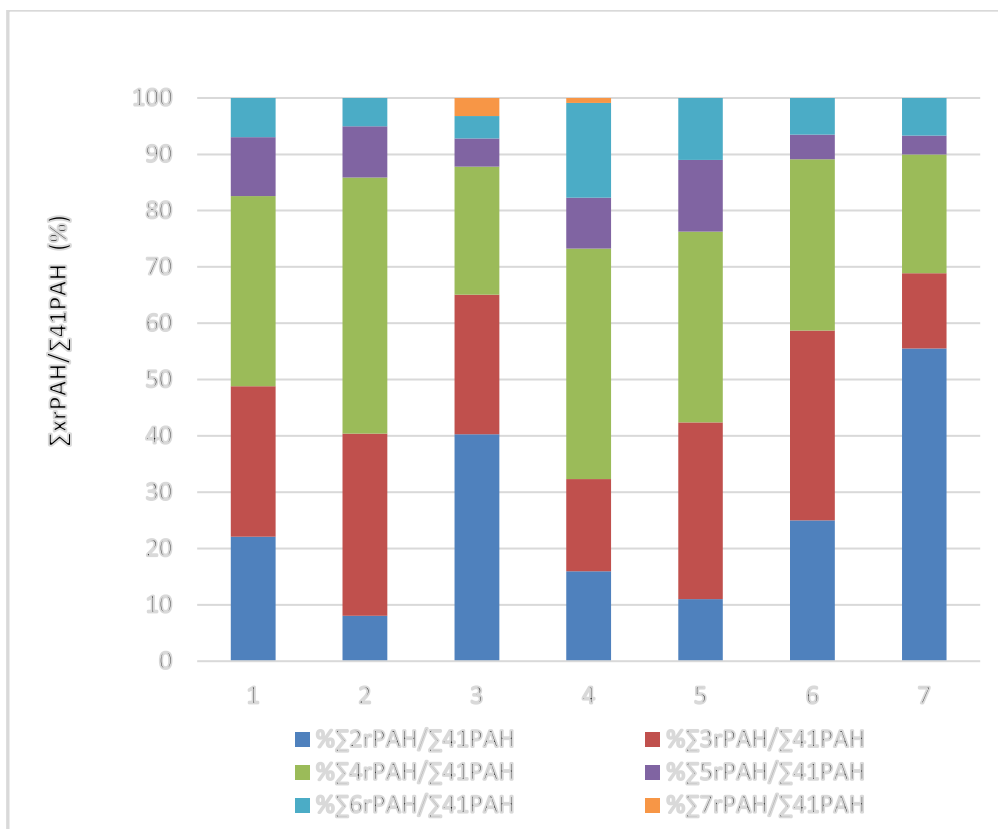


Figura 6.17: abbondanza % in base al numero di anelli aromatici presenti nella molecola di PAH rispetto alla quantità complessiva presente nei sedimenti della parte dell'asta del fiume Adige investigata per ogni stazione di campionamento.

Per finire, in relazione alla possibile origine degli idrocarburi policiclici aromatici, sono stati applicati alcuni rapporti diagnostici (Cai *et al.*, 2017). Di seguito le equazioni utilizzate:

1)
$$\frac{\text{Benzo(a)antracene}}{(\text{Benzo(a)antracene} + \text{Crisene})}$$
 in cui i composti hanno 4 anelli aromatici.

2)
$$\frac{\text{Indeno[c,d]pirene}}{(\text{Indeno[c,d]pirene} + \text{Benzo[g,h,i]pirene})}$$
 in cui i composti hanno 6 anelli aromatici.

Sulla base di quanto proposto da altri autori (Liu *et al.*, 2008), sono stati calcolati anche i rapporti diagnostici (tabella 6.19) basati sui PAH con 4 anelli aromatici:

$$1) \frac{\text{Fluorantene}}{(\text{Fluorantene} + \text{Pirene})}$$

$$2) \frac{\text{Antracene}}{(\text{Antracene} + \text{Fenantrene})}$$

Tabella 6.19: rapporti diagnostici (Cai *et al.*, 2017 e Liu *et al.*, 2008).

CAMPIONE	$\frac{BaA}{BaA + CHR}$	$\frac{I[cd]P}{I[cd]P + B[ghi]P}$	FLA/(FLA+PYR)	ANT/(ANT+PHE)
1	0,40	0,67	0,57	0,60
2	0,60	0,40	0,64	0,60
3	0,67	0,70	0,50	0,44
4	0,70	0,18	0,15	0,28
5	0,42	0,62	0,69	0,58
6	0,42	0,67	0,57	0,57
7	0,40	0,83	0,50	0,67

Secondo tali indici, quasi tutti gli idrocarburi policiclici aromatici riscontrati nei sedimenti sembrano provenire dalla combustione pirogenica, ad eccezione del campione numero 4, rappresentativo dei sedimenti del fiume Adige in prossimità della città di Badia Polesine, in cui i PAH sembrano provenire da sversamenti di olio minerale.

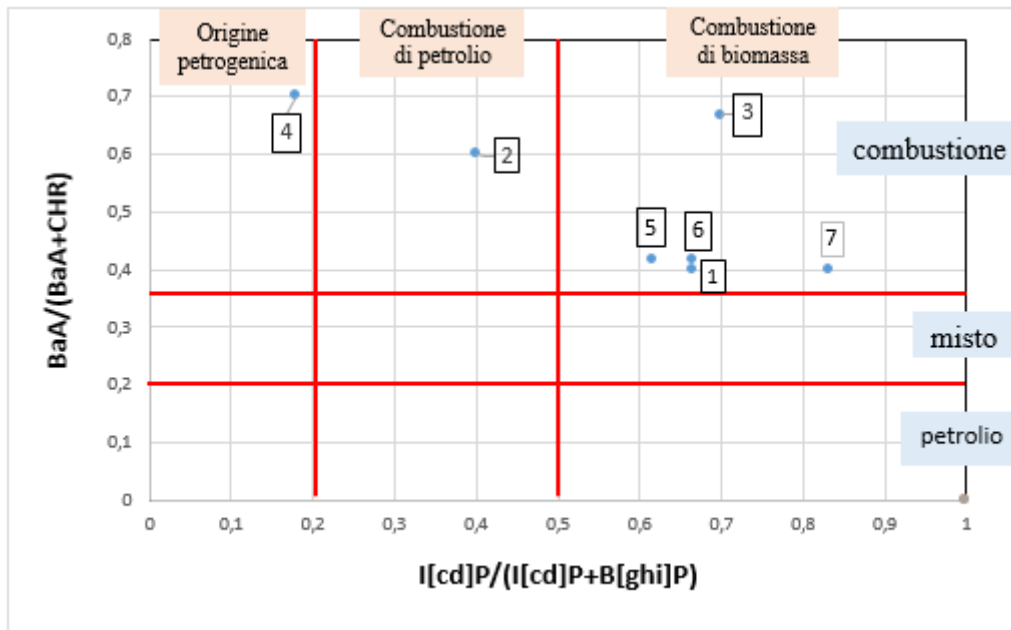


Figura 6.18: *Cross-plot* degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) nei sedimenti delle varie stazioni di campionamento del fiume Adige dei rapporti BaA/BaA C Chr vs. IcdP/IcdP C BghiP. Rovereto (1), Pescantina (2), Zevio (3), Badia Polesine (4), San Martino di V. (5), Cavarzere (6), Cavanella D'Adige (7)

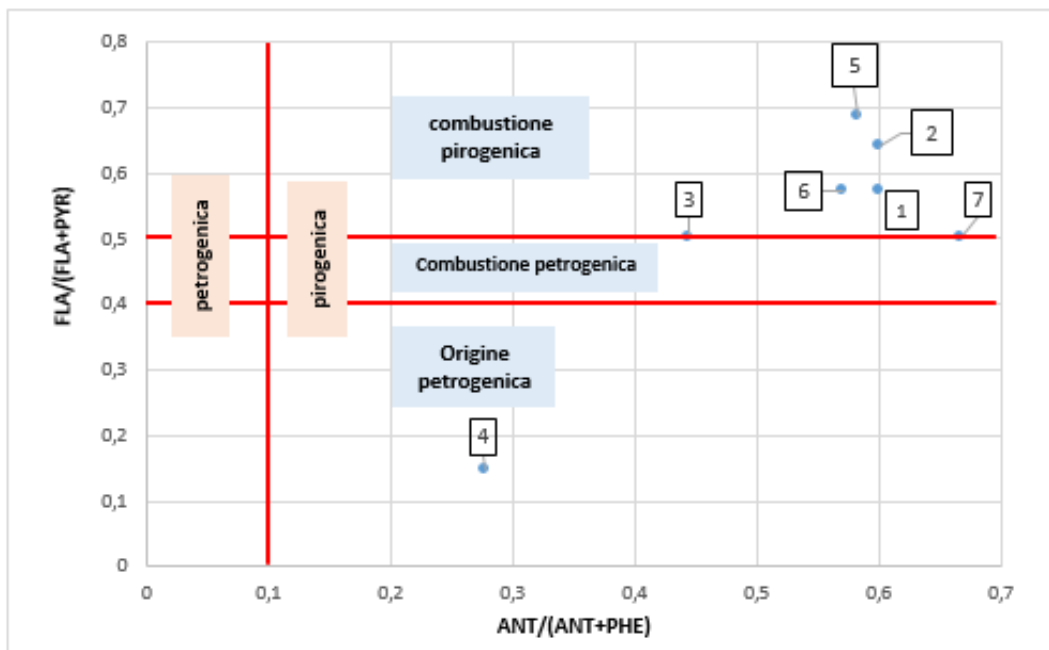


Figura 6.19: *Cross-plot* degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) nei sedimenti delle varie stazioni di campionamento del fiume Adige dei rapporti Fla/Fla +Pyr vs. Ant/Ant + Phe. Rovereto (1), Pescantina (2), Zevio (3), Badia Polesine (4), San Martino di V. (5), Cavarzere (6), Cavanella D'Adige (7).

Come riscontrato per gli idrocarburi totali, anche tra la concentrazione di idrocarburi policiclici aromatici ed il contenuto della frazione fine (figura 6.20) vi è una buona correlazione positiva ($r^2=0.88$; $p<0.05$).

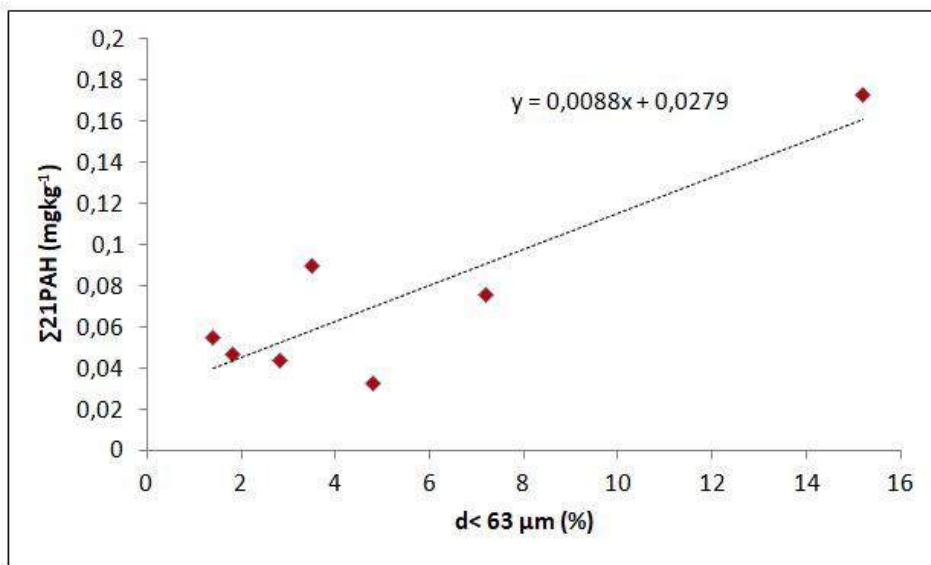


Figura 6.20 Relazione tra le concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici e il contenuto di frazione granulometrica fine ($d < 63 \mu\text{m}$) (1: Rovereto; 2: Pescantina; 3: Zevio; 4: Badia Polesine; 5: San Martino di Venezze; 6: Cavarzere; 7: Cavanella d'Adige).

Le concentrazioni riscontrate di idrocarburi policiclici aromatici nei sedimenti, sono in linea con i dati pubblicati in lavori precedenti. In sedimenti campionati nel tratto Trentino del fiume Adige, sono state riscontrate concentrazioni variabili tra 0.6 e 2 mg kg^{-1} per 15 PAH (Rügner et al., 2019). In altri fiumi europei, facenti parte del progetto *Globaqua*, quali il fiume Sava, sono stati riscontrati valori compresi tra 0.2 e 0.9 mg kg^{-1} (Milačić, et al., 2010).

È stata riscontrata un'elevata concentrazione di idrocarburi totali nell'intervallo C_{10} - C_{40} nei sedimenti fluviali rappresentativi della città di Zevio e Badia Polesine: questi sono risultati essere molto superiori alle Concentrazione soglia di Contaminazione per i suoli ad uso agricolo, previsti nel decreto ministeriale n. 46 del 1° marzo 2019. E' bene sottolineare, come dimostrato in questo lavoro, che elevati valori di concentrazioni di queste miscele di sostanze non sempre indicano un sito potenzialmente contaminato da oli minerali. Infatti, la presenza di idrocarburi nelle matrici ambientali può essere dovuta a sostanze di origine biogenica, quali quelle vegetali. E' noto, per esempio, che la superficie delle foglie è ricoperta da cere che contengono idrocarburi e questa fonte non rappresenta una minaccia per la salute umana o per l'ecosistema (Vecchiato et al., 2017). Per questo motivo, grazie all'utilizzo di alcuni rapporti diagnostici (Commendatore et al., 2012), è stato poi possibile distinguere la diversa origine degli idrocarburi. La presenza di *n*-alcani in quasi tutti i campioni di sedimenti fluviali analizzati si è rilevata essere di origine biogenica, tranne che per i sedimenti campionati a Zevio, dove gli idrocarburi sono risultati essere di origine petrolifera. Particolare attenzione dovrebbe essere rivolta al sito di Zevio perché la concentrazione di idrocarburi totali in questo punto di campionamento aumenta in modo rilevante dopo la normalizzazione rispetto alla frazione fine. Inoltre, dal confronto delle concentrazioni specifiche per unità percentuale di Carbonio Organico, i campioni di sedimento di Zevio rivelano concentrazioni maggiori rispetto a quelle degli altri punti di campionamento.

In tutti i campioni di sedimento fluviale non è stata rilevata un'elevata concentrazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici, anche dal confronto con i dati presenti in letteratura (Rügner et

al., 2018). In particolare, le concentrazioni di IPA nei sedimenti di Rovereto risultano essere simili a quelli rilevati nei sedimenti campionati a Trento. L'utilizzo di rapporti diagnostici (Commendatore et al., 2012) permette di ipotizzare che i PAH riscontrati nei sedimenti di Badia Polesine siano di origine petrogenica.

Coprostanolo-Colesterolo

Nella tabella 6.20 sono riportate le concentrazioni di colesterolo e coprostanolo, nonché la loro sommatoria ed il loro rapporto, riscontrati nei campioni di sedimento.

Tabella 6.20: concentrazioni medie di n° 3 prove ed errore stanard del coprostanolo e del colesterolo determinati nei sedimenti. Viene inoltre indicata la sommatoria delle due sostanze ed il loro rapporto. I dati sono in $\mu\text{g kg}^{-1}$ su sostanza secca. LOQ rappresenta il limite di quantificazione del metodo in $\mu\text{g kg}^{-1}$ determinato per ciascuna sostanza come 10xdeviazione standard di n° 4 bianchi. Il simbolo < sta ad indicare che il valore della concentrazione riscontrata è inferiore al limite di quantificazione.

	LOQ (ng g^{-1})	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
coprostanol	32	<	<	250±22	2151±190	404±34	515±40	350±71
cholesterol	30	<	<	2355±200	195±15	41±4	54±5	39±3
coprostanol/cholesterol		<	<	0,11	11,05	9,80	9,48	9,03
Somma		<	<	2605	2345	445	569	389

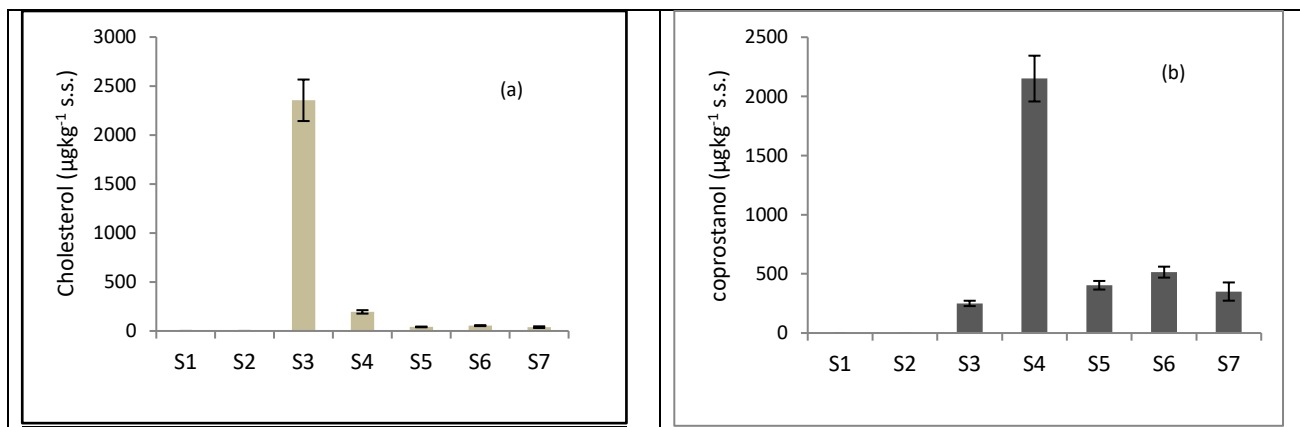


Figura 6.21: Valori medi (n° 3 prove) e relativi errori standard per il colesterolo (a) e il coprostanolo (b) ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

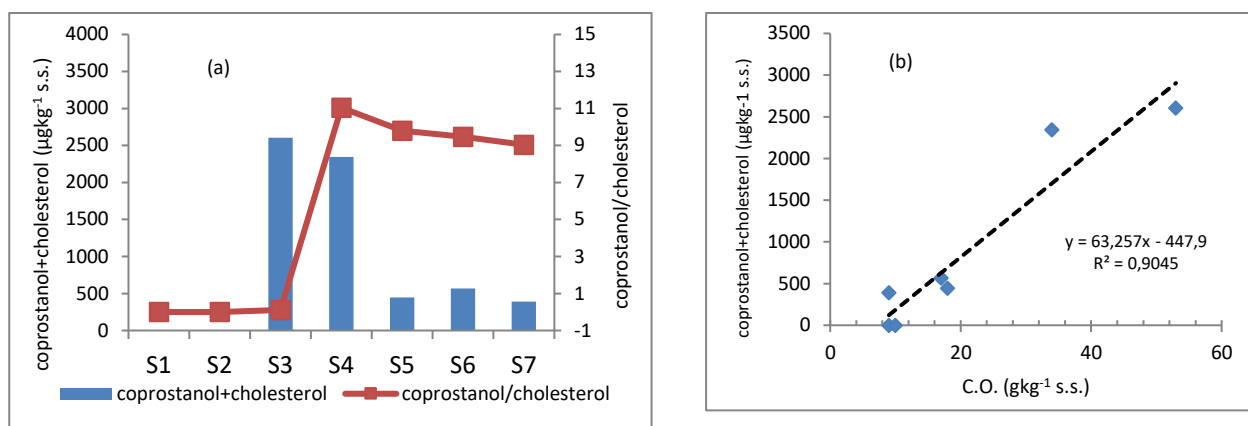


Figura 6.21: (a) Somma coprostanolo e colesterolo e rapporto coprostanolo colesterolo. (b) Correlazione tra la somma coprostanolo/colesterolo e contenuto di carbonio organico (C.O.) nei sedimenti ($p < 0.05$).

La conoscenza della fonte, della distribuzione, della reattività e delle trasformazioni della materia organica nei sedimenti di un fiume è importante per comprendere quali cicli biogeochimici si instaurano (Zhang et al., 2009). Tuttavia, la comprensione di questi processi è un compito difficile a causa delle complesse e molteplici fonti di materia organica, nonché della differenza di reattività e della variabilità spaziale nei diversi processi che si verificano nei sedimenti fluviali. Un approccio utilizzato da alcuni autori prevede l'impiego di *biomarker* (Mohd et al. 2013). La distribuzione di questi biomarcatori nei sedimenti fornisce in definitiva informazioni utili sulla fonte, l'alterazione diagenetica, la conservazione e i cambiamenti storici nella materia organica, nonché i cambiamenti nello stato trofico (Alfaro et al. 2006).

Il rapporto tra gli steroli può permettere di identificare una eventuale contaminazione fecale e il tipo di sorgente della materia fecale (Quemeneur and Marty, 1994; Fattore et al., 1996; Patton and Reeves, 1999; Carreira et al., 2004; Reeves and Patton, 2005; Zhang et al., 2008; Alsalahi et al., 2015). Il coprostanolo è il principale biomarcatore umano presente nelle feci umane e si trova a concentrazioni più di 10 volte superiore a quelle dei bovini e di altri vertebrati (Leeming et al., 1996). Pertanto, alti livelli di coprostanolo nei sedimenti indicano una contaminazione fecale umana, mentre livelli bassi sono associati ai vertebrati superiori come fonti naturali e biogeniche di questo sterolo.

Pertanto, un rapporto Coprostanolo/Colesterolo maggiore di 1 sta ad indicare una contaminazione fecale di origine umana certa, mentre, un valore inferiore a 1 è indice di non contaminazione fecale umana.

In ragione di questi biomarcatori, i sedimenti da S4 a S7 hanno mostrato un alto valore di questo rapporto, quindi una possibile contaminazione fecale di origine umana. Questo fatto può essere spiegabile con scarichi provenienti da sistemi fognari collettati a impianti di trattamento, più o meno efficiente, che poi recapitano le loro acque nel fiume. Il sedimento S3 ha un rapporto inferiore a 1 (figura 6.21.a). Peraltro, la concentrazione degli steroli è fortemente correlata con il contenuto di sostanza organica (figura 6.21.b).

Ulteriore rapporto diagnostico utilizzato è il rapporto tra le concentrazioni di pristano e fitano. Un rapporto pristano/fitano inferiore a 1 per S3 e S4 è una indicazione che gli idrocarburi totali sono di origine petrogenica. Per gli altri sedimenti tale rapporto è maggiore di 1, indicazione questa dell'origine biogenica (Sanil et al., 2015). Inoltre, alti rapporti di nC-17/Pri e di nC-18/Phy, suggeriscono la presenza di prodotti petroliferi biodegradati o in fase di degradazione (tabella 6.21).

Generalmente, gli n-alcani C15, C17 e C19 provengono da macrofite e fitoplancton (Youngblood and Blumer 1973), mentre le piante terrestri contengono principalmente C29, C31 e C33 con un alto carbon preference index (CPI) (Xing et al. 2011). La presenza di fitano, un isoprenoide C20, nei sedimenti contenenti un'elevata concentrazione di miscela complessa non risolta di idrocarburi, indica un potenziale residuo di petrolio (Ye et al. 2007).

Tabella 6.21: concentrazioni medie di n° 3 prove ed errore standard di retene, tetraidroretene, pristano, n-alcani C-17 e C-18. Nonché i rapporti tra pristano e fitano, n-C17 e Pristano, n-C18 e fitano. I dati sono in $\mu\text{g kg}^{-1}$ su sostanza secca. LOQ rappresenta il limite di quantificazione del metodo ($\text{LOQ} = 1 \mu\text{g kg}^{-1}$) determinato per ciascuna sostanza come 10xdeviazione standard di n° 4 bianchi. Il simbolo < sta ad indicare che il valore della concentrazione riscontrata è inferiore al limite di quantificazione.

		S1			S2			S3			S4			S5			S6			S7		
Retene	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	5	±	0,2	5	±	0,2	<	±	<	<	±	<	10	±	0,4	14	±	0,56	<	±	<
Tetraidroretene	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	<	±	<	<	±	<	<	±	<	<	±	<	2	±	0,14	3	±	0,21	<	±	<
pristano (Pri)	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	240	±	19,2	820	±	65,6	2345	±	187,6	750	±	60	150	±	12	350	±	28	310	±	24,8
fitano (Phy)	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	150	±	10,5	780	±		2674	±		810	±		120	±		300	±		250	±	
nC-17	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	53	±	5	20	±	2	9117	±	912	548	±	55	20	±	2	20	±	2	29		
nC-18	$\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s.	24	±	2	71	±	6	5694	±	512	462	±	42	51	±	5	53	±	5	66	±	3
nC-17/Pri		0,22			0,02			3,89			0,73			0,13			0,06			0,09 ± 6		
nC-18/Phy		0,16			0,09			2,13			0,57			0,42			0,18			0,26		
Pri/Phy		1,60			1,05			0,88			0,93			1,25			1,17			1,24		

Prodotti per la cura personale (PCPs) e i ritardanti di fiamma (FRs)

In tabella 6.22 sono riportati i dati delle concentrazioni dei prodotti per la cura personale oggetto del presente lavoro, costituiti dalle fragranze muschiate e dalle sostanze utilizzate come filtri UV. Le concentrazioni maggiori si sono state riscontrate nei sedimenti S4 e S5, rispettivamente di 11.7 e 7.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Nel sedimento S4 prevalgono le sostanze utilizzate come filtri UV, mentre nell'S5 prevalgono le fragranze.

Tabella 6.22: concentrazioni medie di n° 3 prove (\pm Errore Standard dell'8%). Sommatoria totale dei prodotti per la cura personale (Σ PCPs), sommatoria delle fragranze muschiate (Σ MF), sommatoria delle sostanze filtri per UV (Σ UF). I dati sono in $\mu\text{g kg}^{-1}$ su sostanza secca. LOQ rappresenta il limite di quantificazione del metodo in $\mu\text{g kg}^{-1}$ determinato per ciascuna sostanza come 10xdeviazione standard di n° 4 bianchi. Il simbolo < sta ad indicare che il valore della concentrazione riscontrata è inferiore al limite di quantificazione.

Sito	Musk fragrances								UV-filters						
	Σ PCPs	ADBI	HHCB	AHTN	MM	MX	MK	MT	Σ MF	EHS	BP-3	4-MBC	IMC	EHMC	Σ UF
LOQ	-	0.2	1.0	1.5	0.3	0.3	0.3	1.0	-	0.7	1.0	0.5	1.0	0.6	-
S1	0.9	<	<	<	<	<	0.4	<	0.4	<	<	0.5	<	<	0.5
S2	2.7	<	<	<	<	0.3	<	<	0.3	0.7	<	0.8	<	0.9	2.4
S3	5.5	<	<	3.2	0.6	<	0.5	<	4.3	<	<	<	<	1.2	1.2
S4	11.7	<	<	2.5	1.3	0.5	<	1.2	5.5	2.4	1.0	0.6	<	2.2	6.2
S5	7.0	<	<	1.8	0.9	<	1.1	<	3.8	1.3	<	0.8	<	1.1	3.2
S6	1.7	<	<	<	<	0.3	<	<	0.3	0.8	<	<	<	0.6	1.4
S7	1.2	<	<	<	0.4	<	<	<	0.4	0.8	<	<	<	<	0.8

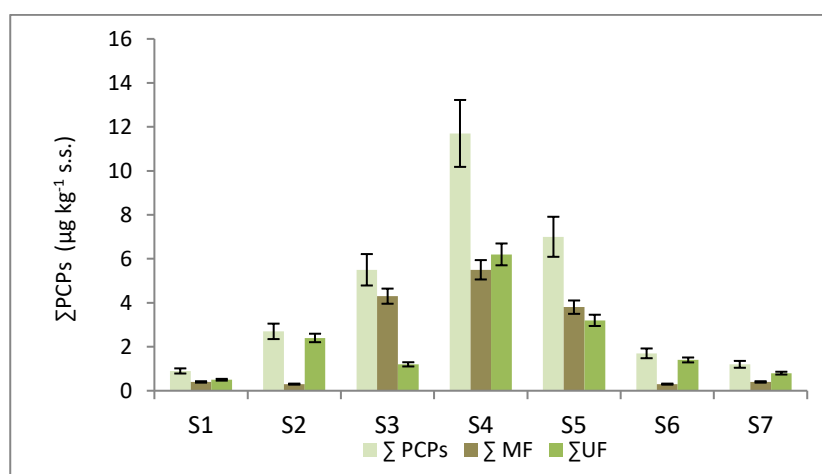


Figura 6.22: sommatorie dei valori medi (n° 3 prove) e relativi errori standard per le fragranze (Σ MF), filtri UV (Σ UF) e la loro sommatoria (Σ MF+ Σ UF) in $\mu\text{g kg}^{-1}$.

In tabella 6.23 sono riportati i dati delle concentrazioni dei ritardanti di fiamma. Le concentrazioni maggiori si sono riscontrate nei sedimenti S4 e S3, rispettivamente di 0.53 e 0.43 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Nel sedimento S4 prevalgono gli OPFRs, mentre nell'S5 prevalgono gli NBFRs.

Tabella 6.23: concentrazioni medie di n° 3 prove (\pm Errore Standard dell'8%). Sommatoria totale dei ritardanti di fiamma (Σ FRs), sommatoria dei ritardanti di fiamma organofosforati (Σ OPFRs), sommatoria dei ritardanti di fiamma bromurati (Σ NBFRs). I dati sono in $\mu\text{g kg}^{-1}$ su sostanza secca. LOQ rappresenta il limite di quantificazione del metodo in $\mu\text{g kg}^{-1}$, determinato per ciascuna sostanza come 10xdeviazione standard di n° 4 bianchi. Il simbolo < sta ad indicare che il valore della concentrazione riscontrata è inferiore al limite di quantificazione.

sito	OPFRs					NBFRs					
	Σ FRs	TCPP	TDCPP	TPP	TCEP	Σ OPFRs	PBEB	HBB	DBDPE	BTBPE	Σ NBFRs
	LOQ	0.09	0.06	0.09	0.08		0.06	0.06	0.07	0.08	
S1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
S2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
S3	0.43	0.10	0.07	<	0.08	0.25	<	<	0.07	0.11	0.18
S4	0.53	0.14	0.09	0.14	<	0.37	<	<	0.07	0.09	0.16
S5	0.35	<	<	<	0.12	0.12	<	0.07	0.08	0.08	0.23
S6	0.28	0.12	<	0.08	<	0.20	<	<	0.08	<	0.08
S7	0.31	<	0.06	<	0.08	0.14	<	<	0.08	0.09	0.17

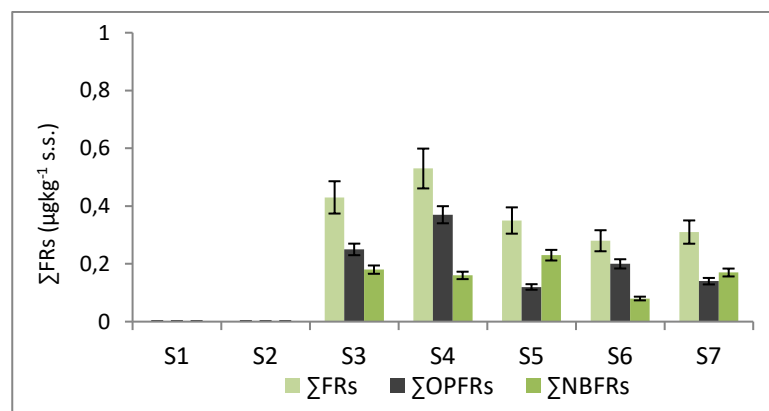


Figura 6.23: sommatorie dei valori medi (n° 3 prove) e relativi errori standard per i ritardanti di fiamma organo fosforati (OPFRs), i ritardanti di fiamma bromurati (NBFRs) e la sommatoria delle due classi di sostanze ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Tabella 6.24: dati di sintesi dei parametri analizzati nei sedimenti.

	u.m.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Σn-alcani	mgkg ⁻¹ s.s.	3.18	3.72	69.29	20.91	3.54	3.84	7.97
C10-C40	mgkg ⁻¹ s.s.	5.0	7.4	321.0	95.0	5.3	14.6	15.5
Σn-alcani /C10-C40	%	64.0	50.6	21.6	22.0	67.0	26.3	51.4
C.O.	gkg ⁻¹ s.s.	9.0	10.0	53.0	34.0	18.0	17.0	9.0
d< 63 μm	% s.s.	1.8	1.4	7.2	15.2	3.5	2.8	4.8
Σ21 PAH	mgkg ⁻¹ s.s.	0.047	0.055	0.076	0.173	0.09	0.044	0.033
ΣPCP	μgkg ⁻¹ s.s.	0.9	2.7	5.5	11.7	7.0	1.7	1.2
ΣFRs	μgkg ⁻¹ s.s.	<	<	0.43	0.53	0.50	0.28	0.31
coprostanolo	μgkg ⁻¹ s.s.	<	<	250	2151	404	515	350
colesterolo	μgkg ⁻¹ s.s.	<	<	2355	195	41	54	39

Tabella 6.25: matrice di correlazione di Pearson.

	C-sum	C10-C40	C.O.	d< 63 μm	Σ21PAH	ΣPCP	ΣFRs	coprostanolo	colesterolo
C-sum	1								
C10-C40	0,9986	1							
C.O.	0,9330	0,9452	1						
d< 63 μm	0,4268	0,4381	0,6231	1					
Σ21PAH	0,2351	0,2581	0,5148	0,8825	1				
ΣPCP	0,3229	0,3418	0,5943	0,8487	0,9730	1			
ΣFRs	-0,0040	0,0189	0,3016	0,8093	0,7766	0,7372	1		
coprostanolo	0,8847	0,8948	0,9705	0,7727	0,6031	0,6560	0,4579	1	
colesterolo	0,8363	0,8485	0,9486	0,8314	0,6766	0,7149	0,5306	0,9945	1

La matrice di Pearson (tabella 6.25) evidenzia come vi sia una buona correlazione ($p < 0.05$) tra il contenuto di particelle fini ($d < 63 \mu\text{m}$) e la concentrazione di PCPs, FRs, PAH e gli steroli. Tale riscontro analitico si spiega con il fatto risaputo che tali microinquinanti organici si trovano soprattutto sulla parte più fine dei sedimenti. Ciò non si è verificato con la sostanza organica e gli idrocarburi totali ($C_{10}\text{-}C_{40}$). A tal proposito, vi è invece un'ottima correlazione tra gli idrocarburi e la sostanza organica ($r = 0.9452$, $p < 0.05$). Infatti, come già sopra discusso, ad eccezione del sedimento S3, per mezzo dell'utilizzo di appropriati indici, è stato possibile ipotizzare che molti di questi idrocarburi siano di origine biogenica.

Per concludere questo capitolo, si vuole evidenziare ancora una volta, dalla stazione di Zevio verso la foce, tutti i sedimenti del fiume Adige sono risultati contaminati da ritardanti di fiamma di nuova generazione (figura 6.25).

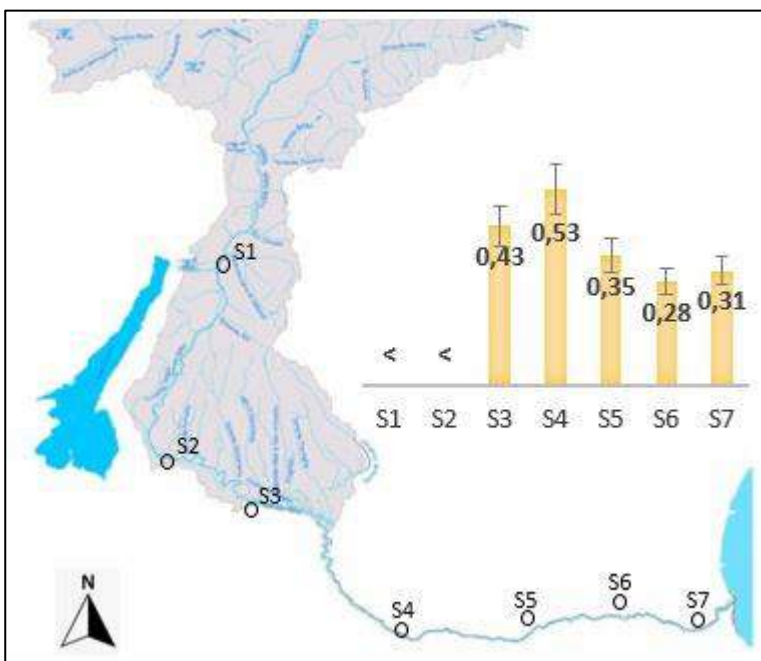


Figura 6.25: Distribuzione spaziale dei ritardanti di fiamma nei sedimenti lungo il tratto di fiume Adige investigati. Sommatoria di OPFRs e NBFRs in $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.s., con la rappresentazione dell'errore standard. Il simbolo "<" sta ad indicare che gli analiti sono risultati inferiori al limite di quantificazione.

6.5 Bibliografia

Abdel-Shafy H.I., M.S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation, Egypt. J. Pet. 25 (2016) 107–123.

Aboul-Kassim, T.A., Simoneit, B.R., 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. Mar. Chem. 54, 135e158.

Aboul-Kassim, T., Simoneit, B., 1997. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt: I. Aliphatic hydrocarbons-characterization and sources. Oceanogr. Lit. Rev. 6, 568.

Alfaro AC, Thomas F, Sergent L, Duxbury M (2006) Identification of trophic interactions within an estuarine food web (northern New Zealand) using fatty acid biomarkers and stable isotopes. Estuar Coast Shelf Sci 70:271–286

Alsalahi, M.A., Latif, M.T., Ali, M.M., Dominick, D., Khan, M.F., Mustaffa, N.I.H., Nadzir, M.S.M., Nasher, E., Zakaria, M.P., 2015. Sterols as biomarkers in the surface microlayer of the estuarine areas. Mar. Pollut. Bull. 93, 278-283.

APAT, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici. (2005). *Gli ecosistemi e i sedimenti: caratterizzazione dei sedimenti*.

Armstrong B., E. Hutchinson, J. Unwin, T. Fletcher, Lung Cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis, Environ. Health Perspect. 112 (9) (2004) 970–978.

Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Ramin, M., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X., 2010a. Characterization of perylene in tropical environment: comparison of new and old fungus comb for identifying perylene precursor in *Macrotermes gilvus* termite nests of Peninsular Malaysia. Environ. Asia 3, 13e19.

Cai, J., Gao, S., Zhu, L., Jia, X., Zeng, X., Yu, Z. (2017). *Occurrence and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Sediment from Hanfeng Lake, Three Gorges, China*. Journal of Environmental Science and Health, Part A 52 (13): 1226–32.

Chase DA, Karnjanapiboonwong A, Fang Y, Cobb GP, Morse AN, Anderson TA. Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. Sci Total Environ. 2012 Feb 1;416:253-60. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.067.

Chiogna, G., Majone, B., Cano Paoli, K., Diamantini, E., Stella, E., Mallucci, S., Lencioni, V., Zandonai, F., Bellin, A. (2016). *A Review of Hydrological and Chemical Stressors in the Adige Catchment and Its Ecological Status*. Science of the Total Environment 540: 429–43.

Commendatore, M., Esteves, J.L., Colombo, J.C., 2000. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia. Argentina levels probable sources. Mar. Pollut. Bull. 40, 989e998.

Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., Esteves, J.L. (2012). Sources and Distribution of Aliphatic and Polyaromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Ushuaia Bay (Tierra Del Fuego, Patagonia, Argentina). Marine Environmental Research 74: 20–31.

Dahl, M., Survo, S., Väitalo, P., Kabiersch, G., Alitalo, O.S., Penttinen, O.P., Rantalainen, A.L. (2019). Identification of Toxicants from a Highly C10–C40-Contaminated Sediment Influenced by the Wood Industry: Petroleum Hydrocarbons or Biogenic Organic Compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 38 (5): 936–46.

Dickhut, R., Canuel, E., Gustafson, K., Liu, K., Arzayus, K., Walker, S., Edgecombe, G., Gaylor, M., MacDonald, E. (2000). Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science & Technology* 34 (21): 4635–40.

Dudhagara D.R., R.K. Rajpara, J.K. Bhatt, H.B. Gosai, B.K. Sachaniya, B.P. Dave, Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India, *Environ. Pollut.* 213 (2016) 338–346.

Fattore, E., Benfenati, E., Marelli, R., Cools, E., Fanelli, R., 1996. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere* 33, 2383e2393.

Gao, X., Chen, S., 2008. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine. Coast. Shelf Sci.* 80, 95e102.

Gao, X., Chen, S., Xie, X., Long, A., Ma, F., 2007. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environ. Pollut.* 148, 40e47.

Gogou, A., Bouloubassi, I., Stephanou, E.G., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Mar. Chem.* 68, 265e282.

Harji, R.R., Yvenat, A., Bhosle, N.B., 2008. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. *Environ. Int.* 34, 959e965.

Harvey HR (1994) Fatty acids and sterols as source markers of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope. *Deep Sea Res II* 41:783–796

Hu, L., Guo, Z., Feng, J., Yang, Z., Fang, M., 2009. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Mar. Chem.* 113, 197e211.

Hu, N.-j., Huang, P., Liu, J.-h., Ma, D.-y., Shi, X.-f., Mao, J., Liu, Y., 2014. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Yellow River Estuary, China. *Environ. Earth Sci.* 71, 873e883.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (2010a). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 93, 9–38.

ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. (2011). Standard di qualità di sedimenti fluviali e lacustri. Criteri e proposta.

ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. (2011). Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati.

ISTISAN, Istituto Superiore di Sanità. (2003). Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti.

Keshavarzifard M., F. Moore, B. Keshavarzi, R. Sharifi, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment and sea urchin (*Echinometra mathaei*) from the intertidal ecosystem of the northern Persian Gulf: distribution, sources, and bioavailability, *Mar. Pollut. Bull.* 123 (2017) 373–380.

King A.J., J.W. Readman, J.L. Zhou, Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton Marina, UK, *Mar. Pollut. Bull.* 48 (2004) 229–239.

Knopper L., C. Scott Dupree, Review: Alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish and Risk to Human Health: Implications for Ecological and Human Health Risk Assessments in the Alberta Oil Sands, MES Research Project (2015).

Laflamme, R., Hites, R. (1978). The Global Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (3): 289–303.

Li, J., Dong, H., Zhang, D., Han, B., Zhu, C., Liu, S., Liu, X., Ma, Q., Li, X., 2015a. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 485e490.

Liu, Y., Chen, L., Huang, Q., Li, W., Tang, Y., Zhao, J. (2009). Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of The Total Environment* 407 (8): 2931–38.

Manzetti S., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation, *Polycycl. Aromat.* 33 (2013) 311–330.

Matić Bujagić I, Grujić S, Jauković Z, Laušević M. Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. *Environ Pollut.* 2016 Jun;213:76-83. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.036.

Matić I, Grujić S, Jauković Z, Laušević M. Trace analysis of selected hormones and sterols in river sediments by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2014 Oct 17;1364:117-27. doi: 10.1016/j.chroma.2014.08.061.

Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213 e 250.

Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. The Early Diagenesis of Organic Matter in Lacustrine Sediments, *Organic Geochemistry*. Springer, pp. 185e209.

Milačić, R., Ščančar, J., Murko, S., Kocman, D., Horvat, M., 2010. A complex investigation of the extent of pollution in sediments of the Sava River. Part 1: selected elements. *Environ. Monit. Assess.* 163, 263–275.

Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., Doumenq, P., 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Mar. Pollut. Bull.* 54, 566e575.

Mohd TN, Pang SY, Abdullah NA, Suratmam S (2013) Composition and sources of aliphatic lipids and sterols in sediments of a tropical island, southern South China Sea: preliminary assessment. *Environ Monit Assess* 185:10209–10216

Ogunfowokan A.O., O.I. Asubiojo, O.S. Fatoki, Isolation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface runoff and sediments, *Water Air Soil Pollut.* 147 (2003) 245–261.

- Patton D., A.D. Reeves, Sterol Concentrations and Temporal Variations on the North Shore Mudflats of the Firth of Tay, Scotland, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 38, Issue 7, 1999, Pages 613-618
- Pavoni, B., Duzzin, B., Donazzolo, R. (1987). Contamination by chlorinated hydrocarbons (ddt, pcbs) in surface sediment and macrobenthos of the river Adige (Italy). *The Science of the Total Environment*, 65: 21–39.
- Peck AM, Linebaugh EK, Hornbuckle KC. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environ Sci Technol*. 2006 Sep 15;40(18):5629-35. doi: 10.1021/es060134y.
- Pheiffer, W., Quinn, L., Bouwman, H., Smit, N.J., Pieters, R. (2018). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from a Typical Urban Impacted River: Application of a Comprehensive Risk Assessment. *Ecotoxicology* 27 (3): 336–51.
- Punyu, V., Harji, R., Bhosle, N., Sawant, S., Venkat, K., 2013. n-Alkanes in surficial sediments of Visakhapatnam harbour, east coast of India. *J. Earth Syst. Sci.* 122, 467e477.
- Quemeneur, M., Marty, Y., 1994. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Res.* 28, 1217-1226.
- Ranjbar Jafarabadi, A., Riyahi Bakhtiari, A., Aliabadian, M., and Shadmehri Toosi, A. (2017). Spatial Distribution and Composition of Aliphatic Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Hopanes in Superficial Sediments of the Coral Reefs of the Persian Gulf, Iran. *Environmental Pollution* 224: 195–223.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. (2008). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. *Atmospheric Environment* 42 (13): 2895–2921.
- Resmi, P., Manju, M., Gireeshkumar, T., Kumar, C.R., Chandramohanakumar, N., 2016. Source characterisation of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: inferences from bulk characterisation and hydrocarbon biomarkers. *Regional Stud. Mar. Sci.* 7, 43e54.
- Richter H., J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26 (2000) 565–608.
- Rügner, H., Schwientek, M., Milačić, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Paunović, M., Laschou, S., Laschou, Kalogianni, E., Skoulikidis, N., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Chiogna, G., Martinez, E., López de Alda, M., Díaz-Cruz, M.S., Grathwohl, P. (2019). Particle Bound Pollutants in Rivers: Results from Suspended Sediment Sampling in Globaqua River Basins. *Science of The Total Environment* 647: 645–52.
- Salmaso, N., Zignin, A., Centis, B., Maiolini, B., Bruno, M.C., Zambiasi, M., Angheben, R., Dell'Acqua, N. (2010). Caratteristiche Ecologiche Del Fiume Adige Lungo Gradienti Longitudinali: Effetti Della Regimazione Idrologica 24 (1): 197–213.
- Sanil Kumar, K.S., Nair, S.M. Predominance and Sources of Alkane and Fatty Acid Biomarkers in the Surface Sediments of Chitrapuzha River (South India). *Bull Environ Contam Toxicol* 94, 496–502 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1501-0>
- UNI EN ISO 16703. (2011). Determination of content of hydrocarbon in the range C10-C40 by gas chromatography.

UNI EN 15936. (2012). Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo - Determinazione del carbonio organico totale (TOC) mediante combustione secca.

Vecchiato, M., Bonato, T., Bertin, A., Argiriadis, E., Barbante, C., Piazza, R. (2017). Plant Residues as Direct and Indirect Sources of Hydrocarbons in Soils: Current Issues and Legal Implications. *Environmental Science and Technology Letters* 4 (12): 512–17.

Vecchiato, M., Turetta, C., Patti, B., Barbante, C., Piazza, R., Bonato, T., Gambaro, A. (2018). Distribution of Fragrances and PAHs in the Surface Seawater of the Sicily Channel, Central Mediterranean. *Science of the Total Environment* 634: 983–89.

Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *J. Chromatogr. A* 843, 369e411.

Venkatesan, M. (1988). Occurrence and Possible Sources of Perylene in Marine Sediments-a Review. *Marine Chemistry* 25 (1): 1–27.

Wilcke W., Synopsis Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163 (2000) 229–248.

Wick A.F., N.W. Haus, B.F. Sukkariyah, K.C. Haering, W.L. Daniels, A.F. Wick, W.L. Daniels (Eds.), *Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review*, Virginia Tech, 2011.

Wilcke W., Synopsis Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163 (2000) 229–248.

Wilson S.C., K.C. Jones, Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review, *Environ. Pollut.* 81 (1993) 229–249.

Wolska L., A. Mechlinska, J. Rogowska, J. Namiesnik, Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment, *Environ. Sci. Tech.* 42 (2012) 1172–1189.

Xing, L., Zhang, H., Yuan, Z., Sun, Y., Zhao, M., 2011. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. *Cont. Shelf Res.* 31, 1106e1115.

Ye Z, Weinberg HS, Meyer MT (2007) Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Anal Chem* 79:1135–1144

Zhang, C., Wang, Y., Qi, S., 2008. Identification and significance of sterols in MSW landfill leachate. *J. Chromatogr. B* 874, 1-6.

Zhang L, Yin K, Wang L, Chen F, Zhang D, Yang Y (2009) The sources and accumulation rate of sedimentary organic matter in the Pearl River Estuary and adjacent coastal area, Southern China. *Estuar Coast Shelf Sci* 85:190–196

7. La caratterizzazione dei terreni golenali

Innanzitutto, si vuole descrivere le caratteristiche delle golene, allo scopo di motivare la scelta di alcuni punti di campionamento dei terreni proprio all'interno di queste aree.

Con il termine di golena si fa riferimento a quello spazio piano compreso tra la riva di un corso d'acqua e il suo argine.

È in genere un'area molto vasta che può ricevere saltuariamente le acque del fiume stesso durante gli eventi alluvionali, svolgendo così la funzione idraulica di invaso di emergenza per "smorzare" la piena e ridurre così il rischio idrogeologico associato.

La naturale facilità con la quale la golena può essere sommersa dal proprio corso d'acqua, e quindi di ricevere gran parte del suo materiale limoso presente in sospensione, è all'origine della sua elevata fertilità. Nelle golene dell'Adige spesso vi si ritrovano rami o meandri abbandonati del fiume chiamati lanche. Ovviamente, queste sono le occasioni nelle quali anche eventuali contaminanti presenti nelle acque, sia in forma disciolta che adsorbiti sui sedimenti, possono interessare il suolo di queste porzioni di territorio.

La vegetazione presente nella golena può contribuire notevolmente a rallentare la velocità della piena ed è un fattore di rallentamento dell'azione, a volte dirompente, della corrente di acqua. In alcune zone sono presenti vere e proprie coltivazioni o pioppeti industriali. Esempi di pioppeti di notevole estensione si trovano nel tratto che bagna Anguillara Veneta e Cavarzere.

La golena può essere aperta o chiusa:

- chiusa se è situata tra l'argine maestro e un argine consortile che la protegga. In tal caso le inondazioni sono meno frequenti ed è anche possibile trovare edifici all'interno di essa;
- aperta se non è protetta da alcun argine e in caso di piena del corso d'acqua viene subito inondata.

Più in generale, quando si parla di golene ci si riferisce ad un contesto più generale detto ambiente ripario.

"L'ambiente ripario è una zona d'interfaccia o ecotono tra l'ambiente acquatico in senso stretto e il territorio circostante, contigua al corso d'acqua ed ancora interessata dalle piene o dalla falda freatica fluviale.

La definizione di ambiente ripario è strettamente connessa a quella di vegetazione riparia: è proprio la presenza delle formazioni vegetali riparie che delimita ed evidenzia l'esistenza di una zona riparia, rendendo possibile la distinzione tra aree prossime all'alveo, in cui la vegetazione è ancora influenzata dal corso d'acqua, e aree circostanti in cui sono insediate le formazioni zonali.

Dal punto di vista strutturale, la copertura vegetale degli ambienti ripari è costituita da diverse formazioni che s'insediano, una di fianco all'altra, con sviluppo parallelo rispetto al corso d'acqua, a partire dal limite esterno dell'alveo di morbida, strutturandosi in fasce di vegetazione.

Il popolamento della fascia a erbacee pioniere di greto che si sviluppa nell'alveo di morbida non viene considerato ripario, ma piuttosto appartenente all'insieme dei popolamenti acquatici in senso lato.

Esternamente ad esso, nella porzione di letto definibile come alveo di piena, si rinvengono le formazioni arbustive riparie, generalmente a prevalenza di salici (saliceti arbustivi).

Le formazioni arboree riparie, spesso a prevalenza di ontani (ontaneti) e/o di salici arborei saliceti e pioppi, si insediano esternamente agli arbusteti (figura 7.1).

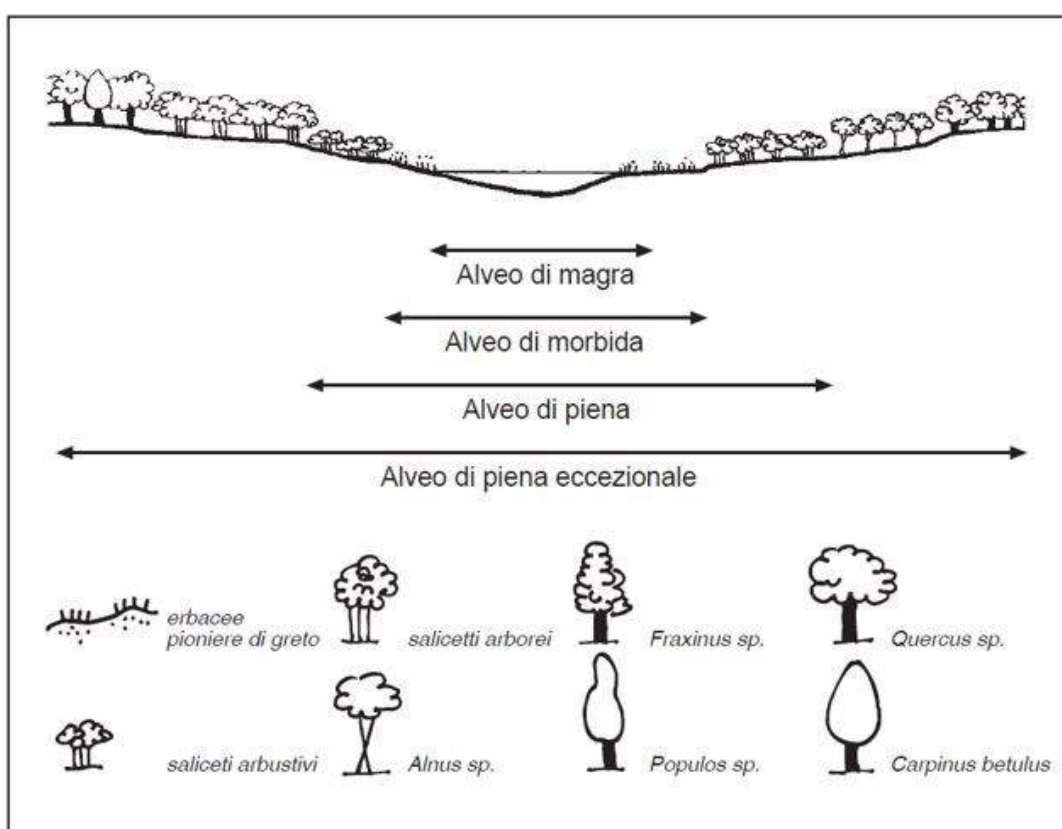


Figura 7.1: Distribuzione delle tipologie di vegetazione riparia lungo una sezione trasversale (ANPA, 2003).

Il pesante impatto antropico degli ultimi decenni sulle zone riparie, con interventi quali canalizzazioni e prelievi, ha portato alla distruzione spesso totale della vegetazione igrofila primaria, trasformando notevolmente sia la componente biotica, sia quella abiotica dell'ecosistema.

Tranne in rari casi, la vegetazione riparia risulta profondamente alterata o ridotta ad una fascia molto sottile, spesso sostituita da specie esotiche che, essendo in gran parte invasive, diminuiscono la naturalità e la biodiversità degli ecosistemi fluviali.

Nell'ambito delle aree riparie si svolgono anche importanti processi di accumulo e rimozione di nutrienti: la copertura vegetale ha un ruolo fondamentale in tali processi e assume funzioni tampone tanto più efficaci quanto più è strutturata e sviluppata. Le formazioni arboree riparie,

infatti, garantiscono accumulo di nutrienti a corto termine in biomassa non legnosa e accumulo a lungo termine in biomassa legnosa” (ANPA, 2003).

7.1 Punti di campionamento

Come evidenziato nel capitolo precedente, nei sedimenti del fiume Adige sono state ritrovate sostanze chimiche prioritarie ed emergenti, quali ritardanti di fiamma, prodotti per la cura personale, idrocarburi policiclici aromatici. Date le frequenti inondazioni di alcune zone golenali del fiume Adige, risultava interessante poter valutare l'eventuale presenza di queste sostanze nei terreni di queste aree. Inoltre, allo scopo di poter capire se la contaminazione sia un fenomeno che interessa anche altre golenali, il campionamento è stato esteso ad aree pertinenti ad altri corsi d'acqua e a terreni che, per storia ed usi, non fossero stati soggetti ad attività antropiche.

I terreni delle aree golenali e delle aree boschive sono stati campionati tra marzo e aprile 2018 nei siti indicati nella planimetria di figura 7.2.



Figura 7.2: Siti di campionamento dei terreni golenali e boschivi.

(a): <https://en.wikipedia.org/wiki/Veneto>; (b)= <http://viaggidialex.altavista.org/imm/venetoc1.htm>;

(c)= Google Earth Pro.

Le coordinate geografiche dei punti di campionamento sono riportate nella Tabella 7.1.

Tabella 7.1: coordinate geografiche Gauss-Boaga dei punti di campionamento dei terreni.

Località	Denominazione Campione	Lat	Long
Fiume Fratta – località Valli Mocenighe - Piacenza d'Adige (PD)	Fratta 1	45,151637	11,541004
	Fratta 2	45,151384	11,541686
	Fratta 3	45,151487	11,542626
Fiume Adige - Castelbaldo (RO)	Adige 1	45,116402	11,453802
	Adige 2	45,116491	11,452358
	Adige 3	45,117486	11,449868
Fiume Po - Bergantino (RO)	Po 1	45,058666	11,264343
	Po 2	45,057985	11,264772
	Po 3	45,058337	11,265909
	Po 4	45,058821	11,267523
Fiume Sile – zona umida di San Michele Vecchio – Roncade (TV)	Sile 1	45,588857	12,358038
	Sile 2	45,590246	12,357357
Cessalto (TV) - Bosco Olmè	Cessalto 1	45,697675	12,621214
	Cessalto 2	45,697740	12,619913
	Cessalto 3	45,698439	12,618361
	Cessalto 4	45,699709	12,615590
	Cessalto 5	45,700743	12,616153
Parco dello Storga - Carbonera (TV)	Storga 1	45,693906	12,273875
	Storga 2	45,693268	12,274563
	Storga 3	45,691711	12,273317
Cornuda (TV) – Località Fornaci Fagarè	Cornuda 1	45,840048	11,971464
	Cornuda 2	45,840345	11,974352
	Cornuda 3	45,839640	11,975087
	Cornuda 4	45,838640	11,974016
	Cornuda 5	45,838019	11,971012
Garzaia di Pederobba – Pederobba (TV)	Pederobba 1	45,881478	11,961456
	Pederobba 2	45,884074	11,959237
	Pederobba 3	45,885173	11,957668



Figura 7.3: Immagine relativa ai punti di campionamento del fiume Fratta - località Valli Mocenighe - Piacenza d'Adige (PD). Fratta 1: Terreno limitrofo al fiume. Fratta 2 e Fratta 3: terreno golenale (Google Earth Pro).



Figura 7.4: Immagine relativa ai punti di campionamento del fiume Adige – presso il comune di Castelbaldo (RO). Adige 1, Adige 2 e Adige 3: terreno golenale (Google Earth Pro).



Figura 7.5: Immagine relativa ai punti di campionamento del fiume Po – presso il comune di Bergantino (RO). Po 1, Po 2, Po 3 e Po4: terreno golenale (Google Earth Pro).

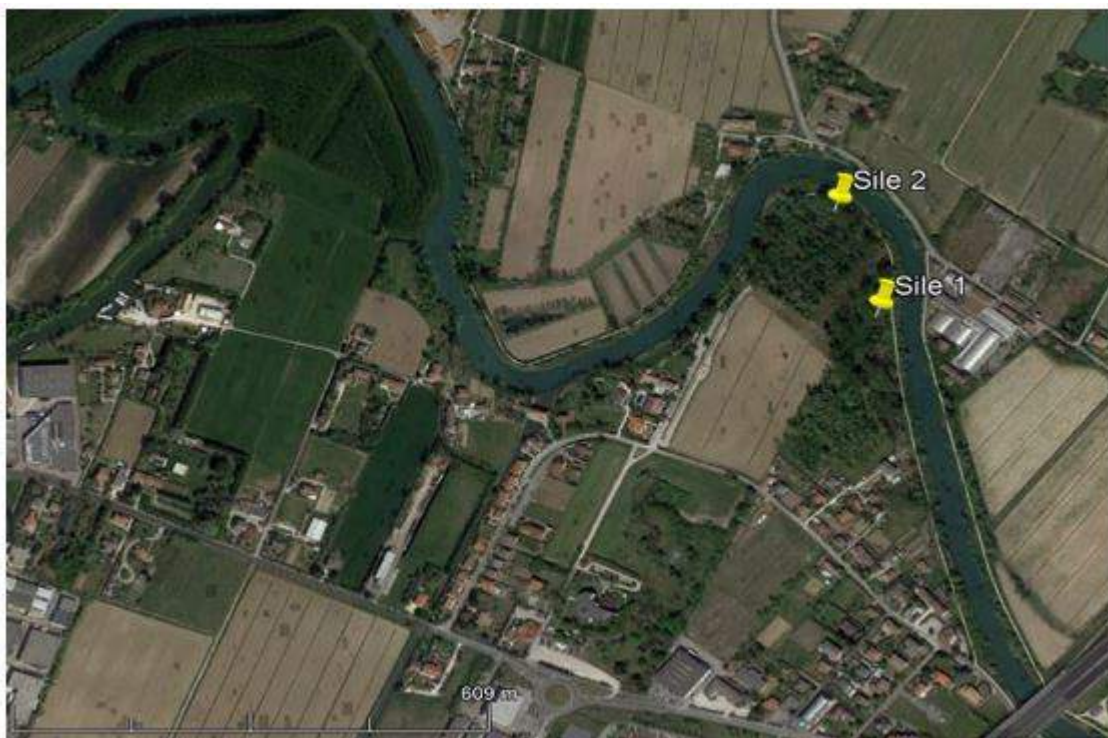


Figura 7.6: Immagine relativa ai punti di campionamento del fiume Sile – presso zona umida di San Michele Vecchio – Roncade (TV). Sile 1, Sile 2: terreno golenale (Google Earth Pro).

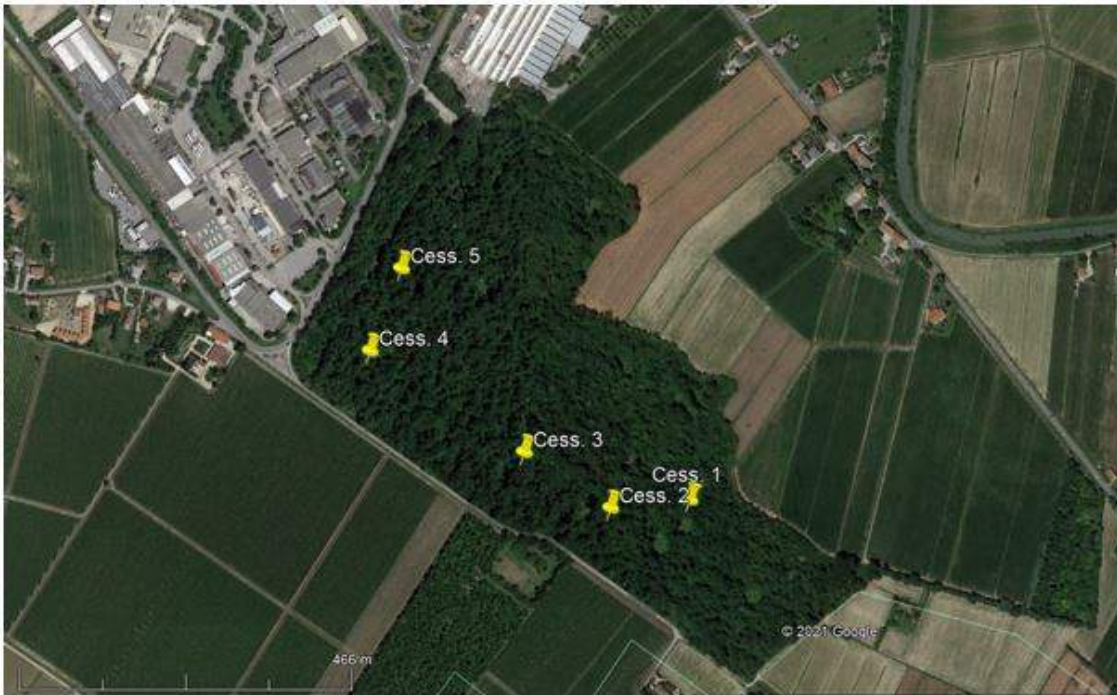


Figura 7.7: Immagine relativa ai punti di campionamento a Cessalto (TV) - Bosco Olmè Cessalto 1-5: terreno boschivo (Google Earth Pro).



Figura 7.8: Immagine relativa ai punti di campionamento presso il parco dello Storga - Carbonera (TV). Storga 1-3: terreno boschivo (Google Earth Pro).

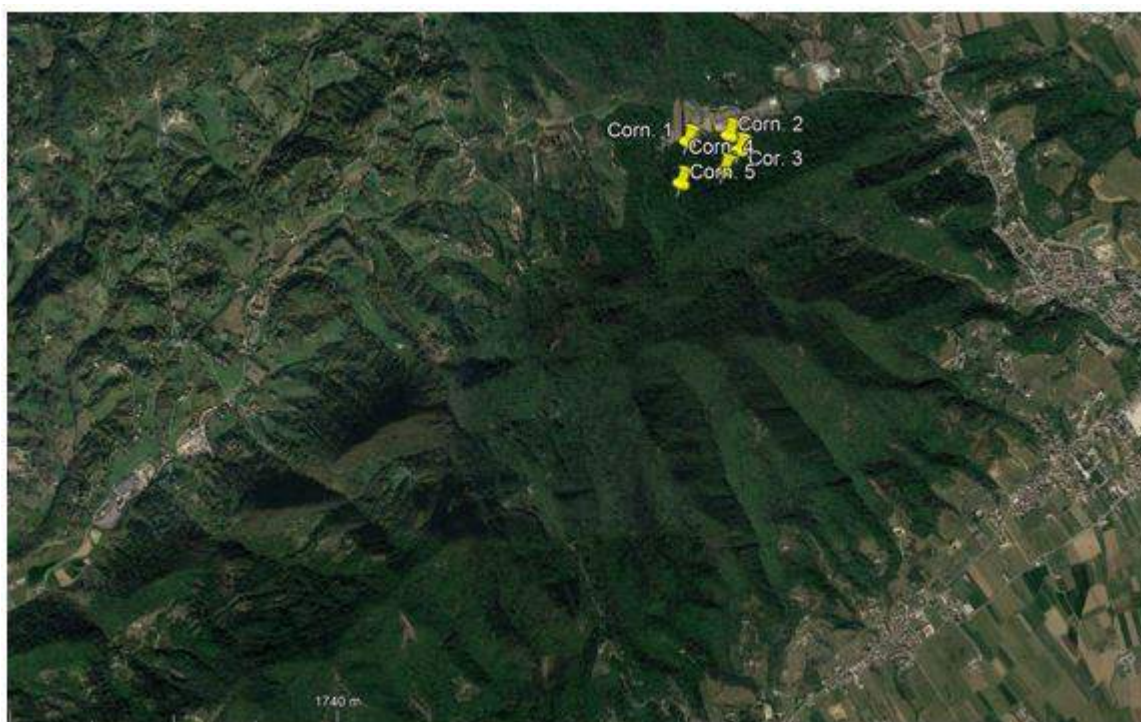


Figura 7.9: Immagine relativa ai punti di campionamento del Bosco del Fagarè Cornuda (TV) – Località Fornaci Fagarè. Cornuda 1-5: terreno boschivo ((Google Earth Pro).



Figura 7.10: Immagine relativa ai punti di campionamento presso Garzaia di Pederobba – Pederobba (TV). Pederobba 1-3: terreno boschivo (Google Earth Pro).

7.2 Descrizione delle zone oggetto di campionamento

Si riporta una breve descrizione delle zone ove sono stati effettuati i campionamenti dei terreni golenali e boschivi allo scopo motivare compiutamente le scelte effettuate.

7.2.1 Fiume Fratta – località Valli Mocenighe - Piacenza d'Adige (PD)

Rappresenta la continuazione del fiume Togna, il quale riceve l'acqua dalla Roggia di Arzigano nel vicentino, assumendo questa denominazione nel punto in cui parte da Cologna Veneta (VR). Dopo aver attraversato il territorio di Pressana, scorre per un tratto in provincia di Padova (comune di Montagnana), per poi tornare in provincia di Verona attraversando Bevilacqua. Si riporta quindi nel padovano (comune di Urbana) e, nei dintorni di Merlara, piega decisamente verso est. Giunto in comune di Vighizzolo d'Este, le sue acque contribuiscono alla formazione del canale Gorzone.

Da quarant'anni è sottoposto allo scarico delle acque contaminate dai reflui conciarci di cinque depuratori vicentini nelle proprie acque superficiali, mentre da tre anni si trova coinvolto in uno dei disastri ambientali più significativi del Veneto: l'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche, meglio conosciute come Pfas.

7.2.2 Fiume Po - Bergantino (RO)

È il fiume più lungo presente nel territorio italiano, attraversa le regioni più importanti del nord e registra il bacino idrografico più esteso (71000 km²). Molto spesso, nei periodi primaverili e autunnali, quando ingrossa, le sue acque interessano le aree golenali.

Le pressioni antropiche causate su questo fiume dagli scarichi dei depuratori delle acque reflue, dall'agricoltura, dal *run-off* di sostanze chimiche, dalla carenza idrica legata in particolare alla siccità e dalle centrali idroelettriche, rimangono alte, compromettendone lo stato chimico ed ecologico. Molte sostanze note sono state ritrovate nelle sue acque, come per esempio i pesticidi utilizzati nelle coltivazioni così diffuse nella Pianura Padana; altre sostanze, prodotte industrialmente per vari usi e scaricate nelle acque a causa di scarsa, o assente, efficacia depurativa degli impianti di trattamento possono essere presenti nelle acque, ma non vengono monitorate. I rapporti ISPRA (n° 282/2018 e n° 334/2020), ben descrivono questo particolare stato di pressione sulle acque del fiume PO (figure 7.11-7.13).

Nell'aprile 2019, ARPA Veneto (ARPAV 2019), in seguito alla emergenza PFAs, ha riscontrato la presenza di di C₆O₄, una miscela multi-componente di diastereoisomeri del composto Ammonio ((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-il)ossi) difluoro acetato, appartenenti ai PFAs, in quantità di alcune decine di nanogrammi per litro. L'inquinante emergente era in passato

stato ritrovato nelle acque contaminate nei pressi dello stabilimento della Miteni, che lo utilizzava nel processo produttivo a sostituzione dei Pfas tradizionali. Basti pensare che per questa sostanza gli standard analitici commerciali non sono disponibili e le analisi, ad oggi, sono solo di tipo semi-quantitativo.



Figura 7.11: Livelli di contaminazione da pesticidi delle acque superficiali nel 2016. Fonte Ispra, 2018

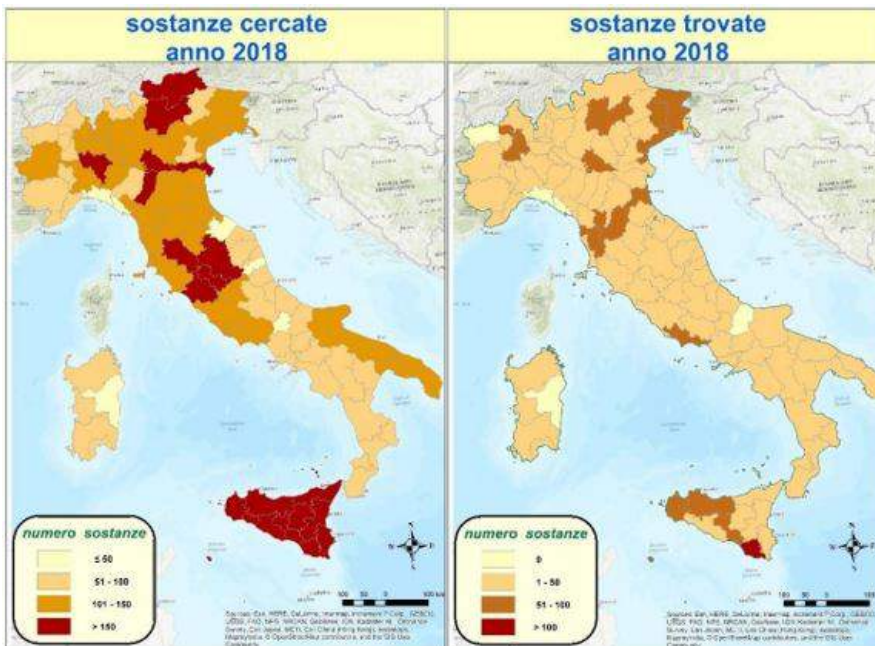


Figura 7.12: ricerca e ritrovamento dei pesticidi nel 2018 (Rapporto ISPRA 2020)



Figura 7.13: Livelli di contaminazione da pesticidi delle acque superficiali nel 2018 (Rapporto ISPRA 2020)

7.2.3 Fiume Sile – zona umida di San Michele Vecchio – Roncade (TV)

Il fiume nasce da varie risorgive presenti nei comuni di Veduggio (TV) e Piombino Dese (PD).

Il suo percorso zigzagante si sposta da ovest verso est, scorrendo verso la laguna veneziana, dopo aver attraversato il capoluogo della Marca, trasferendo le sue acque sul vecchio letto del fiume Piave. Sfocia quindi nell'Adriatico, dividendo il Lido di Jesolo dal Litorale del Cavallino. Secondo l'ultimo rapporto di Goletta Verde (luglio 2020), degli undici punti monitorati sul litorale Veneto,

risulta fortemente inquinato il punto analizzato proprio sulla foce del fiume Sile, in località Cavallino Treporti.

Il sito oggetto di campionamento è inserito all'interno del Parco Naturale del Fiume Sile; si tratta di una delle riserve più importanti del Veneto, perché residuo dell'antica palude che un tempo arrivava alle porte di Treviso. Comprende ampi tratti dell'ambiente tipico delle acque di risorgiva, ricco di meandri con abbondante vegetazione riparia e flottante. Nei perimetri delle sue aree sono per la maggior parte presenti zone agricole tradizionali, zone umide laterali al corso del fiume, zone boschive, arbustive e prative naturali (o seminaturali), ambiti agricoli a seminativo e a vigneto e alcune zone ad urbanizzazione diffusa (VINCA comune di Roncade, 2010).

7.2.4 Cessalto (TV) - Bosco Olmè

Il Bosco di Olmè è - oggi - un bosco misto formato essenzialmente da alberi quali il Salice bianco, il Carpino, la Quercia, l'Olmo, il Pioppo nero e il Pioppo bianco, l'Acerò, il Frassino, il Platano e la Robinia; da arbusti quali il Sambuco, il Viburno, il Nocciolo e il Ligustro. È caratterizzato da un ricco sottobosco formato da numerosissime specie erbacee, fra le quali l'Ortica, la Parietaria, il Polygonum, l'Anemone, la Clematis, il Ranuncolo, l'Hypericum, il Chelidonium, l'Agromonia, la Potentilla, la Rosa canina, il Trifoglio, la Viola, l'Edera, la Primula, la Campanula, il Convolvolo, la Pulmonaria, l'Helianthus, la Centaurea, la Valeriana, l'Achillea e il Tarassaco. È un bosco naturale, che si è prodotto e perpetuato spontaneamente ed è formato da parecchie specie arboree, rappresentate da esemplari che non sono tutti coetanei. Si tratta, pertanto, di un bosco ceduo misto.

Il valore di questo bosco spontaneo residuale di pianura è bene evidenziato da Michele Zanetti nel libro «Il bosco Olmè di Cessalto. Guida didattica naturalistica»

Il Bosco è lambito dal Piavon, che è un corso d'acqua del Veneto sud-orientale. Questo canale deriva dal fiume Lia il quale nasce da una risorgiva-lago a Oderzo, si unisce poi al Grassaga per formare il canale Brian. Quest'ultimo, attraverso varie diramazioni, si immette nel Piave e nel Livenza.

7.2.5 Parco dello Storga - Carbonera (TV)

Il Parco dello Storga è stato realizzato attraverso un intervento di recupero e sistemazione ambientale dell'ex Azienda Agricola Provincia Sant'Artemio, che in passato era stata Colonia Ergoterapica dell'Ospedale Psichiatrico Sant'Artemio. La superficie complessiva dell'Azienda è di 67 ha. Il Programma Risorgive Storga ha previsto il graduale recupero dell'area dal punto di vista naturalistico con interventi di ripristino ambientale, tra cui la realizzazione di un'area umida ed il

ripristino del paleoalveo del Rio Piavone, l'impianto di formazioni boschive con specie autoctone e ad indirizzo naturalistico su 49 ettari. Il conduttore dell'azienda, la Provincia di Treviso, ha inizialmente proseguito il modello produttivo dell'ex Colonia Ergoterapica, con la coltivazione di seminativi, foraggi ed erbai e l'allevamento animale. Successivamente, per alcuni anni, l'azienda è stata interessata dal regime del "set-aside", la non coltivazione dei terreni per ridurre il fenomeno delle eccedenze di alcune produzioni agroalimentari. Infine, più di recente, la PAC ha subito una profonda riforma, con lo sviluppo delle componenti ambientali ed ecologiche dell'attività agricola e la proposta di nuove misure di intervento non più basate sulla semplice "non coltivazione" ma sul recupero e lo sviluppo di nuovi modelli produttivi, tra cui l'impianto di formazioni boschive. A cavallo tra il 1996 ed il 1997 si realizza la prima fase del "Programma Risorgive Storga", con il ripristino del corso originario del Rio Piavone e la realizzazione di un'area umida; nel biennio successivo si completa l'impianto boschivo su una superficie di 49.79 ha. Ulteriore peculiarità ed elemento distintivo del Parco è la presenza, al suo interno, di alcuni esempi di quel singolare sistema idrologico conosciuto come "risorgive", cioè aree nelle quali, per la presenza di strati impermeabili profondi, le acque affiorano in superficie creando sistemi ecologici unici. "Il fenomeno delle risorgive, legato alla spontanea risalita in superficie delle acque di falda quando esse incontrano sedimenti impermeabili, assicura una disponibilità idrica costante in termini di portata e temperatura. Le acque che vanno ad alimentare un reticolo di corsi d'acqua, hanno favorito la comparsa di un assetto vegetale con caratteristiche di originalità rispetto agli altri corsi d'acqua di pianura." Per le caratteristiche di continuità della portata nell'arco dell'anno rispetto ad altri corsi d'acqua a regime torrentizio che solcano la pianura trevigiana e per la temperatura costante delle acque nelle stagioni, la vegetazione è qui specializzata, peculiare e di grande pregio. Questo avviene in ambiti anche molto ristretti. Se pensiamo, infatti, che al di fuori delle polle o dei corsi d'acqua le condizioni di umidità possono variare anche bruscamente avremo, di conseguenza che in pochi metri vi possono essere condizioni ambientali tali da determinare la ricchezza e variabilità di specie vegetali presenti. Si distinguono in queste aree ristrette, la vegetazione acquatica (con le radici immerse nell'acqua), la vegetazione palustre (costanza e variabilità della presenza dell'acqua) e la vegetazione ripariale (del bordo dei corsi d'acqua e degli stagni) caratterizzata dalla modalità di disposizione delle specie vegetali tipica. Tratto dal sito della Provincia di Treviso (<http://www.ilparcopiubello.it/>).

7.2.6 Cornuda (TV) – Località Fornaci Fagarè- Bosco Fagarè

Ci si trova nel territorio del comune di Cornuda, che si estende alla destra del Piave, Si tratta di una zona che è in gran parte collinare. La porzione che si trova a nord-est comprende l'estremità orientale dei colli Asolani che si sviluppano sino ad Asolo. La parte più elevata si trova sul monte Sulder (472 m) che domina il paese da ovest.

Si tratta di un bosco a composizione varia, molto esteso, che si è ben conservato nel tempo, con esemplari di frassino maggiore, carpino, farnia e ampie macchie di pungitopo. In questa area collinare vi sono numerose testimonianze della storia locale come le miniere di lignite e le trincee

della Grande Guerra, oltre al piccolo specchio d'acqua della Busa dei pes, una delle aree umide di riproduzione del rospo comune (Piano di Assetto del territorio, comune di Cornuda, 2015).

7.2.7 Garzaia di Pederobba – Pederobba (TV)

Garzaia di Pederobba si trova all'interno del sito di rete Natura 2000 classificato come ZPS IT3240034: La Garzaia di Pederobba è Sito di Interesse Comunitario (SIC IT3230088): Fiume Piave dai Maserot alle Grave di Pederobba. Ricade in una zona di grande valore naturalistico tra le provincie di Treviso (nei territori comunali di Pederobba, Valdobbiadene e Segusino) e di Belluno (nel comune di Fener), dove il Piave si immette nell'area pedemontana, ed ha una estensione di circa 5 ettari.

L'alveo del fiume in questo tratto è caratterizzato da ampie distese di ghiaia, da boschi ripariali dominati da pioppi e salici, con sottobosco rado e da terrazzamenti ricoperti da vegetazione erbacea, tipica delle zone a "magredo".

L'area è circondata da due corsi d'acqua: il fiume Piave, a carattere torrentizio e le risorgive delle fontane di S. Giacomo, a scorrimento lento (<http://www.lipu.it/>).

7.3 Modalità di campionamento

Il campionamento è stato eseguito tra marzo ed aprile del 2018.

Per ogni sito di campionamento è stata stabilita una griglia quadrata di 20 m per 20 m. I campioni di terreno sono stati raccolti alla profondità tra 0-40 cm, avendo cura di scartare il cotico, con una trivella olandese manuale sui quattro angoli e al centro della griglia quadrata così costruita. I cinque incrementi di terreno raccolti all'interno della griglia sono stati opportunamente miscelati, garantendo la rappresentatività dell'area. Circa 2 kg di materiale sono stati posti in sacchetti di alluminio ed etichettati, quindi trasportati refrigerati tra 0-4 °C in laboratorio e qui conservati a -20 °C fino alle analisi (Tomczyk et al., 2020). In totale sono stati raccolti 28 campioni.

7.4 Materiali e metodi

7.4.1 Determinazione del Carbonio Organico (TOC)

Il metodo utilizzato è quello descritto nella norma UNI EN 15936:2012, parte B.

Principio del metodo

Con questa procedura, i carbonati presenti nel campione vengono preventivamente rimossi mediante trattamento del campione con acido cloridrico per 12 ore a 40 °C. Il biossido di carbonio rilasciato nello step successivo di combustione a 1200 °C, in atmosfera di ossigeno, viene quantificato mediante rivelatore a conducibilità termica, correlandolo poi al valore di TOC del campione. Viene effettuata la calibrazione dello strumento mediante utilizzo dello standard a concentrazione nota di idrogeno ftalato di potassio ed acetanilide ed un controllo di calibrazione con Na₄-EDTA. Il gas carrier utilizzato è l'elio.

Materiali

Idrogeno ftalato di potassio, acetanilide e Na₄-EDTA, tutti con purezza > 99%, sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich, mentre l'Acido cloridrico, grado *ACS Reagent*, 37%, è della Honeywell Fluka™.

Apparecchiature

Analizzatore di carbonio CHNS Vario EL Cube (Elementar Analytical, Germany) equipaggiato con detector a termo conducibilità (TCD).

Quality Control

Allo scopo di assicurare il controllo qualità, sono state eseguite tre repliche analitiche sul sedimento marino certificato n° 1944 (Valore certificato: 4.4 % ± 0.3 % in frazione di massa), della National Institute of Standards & Technology.

È stato ottenuto il seguente valore medio ed errore standard: 4.3% ± 0.4% p/p.

7.4.2 Determinazione degli idrocarburi (HC) totali

Il metodo utilizzato è quello proposto da ISPRA (Manuali e Linee Guida, n. 75/2011).

Prevede la determinazione quantitativa del contenuto degli idrocarburi con C>12 in campioni di suolo mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Questo metodo è applicabile alla determinazione di tutti gli idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra n-dodecano (C₁₂H₂₂) e il n-tetracontano (C₄₀H₈₂), compresi isoalcani, cicloalcani, alchilbenzeni, alchilnaftaleni e idrocarburi policiclici aromatici, ammesso che non siano adsorbiti sulla specifica colonna utilizzata per la procedura di purificazione. La procedura è applicabile per l'intervallo di frazione in massa compreso tra 5-10000 mg/kg espresso come sostanza secca come riportato dalla ISO16703:2004.

Principio del metodo

Una quantità nota di campione omogeneizzato di suolo è estratto mediante bagno ultrasuoni. I composti polari sono adsorbiti su colonna di Florisil. Una aliquota dell'estratto purificato è analizzato in GC/FID. Viene misurata l'area totale dei picchi nell'intervallo delimitato da due soluzioni di riferimento, il n-dodecano e il n-tetracontano. La quantità degli idrocarburi è determinata mediante confronto con una soluzione di riferimento esterno costituito da quantità uguali di due differenti tipi di oli minerali.

Materiali

Acetone e n-esano della Honeywell Fluka™, florisil, sodio solfato anidro, soluzione test di stearil stearato, soluzione di riferimento per stabilire la finestra cromatografica dei tempi di ritenzione (RTW) in n-esano, contenente n-tetracontano e n-dodecano, soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura BAM- K010 " Calibration Standard" e soluzione di n-alcanti aventi un numero di atomi di carbonio pari dal nC12 al nC40 solubilizzati in n-esano, così da ottenere una concentrazione in massa pari circa a 50 mg/L per ciascun n-alcanto (Sigma Aldrich).

Apparecchiature

Vetreteria da laboratorio, trattata ad alte temperature, lavata con acetone e asciugata prima dell'uso; Bagno ad ultrasuoni; agitatore meccanico e centrifuga.

Gas cromatografo Agilent 7890B equipaggiato con un sistema di iniezione non discriminante PTV (iniettore con vaporizzazione a temperatura programmata), una colonna capillare ed un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Colonna capillare, DB5ms in silice fusa con le seguenti proprietà: fase stazionaria non polare: 95%-dimetil-5%- difenilpolisilossano; lunghezza: 20 m; diametro interno: 320 µm; spessore del film: 1,0 µm. La colonna garantisce una separazione sulla linea di base dei n-alcanti presenti nella soluzione di riferimento di prestazione del sistema.

Beuta di vetro da 25 mL, con tappo a vite con rivestimento interno in PTFE. Imbuto separatore di capacità minima pari a 500 mL, con tappo di vetro smeriglio. Colonna cromatografica per la purificazione con diametro interno di circa 10 mm.

Parametri Gascromatografici. Temperatura Iniettore: 270 °C; Modalità iniezione: Splitless; Pressione: 131 kPa; Flusso totale: 59.1 mL/min; Gas di trasporto: elio; Volume iniettato: 1 µL; Modalità di lavoro del gas di trasporto: pressione costante; Rampa di Temperatura: 80 °C per 1 min, 20 °C/min fino a 320 °C per 30 min; Temperatura del rivelatore: 350 °C; Flussi dei gas di lavoro del rivelatore: idrogeno 30.0 mL/min, aria 400 mL/min, *make-up* 60 mL/min.

Procedura

Vengono pesati 5 ± 0.01 g di campione, all'interno di un contenitore di vetro per estrazione. Si aggiungono 40 ± 1 mL di acetone (rapporto campione/acetone pari a 2). Dopo breve agitazione manuale, si aggiungono $20,0 \pm 0,1$ mL della soluzione di riferimento RTW (rapporto campione/soluzione RTW pari a 1). Si estrae il campione per 30' mediante ultrasuoni. Una volta sedimentato il materiale solido, si trasferisce la maggior quantità possibile di surnatante all'interno di un imbuto separatore. Per eliminare l'acetone, si lava la fase organica per due volte agitando l'imbuto per 5 minuti dopo aver aggiunto 100 mL di acqua. Si raccoglie la fase organica all'interno di una beuta di vetro, quindi si aggiunge una quantità sufficiente di sodio solfato anidro. Si concentra con rotavapor a 35 °C con pompa da vuoto e, poi, in flusso di azoto. Si trasferisce l'estratto in una colonna di purificazione riempita, nell'ordine, con un batuffolo di lana di vetro prelavata, 2 g di Florisil e 2 g di sodio solfato anidro. Si raccoglie tutto l'eluato. Si trasferisce un'aliquota dell'estratto purificato in una vial per GC e si procede con l'analisi gascromatografica.

Si verifica l'idoneità del Florisil ogni 10 campioni, mediante la soluzione test di stearil stearato. Si esegue la procedura di purificazione già descritta sopra con 10 mL della soluzione di stearil stearato e si raccoglie l'intero eluato. Si analizza un'aliquota della soluzione in gascromatografia. Si analizza poi una diluizione 1+19 di soluzione test di stearil stearato non trattato, da usare come riferimento. A questo punto si determina il rapporto tra le aree dei picchi corrispondenti al stearil stearato purificato e quelle dello stearil stearato non trattato (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{00} = \frac{A_{f00}}{A_{u00}} \times 5$$

Dove:

dove R_{00} = è il recupero della soluzione di stearil stearato

A_{f00} = è l'area del picco dello stearil stearato dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie strumentali. A_{u00} = è l'area del picco della diluizione (1+19) della soluzione non trattata dello stearil stearato nelle stesse unità arbitrarie strumentali.

Il recupero è risultato, come richiesto dal metodo, inferiore al 5% (in caso contrario occorre attivare il Florisil e ripetere il test).

Si esegue la procedura di purificazione sopra descritta con 10 mL della soluzione di riferimento di prestazione del sistema e si raccoglie l'intero eluato. Si determina il recupero degli idrocarburi sulla base delle aree dei picchi dovuti rispettivamente alle soluzioni di riferimento purificate e non trattate (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{HC} = \frac{A_{fHC}}{A_{uHC}} \times 100$$

Dove:

R_{HC} = è il recupero della soluzione di riferimento di idrocarburi.

A_{fHC} = è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.

A_{uHC} = è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi non sottoposta a purificazione, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.

Il recupero è risultato, come richiesto dal metodo, superiore all'80%.

Per la determinazione gascromatografica si stabilisce la funzione di taratura analizzando 5 soluzioni a concentrazione nota e crescente standard di idrocarburi, secondo le indicazioni previste dalla norma ISO 8466-1. Si integra il gascromatogramma tra il n-dodecano ed il n-tetracontano (Figura 14). Il n-tetracontano viene integrato separatamente per la verifica del recupero.

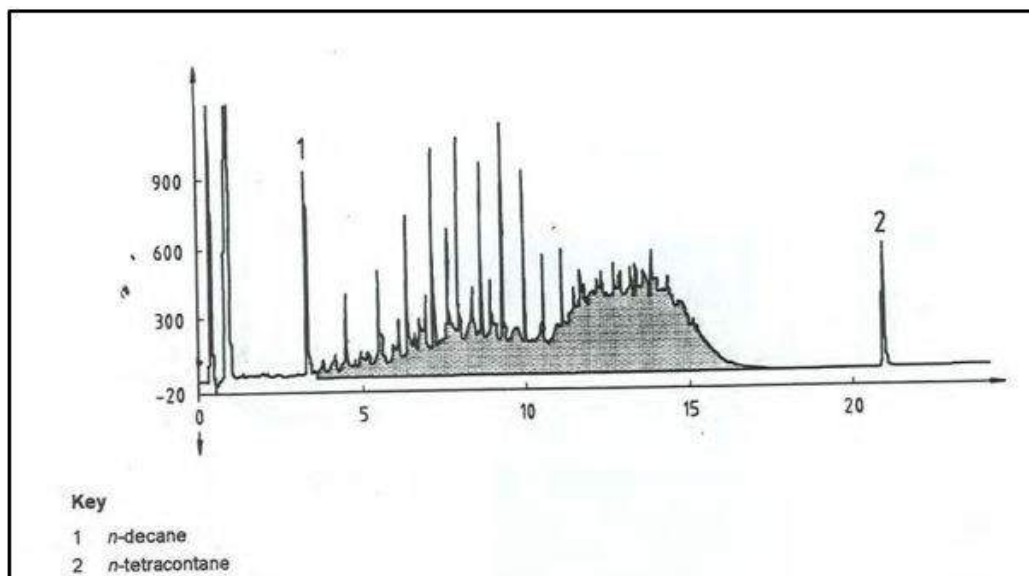


Figura 7.14 - Gascromatogramma della miscela di taratura di oli minerali

integrata e corretta per lo spurgo della colonna

È stato determinato il limite di quantificazione (LOQ) come la media di 10 bianchi + 10 volte lo scarto tipo della media dei 10 bianchi.

Ai fini della assicurazione qualità, sono state eseguite n=3 prove su campioni di terreno fortificati alla concentrazione media di 45.0 mg kg⁻¹. Sulla base dei dati ottenuti è stato possibile valutare lo scarto tipo di ripetibilità e il recupero (Tabella 7.1).

Tabella 7.1: Dati relativi alle prove di valutazione delle performance del metodo di determinazione degli idrocarburi nei terreni.

	dati
LOQ (mg kg ⁻¹)	2
Valore medio (mg kg ⁻¹)	45.1
Scarto tipo di ripetibilità (%)	6.5
Recupero (%)	97.8

7.4.3 Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH)

Il metodo utilizzato permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici previsti dalla normativa ambientale italiana sui siti contaminati, ovvero i limiti di cui alla colonna A, per le aree uso verde pubblico stabiliti dal D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Parte IV Titolo V, allegato IV. Si basa in parte su lavori già pubblicati (Fromberg et al., 2007; Alegbeleye et al., 2017; Qi et al., 2019).

Materiali

Acetone, cicloesano, etil acetato ed esano della Honeywell Fluka™. Idrocarburi policiclici aromatici (PAH) (Tabella 7.2) della ditta Agilent. Miscela di standard deuterati in concentrazione di 100 µg L⁻¹ (Tabella 3) forniti da Cambridge Isotope Laboratories, Inc.. Bio-Beads SX3 della Biorad.

Tabella 7.2: denominazione e acronimo degli idrocarburi policiclici aromatici ricercati

Denominazione	Acronimo	Denominazione	Acronimo
Acinaftilene	ACY	Benzo (e) pirene	B(e)P
Acenaftene	ACE	Benzo (a) pirene	B(a)P
Fluorene	FLU	Perilene	PER
Fenantrene	PHE	Dibenzo (ah) antracene	D(ah)A
Antracene	ANT	Indeno (cd) pirene	I(cd)P
Fluorantene	FLA	Benzo (ghi) pirene	B(ghi)P
Pirene	PYR	Dibenzo (a,e) pirene	D(a,e)P
Benzo (a) antracene	B(a)A	Dibenzo (a,l) pirene	D(a,l)P
Crisene	CHR	Dibenzo (a,i) pirene	D(a,i)P
Benzo (b+j) fluorantene	B(b+j)F	Dibenzo (a,h) pirene	D(a,h)P
Benzo (k) fluorantene	B(k)F		

Tabella 7.3: miscela di standard deuterati per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici.

Labeled	
Acenaphthene (D ₁₀ ,98%)	100
Acenaphthylene (D ₈ ,98%)	100
Anthracene (D ₁₀ ,98%)	100
Benz[a]anthracene (D ₁₂ ,98%)	100
Benzo[b]fluoranthene (D ₁₂ ,98%)	100
Benzo[k]fluoranthene (D ₁₂ ,98%)	100
Benzo[g,h,i]perylene (D ₁₂ ,98%)	100
Benzo[a]pyrene (D ₁₂ ,98%)	100
Chrysene (D ₁₂ ,98%)	100
Dibenz[a,h]anthracene (D ₁₄ ,98%)	100
Fluoranthene (D ₁₀ ,98%)	100
Fluorene (D ₁₀ ,98%)	100
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (D ₁₂ ,98%)	100
Naphthalene (D ₈ ,99%)	100
Phenanthrene (D ₁₀ ,98%)	100
Pyrene (D ₁₀ ,98%)	100

Per l'estrazione si è utilizzato un estrattore automatico Soxhlet della BUCHI Italia s.r.l., mentre per la determinazione si è utilizzato un gascromatografo Agilent 7890B, accoppiato ad uno spettrometro di massa triplo quadrupolo 7000D (GC-MS/MS) che opera con ionizzazione elettronica (EI).

Nella tabella 7.4 si riportano le condizioni di funzionamento del GC-MS/MS, mentre nella tabella 7.5 vengono riportate le informazioni relative alla quantificazione dei singoli PAHs.

Tabella 7.4: condizioni di funzionamento del GC-MS/MS per la determinazione dei PAHs.

Condizioni	
Tecnica:	GC/MS, Triple Quad AGILENT 7000D
Colonna:	Select PAH, 30 m x 0,25 mm, df= 0,15 μ m
Volume iniezione:	1 μ L
Temperature:	70 °C(0,7 min), 85 °C/min, 180 °C, 3 °C/min, 230 °C (7 min), 28 °C/min, 280 °C (10 min), 14 °C/min, 350 °C (3 min)
Carrier Gas:	He, constant flow 2 mL/min
Iniettore:	300 °C, Splitless mode, 1 min @ 50 mL/min
Detector:	Triple Quad, EI in SIM mode, ion source 275 °C, transfer line 300 °C

Tabella 7.5: LOQ= limite di quantificazione; LOD= limite di rilevabilità; MRM transizioni utilizzate per quantificare e qualificare. Il recupero è stato valutato eseguendo n°3 prove dello stesso campione fortificato con i PAHs nativi ad una concentrazione di 300 μ g kg⁻¹.

PAHs	LOQ	LOD	MRM		Mean blank		Recovery	
	(μ g kg ⁻¹)	(μ g kg ⁻¹)	quantifier	qualifier	μ g kg ⁻¹	CV%	%	\pm
ACY	1.0	0.1	152 -> 150	152 ->151	0.3	10	110.2	6.6
ACE	1.0	0.1	154 ->152	153->152	0.2	12	99.1	4.0
FLU	1.0	0.1	166 ->165	166 ->163	0.2	8	72.5	3.6
PHE	1.0	0.1	178 ->176	178 ->152	0.3	11	80.2	3.2
ANT	1.0	0.1	178 ->176	178 ->152	0.4	9	128.1	5.1
FLA	1.0	0.1	202 ->200	202 ->201	0.3	10	75.0	4.5
PYR	1.0	0.1	202 ->200	202 ->201	0.1	10	74.0	3.0
B(a)A	1.0	0.1	228 ->226	228 ->224	0.2	8	80.6	3.2
CHR	1.0	0.1	228 ->226	228 ->224	0.2	14	83.1	4.2
B(b+j)F	1.0	0.1	252 ->250	250 ->248	0.1	8	94.5	3.8
B(k)F	1.0	0.1	252 ->250	250 ->248	0.3	10	92.0	4.6
B(e)P	1.0	0.1	252 ->250	250 ->248	0.2	11	90.0	4.5
B(a)P	1.0	0.1	252 ->250	250 ->248	0.1	9	101.0	4.0
PER	1.0	0.1	252 ->250	250 ->248	0.4	14	93.4	5.6
D(ah)A	1.0	0.1	278 -> 276	276 ->274	0.4	11	98.7	6.9
I(cd)P	1.0	0.1	276 ->274	138 ->124	0.2	9	109.2	4.4
B(ghi)P	1.0	0.1	276 ->274	274 ->272	0.2	9	89.3	5.4
D(a,e)P	1.0	0.4	302 ->300	302 ->276	0.4	17	94.0	5.6
D(a,l)P	1.0	0.4	302 ->300	302 ->276	0.4	11	78.0	3.9
D(a,i)P	1.0	0.4	302 ->300	302 ->276	0.3	18	75.6	5.3
D(a,h)P	1.0	0.4	302 ->300	302 ->276	0.3	18	73.3	2.9

Procedimento

Circa 5 g di campione vengono estratti con un Soxhlet automatico con una miscela acetone/esano 1:1 (v/v), aggiungendo una miscela di standard interni di PAH deuterati. La soluzione di estratto del campione viene aggiunta, tramite apparato di Gilson APEC XL (Middleton, WI, USA), in una colonna di vetro (15x500 mm) impaccata con Bio-Beads SX3 pre espanso e risciacquato con solvente. La colonna viene eluita con una miscela di cicloesano-etil acetato 1:1 (v/v) ad una

velocità di flusso di 1.5 mL min⁻¹. La prima frazione (0-64 mL) eluita dalla colonna viene scartata, quella successiva contenente i PAHs (65-115 mL) viene raccolta. Il solvente viene poi evaporato in evaporatore rotante e concentrato a 1 mL mediante flusso gentile di azoto. Si utilizza una colonnina SPE pre-impaccata di silice per rimuovere i composti interferenti per la successiva fase di purificazione in GPC utilizzando l'apparato di Gilson APEC XL. Dopo il condizionamento della colonna con cicloesano, il concentrato viene caricato nella colonna SPE e seguito da una eluizione con cicloesano. Il campione purificato viene trasferito in una vial per GC con fondo conico, viene quindi aggiunto lo standard di siringa (benzo[a]pyrene D12). Per terminare, il campione viene concentrato a 100 µL e poi analizzato utilizzando un GC-MS/MS.

7.4.4 Determinazione dei prodotti della cura personale (PCPs)

Per quanto riguarda il metodo utilizzato per la determinazione dei prodotti per la cura personale nei terreni golenali si rimanda a quanto già descritto nel capitolo dei sedimenti.

7.4.5 Determinazione dei ritardanti di fiamma (FRs)

Per quanto riguarda il metodo utilizzato per la determinazione dei ritardanti di fiamma nei terreni golenali si rimanda a quanto già descritto nel capitolo dei sedimenti.

7.5 **Discussione dei risultati**

In tutte le aree golenali è stata riscontrata la presenza degli idrocarburi totali (HC), degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH), dei prodotti per la cura personale (PCPs) e dei ritardanti di fiamma (Tabelle 7.6, 7.7, 7.8, 7.9). Se si fa riferimento al valore limite (50 mg kg⁻¹ dw) previsto dal Decreto Ministeriale 1 marzo 2019, n. 46 sui valori soglia per la bonifica dei terreni agricoli (non direttamente applicabile quindi a questa fattispecie, ma utile riferimento), 5 campioni hanno una concentrazione superiore a tale riferimento. Di questi, 3 sono relativi al fiume Fratta e 2 al fiume PO. I terreni golenali del fiume Adige, invece, hanno tutti concentrazioni inferiori ai 50 mg kg⁻¹ dw.

Tabella 7.6: Dati di concentrazione dei Prodotti per la cura personale determinati nei terreni golenali delle varie stazioni di campionamento. Valore medio di n° 3 analisi (\pm Incertezza Standard dell'6%) . Dati in μgkg^{-1} sulla sostanza secca. < indica che il valore riscontrato è inferiore al limite di quantificazione (LOQ). Σ MF: rappresenta la sommatoria delle sostanze appartenenti alla famiglia delle fragranze. Σ UV: rappresenta la sommatoria delle sostanze appartenenti alla famiglia dei filtri UV. Σ PCPs: rappresenta la sommatoria complessiva delle due precedenti famiglie.

	Σ PCPs	Musk Fragrances								UV-filters					
		ADBI	HHCB	AHTN	MM	MX	MK	MT	Σ MF	EHS	BP-3	4-MBC	IMC	EHMC	Σ UV
Adige 1	4.7	<	<	3.1	0.5	0.3	<	<	3.9	<	<	<	<	0.8	0.8
Adige 2	3.4	<	<	2.4	<	0.3	<	<	2.7	0.7	<	<	<	<	0.7
Adige 3	3.0	<	<	<	0.8	<	0.4	<	1.2	<	<	0.5	<	1.3	1.8
Cessalto 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Fratta 1	2.9	<	<	<	<	<	<	<	<	0.7	<	<	<	2.2	2.9
Fratta 2	5.2	<	<	2.0	<	<	<	<	2.0	0.8	<	0.9	<	1.5	3.2
Fratta 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pederobba 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pederobba 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pederobba 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Po 1	2.2	<	<	<	0.4	<	0.5	<	0.9	<	<	0.6	<	0.7	1.3
Po 2	6.5	<	<	4.2	0.8	0.4	<	1.1	6.5	<	<	<	<	<	0.0
Po 3	5.4	<	<	3.0	0.3	0.3	<	<	3.6	<	<	<	<	1.8	1.8
Po 4	9.6	<	<	5.0	<	0.4	<	<	5.4	<	<	0.8	<	3.4	4.2
Sile 1	0.3	<	<	<	<	0.3	<	<	0.3	<	<	<	<	<	<
Sile 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<

Tabella 7.7: Dati di concentrazione dei Ritardanti di fiamma determinati nei terreni golenali delle varie stazioni di campionamento. Valore medio di n° 3 analisi (\pm Incertezza Standard dell'7%). Dati in μgkg^{-1} sulla sostanza secca. < indica che il valore riscontrato è inferiore al limite di quantificazione (LOQ). Σ FRs: rappresenta la sommatoria dei ritardanti di fiamma OPFRs e NBFRs.

	Σ FRs	OPFRs				NBFRs			
		T CPP	TDCPP	TPP	TCEP	PBEB	HBB	DBDPE	BTBPE
Adige 1	0,61	<	0,17	<	0,35	<	0,09	<	<
Adige 2	0,28	0,11	0,08	<	<	<	<	0,09	<
Adige 3	0,18	<	<	<	0,09	<	0,09	<	<
Cessalto 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 4	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cessalto 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 4	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cornuda 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Frattra 1	1,18	<	0,12	<	0,22	<	0,84	<	<
Frattra 2	0,49	<	<	<	0,34	<	<	0,15	<
Frattra 3	14,82	11,31	<	0,24	<	2,40	0,87	<	<
Pederobba 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pederobba 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Pederobba 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Po 1	0,42	0,12	<	0,15	<	<	0,07	0,08	<
Po 2	1,78	<	<	0,35	1,28	0,09	0,06	<	<
Po 3	0,28	0,11	0,08	<	0,09	<	<	<	<
Po 4	0,22	<	<	<	0,08	0,14	<	<	<
Sile 1	0,09	<	<	0,09	<	<	<	<	<
Sile 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Storga 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<

Tabella 7.8: Dati di concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici determinati nei terreni golenali delle varie stazioni di campionamento. Valore medio di n° 3 analisi (± Incertezza Standard dell'9%). Dati in mg kg⁻¹ sulla sostanza secca. < indica che il valore riscontrato è inferiore al limite di quantificazione (LOQ). Col A: limiti per le aree uso verde pubblico previsti dal D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Parte IV Titolo V, allegato IV.

	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	B(a)A	CHR	B(b+j)F	B(k)F	B(e)P	B(a)P	PER	D(ah)A	I(cd)P	B(ghi)P	D(a,e)P	D(a,l)P	D(a,i)P	D(a,h)P	ColA
							5	0,5	5	0,5	0,5	0	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Adige 1	0,002	0,003	<	0,002	0,003	0,004	0,002	0,004	0,005	0,004	0,004	<	0,002	0,004	<	0,003	0,002	<	<	<	<	
Adige 2	<	<	0,005	0,003	0,004	0,007	0,008	0,003	0,003	0,002	0,001	<	<	0,003	0,003	0,002	0,001	<	<	<	<	
Adige 3	0,005	0,002	<	0,003	0,002	0,006	0,004	0,003	0,001	<	<	0,002	0,003	0,003	<	0,001	0,001	<	<	<	<	
Cessalto 1	<	<	<	0,001	<	<	0,003	<	0,002	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	
Cessalto 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cessalto 2	<	<	<	0,001	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cessalto 4	0,001	<	<	0,002	0,001	0,003	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cessalto 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cornuda 1	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cornuda 2	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cornuda 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cornuda 4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Cornuda 5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Fratta 1	0,009	<	0,013	0,005	0,003	0,010	0,017	0,014	0,027	0,035	0,014	<	<	0,008	<	0,007	0,016	<	<	0,001	<	
Fratta 2	0,016	0,009	0,016	0,035	0,016	0,025	0,048	0,034	0,057	0,016	0,025	<	<	0,039	0,032	0,041	0,006	<	<	<	<	
Fratta 3	0,014	0,013	0,022	0,081	0,009	0,028	0,089	0,068	0,088	0,015	0,003	<	0,021	0,043	0,027	0,021	0,089	<	<	<	0,002	
Pederobba 1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Pederobba 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Pederobba 3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Po 1	0,004	0,005	<	0,002	0,001	0,004	0,001	0,017	0,024	0,009	0,015	<	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	<	<	<	<	
Po 2	0,006	0,004	0,002	0,007	0,008	0,006	0,005	0,007	0,010	0,010	0,001	<	0,006	0,014	0,020	0,014	0,010	<	<	<	<	
Po 3	0,001	0,001	<	0,008	0,001	0,003	0,003	0,003	0,004	0,001	0,008	0,001	<	0,041	<	0,030	0,004	<	<	<	<	
Po 4	<	0,002	0,003	0,005	0,016	0,020	0,034	0,020	0,013	0,007	<	<	0,005	0,002	<	0,010	0,011	<	<	<	<	
Sile 1	0,001	<	<	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Sile 2	<	<	0,001	0,002	0,003	0,003	0,001	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	
Storga 1	0,001	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Storga 2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
Storga 3	<	<	0,002	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	

Tabella 7.9: valori medi ed Incertezza standard (n° 3 determinazioni) delle concentrazioni di TOC, HC (C₁₂-C₄₀) e delle sommatorie delle concentrazioni di PAH, PCPs e FRs dei terreni golenali prelevati nelle varie stazioni di campionamento. I dati sono espressi sulla sostanza secca (s.s.). < indica che il valore riscontrato è inferiore al limite di quantificazione (LOQ).

	denominazione	TOC		HC		PAH		PCPs		FRs	
		gkg ⁻¹ C s.s.		mgkg ⁻¹ C s.s.		µgkg ⁻¹ s.s.		µgkg ⁻¹ s.s.		µgkg ⁻¹ s.s.	
zone golenali	Adige 1	28	± 2	20.2	± 1.6	43.3	± 3.9	4.70	± 0.28	0.61	± 0.04
	Adige 2	19	± 2	25.4	± 2.0	44.7	± 4.0	3.40	± 0.20	0.28	± 0.02
	Adige 3	21	± 2	8.0	± 0.6	33.5	± 3.0	3.00	± 0.18	0.18	± 0.01
	Po 1	98	± 8	47.1	± 3.8	93.3	± 8.4	2.20	± 0.13	0.42	± 0.03
	Po 2	113	± 9	50.6	± 4.0	128.0	± 10.0	6.50	± 0.39	1.78	± 0.12
	Po 3	30	± 2	14.9	± 1.2	110.0	± 9.0	5.40	± 0.32	0.28	± 0.02
	Po 4	148	± 9	64.5	± 5.2	148.3	± 11.0	9.60	± 0.58	0.22	± 0.02
	Sile 1	33	± 3	15.8	± 1.3	9.0	± 0.8	0.30	± 0.02	0.09	± 0.01
	Sile 2	36	± 3	20.5	± 1.6	11.0	± 1.0	<	± /	<	± /
	Fratta 1	126	± 7	64.0	± 5.1	179.0	± 12.0	2.90	± 0.17	1.18	± 0.08
	Fratta 2	129	± 6	56.1	± 4.5	414.6	± 24.0	5.20	± 0.31	0.49	± 0.03
	Fratta 3	138	± 8	64.0	± 5.1	633.0	± 32.0	<	± /	14.82	± 1.04
	zone boschive	Cessalto 1	125	± 8	25.0	± 2.0	7.0	± 0.6	<	± /	<
Cessalto 2		100	± 6	34.0	± 2.7	<	± /	<	± /	<	± /
Cessalto 2		39	± 3	11.0	± 0.9	2.0	± 0.2	<	± /	<	± /
Cessalto 4		36	± 3	9.0	± 0.7	8.0	± 0.7	<	± /	<	± /
Cessalto 5		123	± 8	56.4	± 4.5	1.0	± 0.1	<	± /	<	± /
Cornuda 1		19	± 2	12.2	± 1.0	1.0	± 0.1	<	± /	<	± /
Cornuda 2		25	± 2	15.2	± 1.2	2.0	± 0.2	<	± /	<	± /
Cornuda 3		34	± 3	16.4	± 1.3	<	± /	<	± /	<	± /
Cornuda 4		39	± 3	14.7	± 1.2	<	± /	<	± /	<	± /
Cornuda 5		44	± 4	25.7	± 2.1	<	± /	<	± /	<	± /
Pederobba 1		22	± 2	6.0	± 0.5	<	± /	<	± /	<	± /
Pederobba 2		22	± 2	8.0	± 0.6	<	± /	<	± /	<	± /
Pederobba 3		23	± 2	5.0	± 0.4	<	± /	<	± /	<	± /
Storga 1		20	± 2	25.8	± 2.1	2.0	± 0.2	<	± /	<	± /
Storga 2		21	± 2	20.5	± 1.6	<	± /	<	± /	<	± /
Storga 3		29	± 2	20.9	± 1.7	3.0	± 0.3	<	± /	<	± /

Per quanto riguarda i terreni delle aree boschive, presi come riferimento per la valutazione ad ampia scala di una possibile contaminazione diffusa delle sostanze oggetto del presente studio, in nessun

campione è stata riscontrata la presenza sopra i limiti di quantificazione per i prodotti per la cura personale e per i ritardanti di fiamma. Mentre sono stati rilevati gli idrocarburi policiclici aromatici, seppur a concentrazioni molto basse, in qualche campione di Cessalto, Cornuda e Storga. In tutti i campioni, invece, sono stati rilevati gli idrocarburi totali (HC), sotto il limite preso a riferimento di $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dw}$, tranne che per il campione Cessalto 5. L'area golenale del Fratta presenta un valore medio di concentrazione di idrocarburi significativamente diverso da quelli delle altre aree (figura 7.15). L'area golenale del fiume Adige presenta concentrazioni di idrocarburi confrontabili con quelle del fiume Sile e con quelle boschive di Cessalto, Storga e Cornuda. Pederobba, in assoluto, è l'area con la minore concentrazione di HC (valore medio di 6.3 mg kg^{-1}).

Come già ampiamente discusso nel capitolo dedicato ai sedimenti, il metodo utilizzato per la determinazione degli idrocarburi non è in grado di discriminare in maniera sempre efficiente tra la componente petrogenica e quella biogenica. Anche per i terreni si è riscontrata un'ottima correlazione tra gli idrocarburi totali e il carbonio organico (figura 7.16).

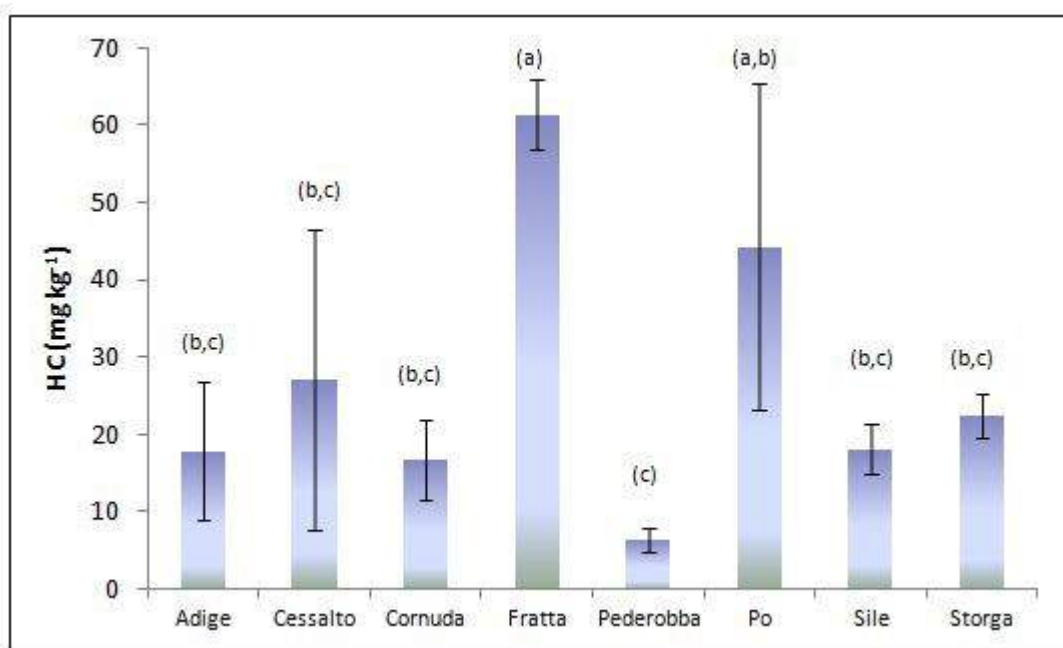


Figura 7.15: Sommatoria delle concentrazioni degli idrocarburi totali (HC) nei campioni di terreno prelevati nelle aree golenali o boschive. Sono rappresentati i valori medi ($n=2-5$) con le barre degli errori standard. I dati inferiori al limite di quantificazione (LOQ) sono stati posti uguale alla metà del LOQ. Per la comparazione statistica dei diversi siti, è stato utilizzato il test di Tukey ($p \leq 0.05$). Le lettere (a-c) indicano significative differenze tra i siti; dw= dry weight.

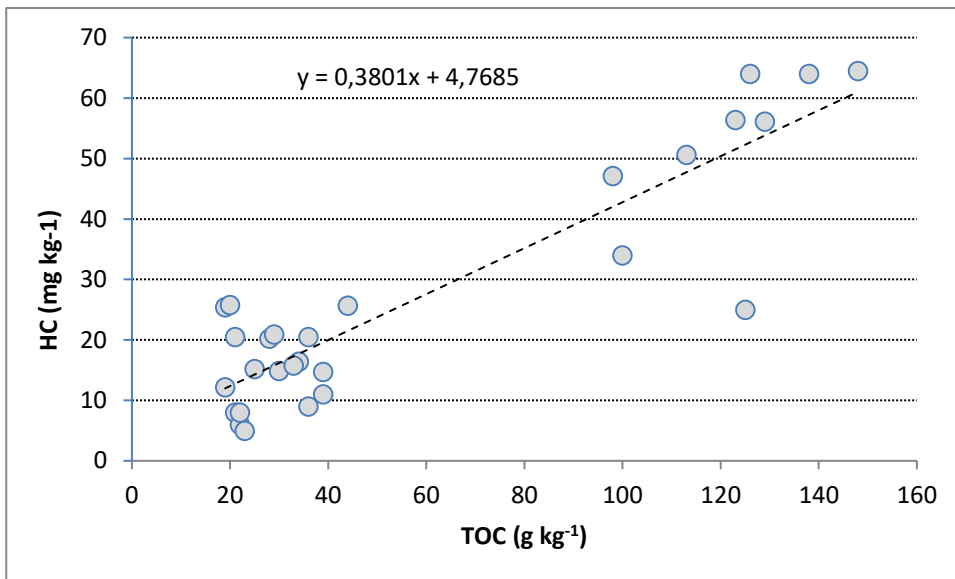


Figura 7.16: Correlazione tra gli idrocarburi totali e il contenuto di carbonio organico nei campioni di terreno ($r=0.9001$, $p<0.005$).

Dall'analisi della varianza (ANOVA) risulta che i terreni golenali del fiume Fratta sono quelli con concentrazioni significativamente più alte di idrocarburi policiclici aromatici e di ritardanti di fiamma rispetto a tutti gli altri terreni (figure 7.17 e 7.19). Relativamente ai prodotti per la cura personale (figura 7.18), sono i terreni del fiume Po avere i valori di concentrazione più alti ($5.9 \mu\text{g kg}^{-1}$). Poi, nell'ordine, con differenze non significative, il fiume Adige e il fiume Fratta con, rispettivamente, 3.7 e $2.7 \mu\text{g kg}^{-1}$.

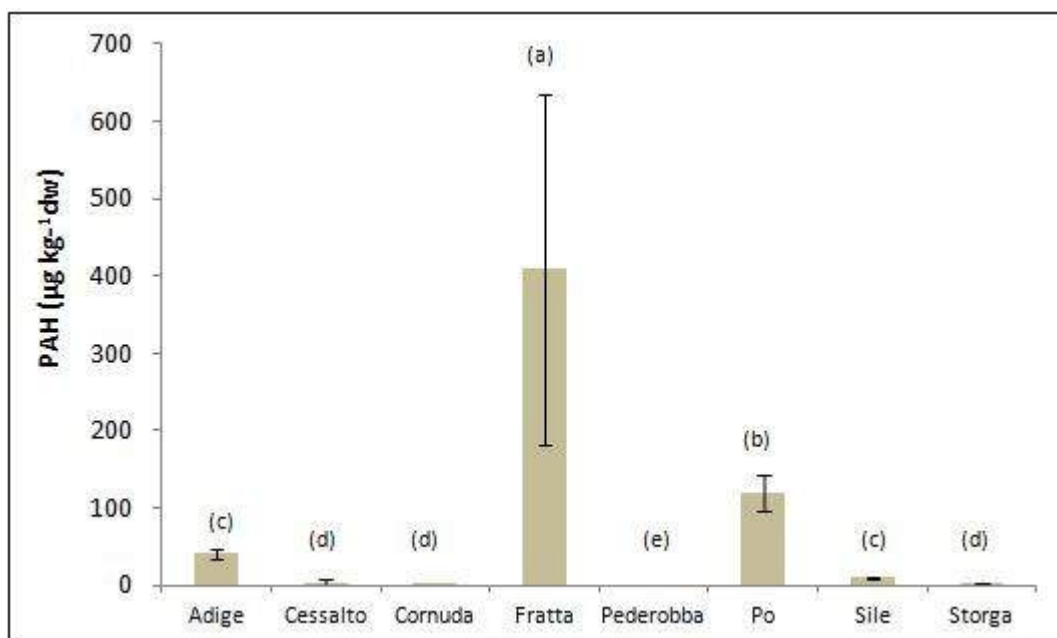


Figura 7.17: Sommatoria delle concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) nei campioni di terreno prelevati nelle aree golenali o boschive. Sono rappresentati i valori medi ($n=2-5$) con le barre degli errori standard. I dati inferiori al limite di quantificazione (LOQ) sono stati posti uguale alla metà del LOQ. Per la comparazione statistica dei diversi siti, è stato utilizzato il test di Tukey ($p\leq 0.05$). Le lettere (a-e) indicano significative differenze tra i siti; dw= dry weight.

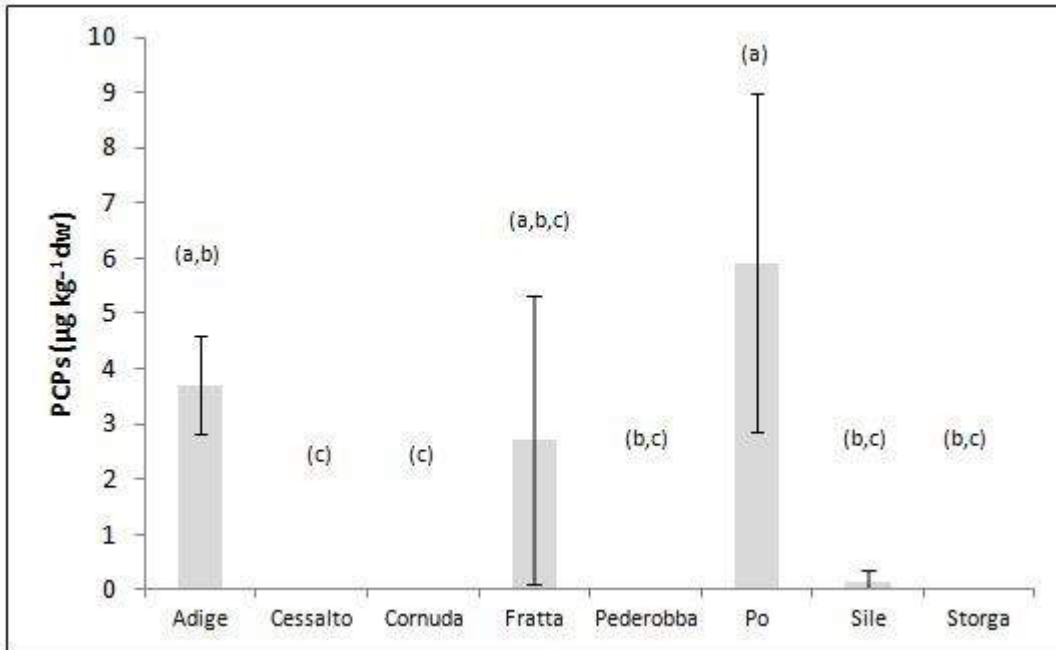


Figura 7.18: Sommatoria delle concentrazioni dei prodotti per la cura personale (PCPs) nei campioni di terreno prelevati nelle aree golenali o boschive. Sono rappresentati i valori medi ($n=2-5$) con le barre degli errori standard. I dati inferiori al limite di quantificazione (LOQ) sono stati posti uguale alla metà del LOQ. Per la comparazione statistica dei diversi siti, è stato utilizzato il test di Tukey ($p \leq 0.05$). Le lettere (a-c) indicano significative differenze tra i siti; dw= dry weight.

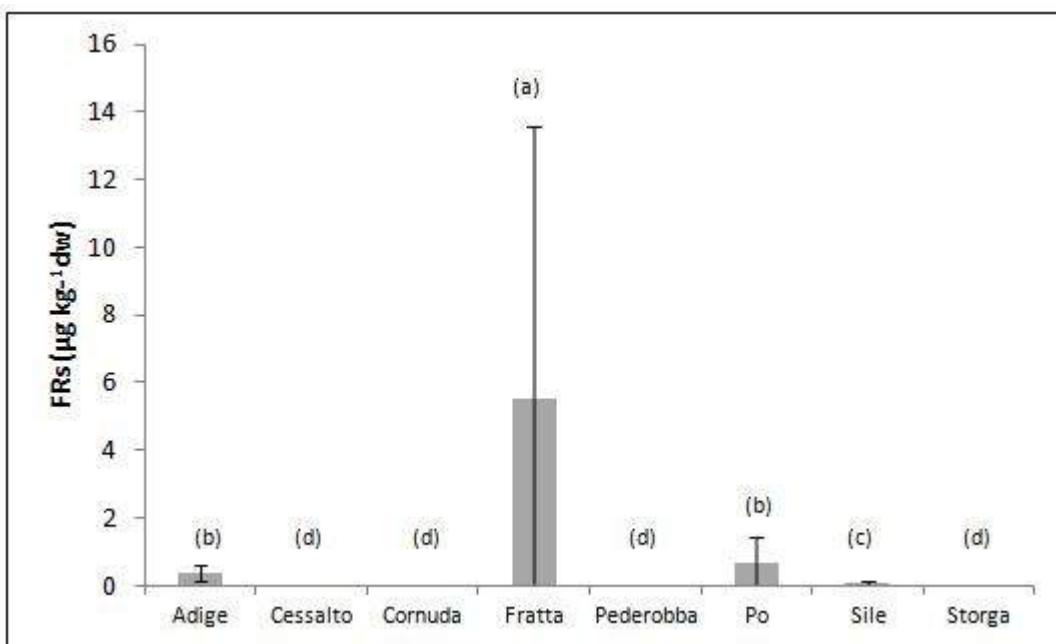


Figura 7.19: Sommatoria delle concentrazioni dei ritardanti di fiamma (FRs) nei campioni di terreno prelevati nelle aree golenali o boschive. Sono rappresentati i valori medi ($n=2-5$) con le barre degli errori standard. I dati inferiori al limite di quantificazione (LOQ) sono stati posti uguale alla metà del LOQ. Per la comparazione statistica dei diversi siti, è stato utilizzato il test di Tukey ($p \leq 0.05$). Le lettere (a-d) indicano significative differenze tra i siti; dw= dry weight.

Il Decreto Ministeriale 1 marzo 2019, n. 46 sui valori soglia per la bonifica dei terreni agricoli, fissa valori limite anche per alcuni idrocarburi policiclici aromatici. In riferimento a questi limiti, nessuno

dei campioni di terreno ha evidenziato un superamento. Invece, la normativa italiana non stabilisce valori limite per i ritardanti di fiamma e per i prodotti per la cura personale.

Per meglio evidenziare la differenza tra le aree di studio indagate in termini di contaminazione complessiva è stata eseguita l'Analisi delle Componenti Principali (PCA) sulla matrice (28 campioni x 4 variabili) autoscalata dei dati. Per eseguire la PCA, è stato usato il software Minitab®, e valori riscontrati al di sotto del LOD sono stati posti pari al LOD.

Dalla PCA è emerso che le prime 2 componenti spiegavano oltre l'88% della varianza totale (in dettaglio: la prima componente spiegava il 61.1 %, mentre la seconda aggiungeva il 27.5%).

I valori dei *loadings* (matrice dei *Loadings*) sulle prime due componenti principali sono riportati in Tabella 7.10, mentre il diagramma di distribuzione dei campioni sulle prime 2 componenti principali (score plot) è riportato in figura 7.20. In figura 7.21 vengono rappresentati i vettori di loading PCA riportati nella tabella 7.10. Si tratta di tutte variabili positive in prima componente principale. Mentre la seconda componente principale separa nettamente gli FRs e i PAH dai HC e PCPs.

Tabella 7.10: *Component loadings* delle prime due componenti principali per i contaminanti organici nei terreni.

Variable	PC1	PC2
HC	0.537	-0.249
PAH	0.604	0.173
PCPs	0.308	-0.786
FRs	0.502	0.539

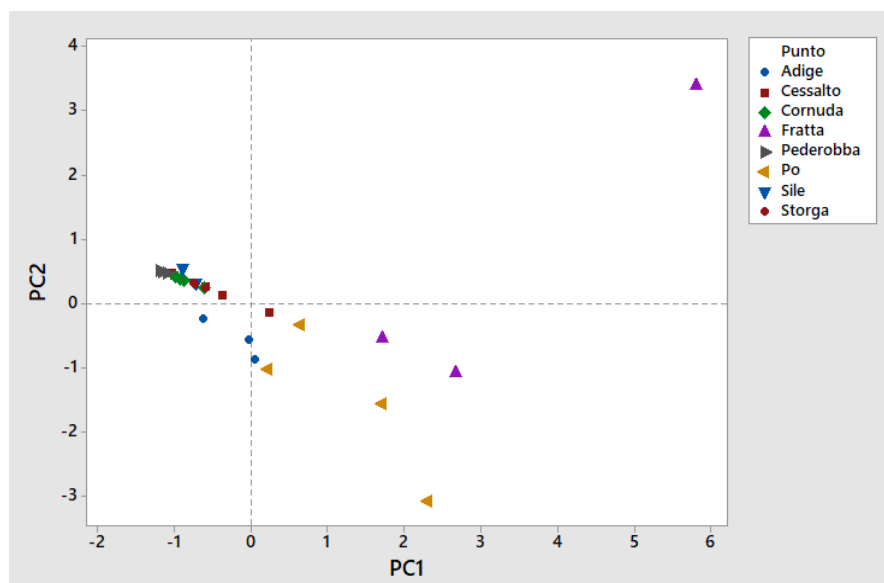


Figura 7.20: Score plot delle prime due componenti principali per i contaminanti organici nei terreni. Ad ogni area di campionamento sono associati colori diversi.

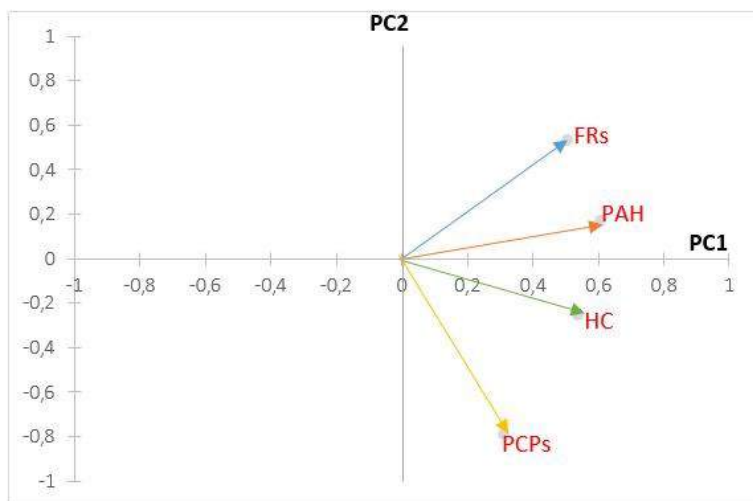


Figura 7.21: loading della PCA delle prime due componenti principali per i contaminanti organici nei terreni.

Dal confronto di Tabella 7.10 con la figura 7.20, si può notare come i campioni a più elevato grado di contaminazione complessiva siano quelli del fiume Po e della Fratta, in quanto, sulla prima componente principale (dove appaiono positivi i *loadings* di tutte le 4 variabili considerate) si trovano a valori di score più positivi. In particolare, i campioni del fiume Po si trovano anche a valori di score negativi sulla seconda componente principale, per cui essi mostrano avere anche valori elevati di PCPs (variabile che appare con *loading* negativo in seconda componente principale). Viceversa, i campioni del fiume Adige, Sile e di Pederobba sembrano complessivamente i meno contaminati, in quanto si trovano a valori bassi sulla prima componente principale.

Di seguito si riassumono le conclusioni relative a questo capitolo.

PAHs

Le concentrazioni di PAHs mostrano distribuzioni diverse tra i siti di campionamento poiché l'influenza dei fiumi porta generalmente ad una maggiore contaminazione rispetto ai suoli boschivi (Figura 21). I livelli più elevati di PAHs totali sono stati rilevati nei campioni vicini al fiume Fratta (179-633 ng g⁻¹), seguiti da quelli del fiume Po (93-148 ng g⁻¹) e del fiume Adige (34-45 ng g⁻¹). I livelli di PAHs nelle zone aride e in prossimità dei fiumi Sile e Piave risultano sostanzialmente inferiori o inferiori ai limiti di rilevabilità (Tabella 19). Inoltre, nei campioni di Fratta, Po e Adige il pattern di PAHs è dominato da congeneri pesanti (≥ quattro anelli), mentre nelle altre aree si riscontrano generalmente solo PAHs leggeri (Tabella 19). A causa della mancanza di altri input, la deposizione atmosferica è probabilmente l'unica fonte rilevante che spiega la presenza di PAHs nei boschi non soggetti a inondazioni. Si fa notare che le aree indagate non sono state recentemente coinvolte in eventi di incendi. I modelli riscontrati nelle rive dei fiumi Fratta, Po e Adige suggeriscono che gli input petrogenici recenti e diretti (es. Carburanti e oli delle barche)

rappresentano probabilmente fonti più deboli di PAHs rispetto alla combustione: il rapporto ANT / (ANT + PHE) è generalmente $> 0,1$ suggerendo fonti pirogeniche prevalenti (Tabella 19), coerentemente con il rapporto FLA / (FLA + PYR), risultante $> 0,5$ nella maggior parte dei casi (Tobiszewski e Namieśnik, 2012). Tuttavia, gli isomeri dei PAHs possono avere reattività differenti durante il trasporto e / o il trasferimento di compartimento (Katsoyiannis e Breivik, 2014; Vecchiato et al., 2020), suggerendo fonti imprecise (pirogenico vs. petrogenico, nonostante i rapporti diagnostici siano ampiamente utilizzati in letteratura per distinguere le fonti di PAHs (Xiao et al., 2014): le informazioni derivanti da questi strumenti devono essere interpretate con cautela. Il perilene è un PAH non prioritario che può avere origine sia antropica che diagenetica (Bouloubassi e Saliot, 1993): nei suoli dei fiumi Po, Adige e Fratta è compreso tra $2-43 \text{ ng g}^{-1}$; è presente in un campione del bosco di Olmè (1 ng g^{-1} ; Tabella 19). È probabile che quest'ultimo campione possa derivare da fonti diagenetiche di fondo, mentre i livelli relativamente più elevati negli altri campioni di pianura alluvionale, considerando anche la distribuzione concorrente degli altri contaminanti, suggeriscono fonti antropiche prevalenti.

Diversi studi hanno esaminato la distribuzione dei PAHs nelle aree protette e / o forestali (Tabella 20). Le concentrazioni di IPA nel suolo dei boschi protetti riscontrate in questo studio ($1 - 633 \text{ ng g}^{-1}$), sono paragonabili a quelle caratterizzanti ambienti simili in Italia, come ad Astroni (Napoli; $204 \pm 183 \text{ ng g}^{-1}$) (Rota et al., 2013) e Palermo ($35-545 \text{ ng g}^{-1}$) (Orecchio, 2010). Concentrazioni inferiori sono state rilevate nei sedimenti di stagni protetti vicino a Trento ($0.7 - 36 \text{ ng g}^{-1}$) (Argiriadis et al., 2014), mentre i valori dei campioni di Fratta sono paragonabili ai sedimenti alle foci del Tevere inquinato ($36-546 \text{ ng g}^{-1}$) (Montuori et al., 2016) e Sarno ($5.3-679 \text{ ng g}^{-1}$) (Montuori e Triassi, 2012). Anche i sedimenti delle aree marine protette italiane ($0,71 - 1550 \text{ ng g}^{-1}$) hanno mostrato valori di PAHs più elevati in prossimità di sorgenti urbane (Perra et al., 2011).

I livelli di PAHs nei suoli veneti analizzati rientrano tra quelli tipici delle aree forestali protette, come in Cina (fiume Pearl; $19-515 \text{ ng g}^{-1}$) (Xiao et al., 2014), Russia ($4-45 \text{ ng g}^{-1}$) (Gennadiev e Tsibart, 2013) e Brasile (Cunha, San Paolo; $180 \pm 100 \text{ ng g}^{-1}$) (Bourotte et al., 2009). Al contrario, l'influenza delle emissioni da traffico pesante porta a un picco di $16 \mu\text{g g}^{-1}$ nei parchi del Delaware (USA) (Yuan et al., 2014). Anche il suolo delle foreste non protette mostra un intervallo simile di concentrazioni di PAHs, con livelli paragonabili ai boschi del Veneto rilevati in Norvegia ($6 - 889 \text{ ng g}^{-1}$) (Aamot et al., 1996), Svizzera ($98-219 \text{ ng g}^{-1}$) (Bucheli et al., 2004) e Francia (Orgeval; $90-150 \text{ ng g}^{-1}$) (Gateuille et al., 2014) e nel suolo arginale del fiume Luan (Cina; $37-378 \text{ ng g}^{-1}$) (Cao et al., 2010). Valori più alti sono stati invece trovati nel suolo forestale bruciato proveniente dalla Spagna (Azuèbar; 1255 ng g^{-1}) (Campo et al., 2017), nel suolo dei parchi urbani di Pechino (Cina; $1285 \pm 1848 \text{ ng g}^{-1}$) (Peng et al. al., 2012), nell'orizzonte organico delle foreste tedesche (Germania; $340-19919 \text{ ng g}^{-1}$) (Krauss et al., 2000) e vicino a fonti nel Regno Unito e nelle foreste norvegesi ($42-4850 \text{ ng g}^{-1}$) (Nam et al., 2008).

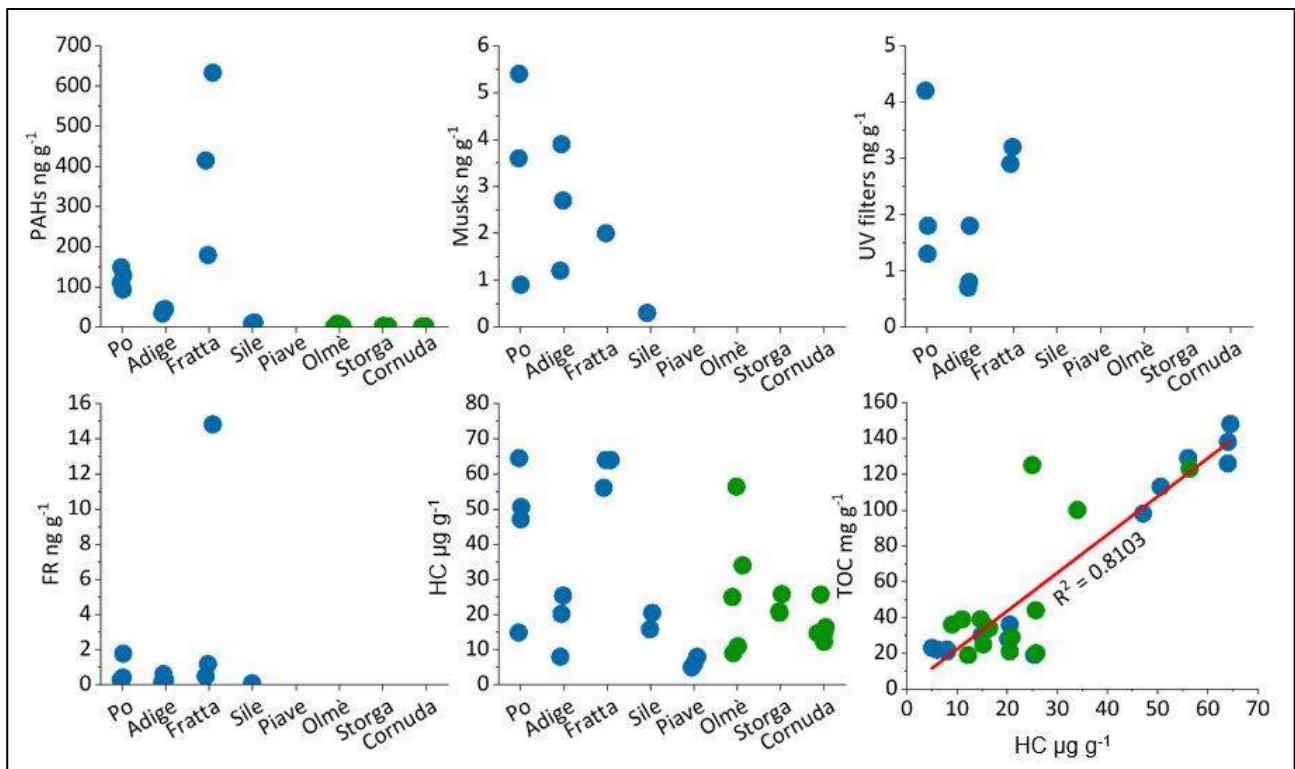


Figura 20: concentrazione di PAHs (ng g^{-1}), Muski (ng g^{-1}), filtri-UV (ng g^{-1}), Ritardanti di fiamma (FRs; ng g^{-1}) e TPH ($\mu\text{g g}^{-1}$) in terreni golenali. É riportata la correlazione degli idrocarburi (THP) con il TOC (mg g^{-1}). I punti blu rappresentano I terreni delle aree golenali, mentre I punti Verdi rappresentano I terreni boschivi non influenzati dai fiumi.

Muschi

Le fragranze di muschio sono state rilevate solo nelle aree golenali dei fiumi Po, Fratta, Adige e Sile (Figura 20), con i nitromuschi (MM, MX e MK) presenti a concentrazioni inferiori a $0,8 \text{ ng g}^{-1}$ (Tabella 19). AHTN mostra concentrazioni relativamente più elevate ($2,0 - 5,0 \text{ ng g}^{-1}$; Tabella 19), mentre gli altri muschi policiclici (ADBI e HHCB) sono rimasti al di sotto dei limiti di rilevabilità. Il MT macrociclico è stato rilevato in un solo campione Po ($1,1 \text{ ng g}^{-1}$). Questi dati rappresentano il primo rapporto sulle fragranze sintetiche nei suoli forestali. I livelli di AHTN nei suoli forestali allagabili (Tabella 20) sono comparabili o inferiori a quelli modificati (Chase et al., 2012; Chen et al., 2014). In particolare le concentrazioni trovate in questo studio sono inferiori a quelle precedentemente trovate nei sedimenti del fiume Po ($16-159 \text{ ng g}^{-1}$) (Viganò et al., 2015), che a loro volta erano più simili ai fiumi cinesi (Zeng et al., 2018a, 2018b). I sedimenti marini (Tabella 20) sono a livelli intermedi (Combi et al., 2016; Pintado-Herrera et al., 2016), mentre le concentrazioni di AHTN nei sedimenti lagunari (Necibi et al., 2016) e nella sabbia della spiaggia (Homem et al., 2017) sono più simili ai nostri risultati. Nonostante le restrizioni all'uso nel mercato cosmetico europeo (Homem et al., 2017), va sottolineata la presenza di nitromuschi in diversi campioni di terreno (Tabella 19). MM e MX sono stati rilevati più frequentemente di MT e MK, coerentemente con la letteratura (Homem et al., 2017; Zeng et al., 2018b), che si verificano rispettivamente in cinque e sei campioni, rispetto a uno e due campioni (Tabella 19).

Table 20: PAHs (ng g⁻¹), AHTN (ng g⁻¹), EHMC (ng g⁻¹), TCPP (ng g⁻¹) and TPH (µg g⁻¹) nei suoli golenali, boschi protetti e relative matrici. I campioni di terreno sono riportati in *italico*, mentre i campioni prelevati in aree protette sono sottolineati.

Sample type	Location	Concentration	Reference
ΣPAHs (ng g⁻¹)			
<i>Topsoil</i>	<i>Veneto (Italy)</i>	<i>1 - 633</i>	<i>This Study</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Norway</i>	<i>6 - 889</i>	<i>(Aamot et al., 1996)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Cunha (Sao Paulo, Brazil)</i>	<i>180 ± 100</i>	<i>(Bourotte et al., 2009)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Switzerland</i>	<i>98 - 219</i>	<i>(Bucheli et al., 2004)</i>
<i>Soil (burned)</i>	<i>Azuèbar (Spain)</i>	<i>1255</i>	<i>(Campo et al., 2017)</i>
<i>Bank soil</i>	<i>Luan river (China)</i>	<i>37 - 378</i>	<i>(Cao et al., 2010)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Orgeval (France)</i>	<i>90 - 150</i>	<i>(Gateuille et al., 2014)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Russia</i>	<i>4 - 45</i>	<i>(Gennadiev and Tsibart, 2013)</i>
<i>Organic horizon</i>	<i>Bavaria (Germany)</i>	<i>340 - 19919</i>	<i>(Krauss et al., 2000)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>UK and Norway</i>	<i>42 - 4850</i>	<i>(Nam et al., 2008)</i>
<i>Soil profile</i>	<i>Palermo (Italy)</i>	<i>35 - 545</i>	<i>(Orecchio, 2010)</i>
<i>Soil profile</i>	<i>Urban parks (Beijing, China)</i>	<i>1285 ± 1848</i>	<i>(Peng et al., 2012)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Astroni (Naples, Italy)</i>	<i>204 ± 183</i>	<i>(Rota et al., 2013)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Pearl river (China)</i>	<i>19 - 515</i>	<i>(Xiao et al., 2014)</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Delaware (USA)</i>	<i>70 - 16462</i>	<i>(Yuan et al., 2014)</i>
<i>Pond Sediment</i>	<i>Roncegno (Trento, Italy)</i>	<i>0.7 - 36</i>	<i>(Argiriadis et al., 2014)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Tiber river (Italy)</i>	<i>36 - 546</i>	<i>(Montuori et al., 2016)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Sarno river (Italy)</i>	<i>5.3 - 679</i>	<i>(Montuori and Triassi, 2012)</i>
<i>Marine sediment</i>	<i>Marine protected areas (Italy)</i>	<i>0.71 - 1550</i>	<i>(Perra et al., 2011)</i>
AHTN (ng g⁻¹)			
<i>Topsoil</i>	<i>Veneto (Italy)</i>	<i>2.0 - 5.0</i>	<i>This Study</i>
<i>Biosolid amended soil</i>	<i>China</i>	<i>0.7 - 29</i>	<i>(Chen et al., 2014)</i>
<i>Effluent amended soil</i>	<i>Lubbock (TX, USA)</i>	<i>0.33 - 6.24</i>	<i>(Chase et al., 2012)</i>
<i>Beach sand</i>	<i>Oporto (Portugal)</i>	<i>0.13 - 3.1</i>	<i>(Homem et al., 2017)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Po river (Italy)</i>	<i>16 - 159</i>	<i>(Viganò et al., 2015)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Hun river (China)</i>	<i>0.098 - 213</i>	<i>(Zeng et al., 2018a)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Pearl river (China)</i>	<i>4.31 - 439</i>	<i>(Zeng et al., 2018b)</i>
<i>Lagoon sediment</i>	<i>Bizerte (Tunisia)</i>	<i>0.30 - 1.7</i>	<i>(Necibi et al., 2016)</i>
<i>Marine sediment</i>	<i>Adriatic Sea (Italy)</i>	<i>0.6 - 24.3</i>	<i>(Combi et al., 2016)</i>
<i>Marine sediment</i>	<i>Andalusia (Spain)</i>	<i>1.3 - 39.1</i>	<i>(Pintado-Herrera et al., 2016)</i>
EHMC (ng g⁻¹)			
<i>Topsoil</i>	<i>Veneto (Italy)</i>	<i>0.7 - 3.4</i>	<i>This Study</i>
<i>River sediment</i>	<i>Japan</i>	<i>2.0 - 101</i>	<i>(Kameda et al., 2011)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Melbourne (Australia)</i>	<i>11 - 640</i>	<i>(Allinson et al., 2018)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Iguaçu (Brazil)</i>	<i>4.6 - 167</i>	<i>(Mizukawa et al., 2017)</i>
<i>Lake sediment</i>	<i>Mjøsa (Norway)</i>	<i>9.9 - 19.8</i>	<i>(Langford et al., 2015)</i>
<i>River and marine sediment</i>	<i>Lebanon</i>	<i>45 ± 6</i>	<i>(Amine et al., 2012)</i>
<i>Marine sediment</i>	<i>Adriatic Sea (Italy)</i>	<i>0.9 - 10.4</i>	<i>(Combi et al., 2016)</i>
<i>Marine sediment</i>	<i>Andalusia (Spain)</i>	<i>3.2 - 26.2</i>	<i>(Pintado-Herrera et al., 2016)</i>
TCPP (ng g⁻¹)			
<i>Topsoil</i>	<i>Veneto (Italy)</i>	<i>0.11 - 11</i>	<i>This Study</i>
<i>Topsoil</i>	<i>L'Albufera (Spain)</i>	<i>14.1 - 89.7</i>	<i>(Lorenzo et al., 2018)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Spain</i>	<i>13 - 365</i>	<i>(Cristale et al., 2013)</i>
<i>Soil (burned)</i>	<i>Azuèbar (Spain)</i>	<i>2.4 - 21</i>	<i>(Campo et al., 2017)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Adige river (Italy)</i>	<i>0.53 - 54</i>	<i>(Giulivo et al., 2017)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Evrotas river (Greece)</i>	<i>1.9 - 7.6</i>	<i>(Giulivo et al., 2017)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Sava river (Slovenia)</i>	<i>2 - 15</i>	<i>(Giulivo et al., 2017)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Po river (Italy)</i>	<i>6.9 - 62</i>	<i>(Wolschke et al., 2018)</i>
<i>River sediment</i>	<i>European rivers</i>	<i>1.7 - 141</i>	<i>(Wolschke et al., 2018)</i>
<i>River sediment</i>	<i>Hun river (China)</i>	<i>0.35 - 60</i>	<i>(Zeng et al., 2018a)</i>

River sediment	Pearl river (China)	0.26 - 25	(Zeng et al., 2018b)
Lake and river sediment	Lazio (Italy)	0.3 - 32	(Cavaliere et al., 2016)
HC ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
<i>Topsoil</i>	<i>Veneto (Italy)</i>	<i>5 - 65</i>	<i>This Study</i>
<i>Topsoil</i>	<i>Colli Euganei (Italy)</i>	<i>49 - 213</i>	(Vecchiato et al., 2017a)
Industrial areas	Milan, Rome, Palermo (Italy)	9 - 179	(Riccardi et al., 2013)
Industrial area	Italy	863 - 12818	(Guarino et al., 2017)
Background soils	Canada	60 - 1820	(Wang et al., 2012)
Contaminated soils	Canada	2050 - 376000	(Wang et al., 2012)
Natural peat	Alberta (Canada)	2071 \pm 545	(Kelly-Hooper et al., 2013)

Sostanze Filtri UV

Tracce di filtri UV sono state osservate nei terreni raccolti vicino ai fiumi Po, Fratta e Adige (Figura 21). EHMC varia tra 0,7 e 3,4 ng g^{-1} , mentre EHS e 4-MBC si verificano a livelli inferiori a 0,9 ng g^{-1} . BP-3 e IMC sono sempre risultati al di sotto dei limiti di rilevabilità. In particolare, le concentrazioni più elevate dei due principali prodotti per la cura della persona considerati in questo studio, vale a dire AHTN ed EHMC, risultano entrambi nel campione Po4 (Tabella 19).

I livelli di EHMC sono paragonabili a quelli trovati nei sedimenti marini del Mare Adriatico (0,9 - 10,4 ng g^{-1}) (Combi et al., 2016). Tuttavia, altri sedimenti provenienti da diversi fiumi, laghi e aree marine (Allinson et al., 2018; Amine et al., 2012; Kameda et al., 2011; Langford et al., 2015; Mizukawa et al., 2017; Pintado- Herrera et al., 2016) mostrano generalmente concentrazioni superiori di 1-2 ordini di grandezza (Tabella 20). EHMC è stato recentemente riportato anche in campioni d'aria (Pegoraro et al., 2020). L'assenza di questo composto nei campioni non influenzati dai fiumi può indicare che il suo trasporto e deposizione atmosferica è probabilmente un processo meno importante degli input diretti da acque inquinate per determinarne la distribuzione ambientale. Tuttavia, manca una comprensione completa del ruolo dell'atmosfera nel trasporto di EHMC, e più in generale anche degli altri prodotti per la cura della persona (Vecchiato et al., 2020).

Table 19: Concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs; ng g⁻¹), Muschi (ng g⁻¹), filtri-UV (ng g⁻¹), Ritardanti di fiamma (FRs; ng g⁻¹), Idrocarburi Totali (HC; µg g⁻¹) e Carbonio Organico Totale (TOC; mg g⁻¹) nei suoli. Sono riportati il Carbon Preference Index (CPI = $[\sum \text{odd}C_{21-33} + \sum \text{odd}C_{23-35}] / 2\sum \text{even}C_{22-34}$) ed i rapporti diagnostici per i PAHs.

Site	Po				Adige			Fratta			Sile		Piave			Olmè					Storga			Cornuda				
Sample	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	3	4	5
ACY	4	6	1	<	2	<	5	9	16	14	1	<	<	<	<	<	<	1	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<
ACE	5	4	1	2	3	<	2	<	9	13	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
FLU	<	2	<	3	<	5	<	13	16	22	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	1	<	2	<	<	<	<	<
PHE	2	7	8	5	2	3	3	5	35	81	3	2	<	<	<	1	<	1	2	<	<	<	1	<	<	<	<	<
ANT	1	8	1	16	3	4	2	3	16	9	1	3	<	<	<	<	<	1	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
FLA	4	6	3	20	4	7	6	10	25	28	1	3	<	<	<	<	<	<	3	<	<	<	<	<	2	<	<	<
PYR	1	5	3	34	2	8	4	17	48	89	2	1	<	<	<	3	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(a)A	17	7	3	20	4	3	3	14	34	68	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
CHR	24	10	4	13	5	3	1	27	57	88	<	<	<	<	<	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(b+j)F	9	10	1	7	4	2	<	35	16	15	<	<	<	<	<	<	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(k)F	15	1	8	<	4	1	<	14	25	3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(e)P	<	<	1	<	<	<	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(a)P	3	6	<	5	2	<	3	<	<	21	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
PER	2	14	41	2	4	3	3	8	39	43	<	<	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
D(ah)A	2	20	<	<	<	3	<	<	32	27	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
I(cd)P	3	14	30	10	3	2	1	7	41	21	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B(ghi)P	3	10	4	11	2	1	1	16	6	89	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
D(ae)P	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
D(af)P	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
D(ai)P	<	<	<	<	<	<	<	1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
D(ah)P	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ANT/(ANT+PHE)	0.44	0.54	0.16	0.78	0.64	0.55	0.44	0.33	0.32	0.10	0.25	0.60	-	-	-	-	0.50	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLA/(FLA+PYR)	0.79	0.54	0.53	0.37	0.61	0.47	0.58	0.38	0.35	0.24	0.33	0.75	-	-	-	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣPAHs	93	128	110	148	43	45	34	179	415	633	9	11	-	-	-	7	-	2	8	1	2	-	3	1	2	-	-	
ADBI	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
HHCb	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
AHTN	<	4.2	3.0	5.0	3.1	2.4	<	<	2.0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
MM	0.4	0.8	0.3	<	0.5	<	0.8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
MX	<	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	<	<	<	<	0.3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
MK	0.5	<	<	<	<	<	0.4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
MT	<	1.1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ΣMusks	0.9	6.5	3.6	5.4	3.9	2.7	1.2	-	2.0	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EHS	<	<	<	<	<	0.7	<	0.7	0.8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
BP-3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
4-MBC	0.6	<	<	0.8	<	<	0.5	<	0.9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
IMC	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
EHMC	0.7	<	1.8	3.4	0.8	<	1.3	2.2	1.5	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ΣUV filters	1.3	-	1.8	4.2	0.8	0.7	1.8	2.9	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T CPP	0.12	<	0.11	<	<	0.11	<	<	<	11	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
TDCPP	<	<	0.08	<	0.17	0.08	<	0.12	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
TPP	0.15	0.35	<	<	<	<	<	<	<	0.24	0.09	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
TCEP	<	1.3	0.09	0.08	0.35	<	0.09	0.22	0.34	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
PBEB	<	0.09	<	0.14	<	<	<	<	<	2.4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
HBB	0.07	0.06	<	<	0.09	<	0.09	0.84	<	0.87	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DBDPE	0.08	<	<	<	<	0.09	<	<	0.15	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
BTBPE	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ΣFRs	0.42	1.8	0.28	0.22	0.61	0.28	0.18	1.2	0.49	15	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HC	47	51	15	65	20	25	8	64	56	64	16	21	6	8	5	25	34	11	9	56	26	21	21	12	15	16	15	26
CPI	2.7	2.9	1.1	2.2	1.8	1.9	2.4	5.2	3.2	3.2	4.3	5.0	3.1	4.2	2.8	3.4	2.6	4.6	6.3	5.3	5.0	3.4	5.3	3.4	4.6	4.3	5.2	8.1
TOC	98	113	30	148	28	19	21	126	129	138	33	36	22	22	23	125	100	39	36	123	20	21	29	19	25	34	39	44

Ritardanti di fiamma

Sia i ritardanti di fiamma organofosforici che bromurati sono stati rilevati nei suoli forestali allagabili dei fiumi Po, Fratta e Adige (Figura 21). Il TCPP è stato trovato a livelli relativamente più alti (0,11 - 11 ng g⁻¹) rispetto agli altri analiti, che si verificano a concentrazioni inferiori a 1,3 ng g⁻¹ (Tabella 19). Questa prevalenza di TCPP riflette i suoi elevati volumi di produzione, di conseguenza è tipicamente tra i più abbondanti ritardanti di fiamma rilevati nei campioni ambientali (Iqbal et al., 2017). Concentrazioni relativamente più elevate di TCPP (14,1 - 89,7 ng g⁻¹) sono state trovate nel terriccio del Parco Naturale L'Albufera (Valencia, Spagna), mentre nel suolo bruciato di Azuèbar (Spagna), riflettendo potenzialmente l'uso di ritardanti di fiamma durante gli incendi, le sue concentrazioni (2,4 - 21 ng g⁻¹) sono risultate più simili ai nostri risultati (Tabella 20). Altri studi hanno rilevato la presenza di TCPP nei sedimenti del fiume Adige (0,53 - 54 ng g⁻¹) (Giulivo et al., 2017) e del fiume Po (6,9 - 62 ng g⁻¹) (Wolschke et al., 2018), nonché nei sedimenti di altri sedimenti europei (Cavaliere et al., 2016; Cristale et al., 2013; Giulivo et al., 2017; Wolschke et al., 2018) e cinesi (Zeng et al., 2018a, 2018b) dei fiumi. Questi risultati sottolineano la diffusa contaminazione da ritardanti di fiamma negli ecosistemi fluviali. In particolare, nei campioni di suolo veneti TCEP (0,08 - 1,3 ng g⁻¹) si verifica a concentrazioni inferiori a TCPP, così come nella maggior parte degli studi sopra menzionati, probabilmente riflettendo le restrizioni europee all'uso del TCEP (Wolschke et al., 2018). Gli altri ritardanti di fiamma organofosforici, vale a dire TDCPP e TPP, presenti nei suoli dei fiumi Po, Fratta e Adige, rientrano negli stessi intervalli, risultando rispettivamente 0,08 - 0,17 ng g⁻¹ e 0,09 - 0,35 ng g⁻¹ (Tabella 19). Tra i composti bromurati, le concentrazioni di PBEB (0,9 - 2,4 ng g⁻¹) sono superiori a HBB (0,06 - 0,87 ng g⁻¹) e DBDPE (0,08 - 0,15 ng g⁻¹), mentre BTBPE è risultato inferiore ai limiti di rilevabilità (Tabella 19). Livelli simili sono stati trovati nei suoli forestali della Germania (Dreyer et al., 2019), mentre nei campioni cinesi PBEB e DBDPE rientrano in intervalli più ampi, risultando rispettivamente 0,001 - 92 ng g⁻¹ e 0,005 - 18 ng g⁻¹ (Zheng et al., 2015). Livelli più elevati di DPDPE sono stati rilevati nei sedimenti del fiume Po (27 ng g⁻¹) (Viganò et al., 2015), così come in fiumi sloveni (2,4 - 21 ng g⁻¹) (Giulivo et al., 2017) e fiumi spagnoli (91 - 435 ng g⁻¹) (Cristale et al., 2013). Concentrazioni ancora più elevate di DBDPE caratterizzano il terriccio urbano dell'Australia (54-384 ng g⁻¹) (McGrath et al., 2017) e del Nepal (8,8 - 2970 ng g⁻¹) (Yadav et al., 2018).

Idrocarburi

In ogni campione sono stati rilevati idrocarburi totali definiti come HC (Figura 21). In sei casi le concentrazioni di HC sono risultate superiori a 50 µg g⁻¹, quindi eccedenti i limiti italiani (C > 12; Decreto Legislativo 152/2006, Parte IV, Titolo V, Allegato 5) per questo parametro nei suoli delle aree verdi. A seguito delle indicazioni legislative, considerando tutti gli idrocarburi con un numero di atomi di carbonio superiore a 12, indipendentemente dalla loro origine o tossicità, questi terreni sono da considerarsi inquinati e conseguentemente da bonificare (Vecchiato et al., 2017a).

Tuttavia, nelle foreste e nei boschi la fonte più probabile di idrocarburi deriva dagli n-alcani a catena lunga come parte delle cere fogliari epicuticolari. In precedenza abbiamo riscontrato che la maggior parte dei campioni di terreno raccolti nei boschi protetti del vicino Parco Regionale dei Colli Euganei paradossalmente superavano i limiti della linea guida ($49 - 213 \mu\text{g g}^{-1}$), a causa degli input di vegetazione (Vecchiato et al., 2017a). Questo può spiegare perché, a differenza degli altri contaminanti, i livelli di HC trovati nei suoli dei boschi di Olmè, Storga e Cornuda sono paragonabili a quelli riscontrati nelle pianure alluvionali più inquinate, riflettendo la produzione naturale in loco di idrocarburi dalle cere fogliari. Le foglie di angiosperme hanno tipicamente una predominanza di n-alcani con numero di carbonio dispari sui composti con numero di carbonio pari, espressa dall'indice di preferenza del carbonio ($\text{CPI} = [\sum \text{oddC}_{21-33} + \sum \text{oddC}_{23-35}] / 2\sum \text{evenC}_{22-34}$). Nonostante le variazioni molto ampie, i CPI medi della maggior parte delle piante variano intorno a 10, mentre questo indice risulta intorno a 1 per gli idrocarburi petrogenici (Bush e McInerney, 2013). Valori di CPI più elevati, fino a 8.1, sono stati generalmente riscontrati nelle aree non soggette a inondazioni, indicando fonti biogeniche (Tabella 19). Negli altri campioni, i CPI hanno grandi variazioni, con i valori più bassi che possono indicare il contributo di fonti petrogeniche (Tabella 19), ma anche possibili fenomeni di degradazione microbica e fungina, che tende ad abbassare i CPI (Vecchiato et al., 2017a). Inoltre, i valori più bassi non corrispondono agli stessi campioni, dove, come accennato in precedenza, i rapporti diagnostici suggeriscono possibili origini petrogeniche dei PAHs. In particolare, nei campioni di Fratta, che riportano la più alta contaminazione da PAHs e FRs, i valori HC risultano al di sopra dei limiti delle linee guida, ma ciò corrisponde anche a un intervallo CPI di 3,2 - 5,2 e a livelli relativamente alti di carbonio organico totale (TOC), indicando input di materiali biogenici (Tabella 19). Si potrebbero ipotizzare fonti miste antropiche e naturali. La correlazione complessiva di HC con TOC è riportata nella Figura 21. I suoli di fondo con un elevato apporto di materia organica possono avere valori di HC anche superiori a quelli trovati in questo studio (Tabella 20) (Kelly-Hooper et al., 2013; Wang et al., 2012), mentre le concentrazioni di idrocarburi in aree contaminate possono variare da livelli comparabili (Riccardi et al., 2013) a ordini di grandezza superiori (Guarino et al., 2017; Wang et al., 2012). Tuttavia, anche se i boschi analizzati non mostrano evidenti episodi di contaminazione petrogenica, le fuoriuscite di petrolio e carburante possono essere comunemente rilevate negli ecosistemi fluviali (Volkman et al., 1992).

7.6 Bibliografia

Aamot, E., Steinnes, E., Schmid, R., 1996. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Norwegian Forest Soils: Impact of Long Range Atmospheric Transport. *Environ. Pollut.* 92, 275–280.

Alegbeleye OO, Opeolu BO, Jackson VA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Critical Review of Environmental Occurrence and Bioremediation. *Environ Manage.* 2017 Oct;60(4):758-783. doi: 10.1007/s00267-017-0896-2.

Allinson, M., Kameda, Y., Kimura, K., Allinson, G., 2018. Occurrence and assessment of the risk of ultraviolet filters and light stabilizers in Victorian estuaries. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 12022–12033.

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1386-7>

Amine, H., Gomez, E., Halwani, J., Casellas, C., Fenet, H., 2012. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2435–2442.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.051>

ANPA /2° Edizione, giugno 2003_ Manuale: I.F.F. INDICE DI FUNZIONALITÀ FLUVIALE

Argiriadis, E., Battistel, D., McWethy, D.B., Vecchiato, M., Kirchgeorg, T., Kehrwald, N.M., Whitlock, C., Wilmschurst, J.M., Barbante, C., 2018. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand. *Sci. Rep.* 8, 2–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30606-3>

Argiriadis, E., Rada, E.C., Vecchiato, M., Zambon, S., Ionescu, G., Schiavon, M., Ragazzi, M., Gambaro, A., 2014. Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). *Atmos. Environ.* 98, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.035>

Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.* 94, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>

Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Mar. Chem.* 42, 127–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90242-G](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90242-G)

Bourotte, C., Forti, M.C., Lucas, Y., Melfi, A.J., 2009. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). *An. Acad. Bras. Cienc.* 81, 127–136.

- Bucheli, T.D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, Ö., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56, 1061–1076.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.002>
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 161–179.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>
- Campo, J., Lorenzo, M., Cammeraat, E.L.H., Picó, Y., Andreu, V., 2017. Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 603–604, 330–339.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.005>
- Cao, Z., Liu, J., Luan, Y., Li, Y., Ma, M., Xu, J., Han, S., 2010. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China. *Ecotoxicology* 19, 827–837.
<https://doi.org/10.1007/s10646-010-0464-5>
- Cavaliere, C., Capriotti, A.L., Ferraris, F., Foglia, P., Samperi, R., Ventura, S., Laganà, A., 2016. Multiresidue analysis of endocrine-disrupting compounds and perfluorinated sulfates and carboxylic acids in sediments by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1438, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.022>
- Chase DA, Karnjanapiboonwong A, Fang Y, Cobb GP, Morse AN, Anderson TA. Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. *Sci Total Environ.* 2012 Feb 1;416:253-60. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.067.
- Chen, F., Ying, G.G., Ma, Y.B., Chen, Z.F., Lai, H.J., Peng, F.J., 2014. Field dissipation and risk assessment of typical personal care products TCC, TCS, AHTN and HCHB in biosolid-amended soils. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1078–1086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.080>
- Choi W, Lee S, Lee HK, Moon HB. Organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment and bivalves along the Korean coast: Occurrence, geographical distribution, and a potential for bioaccumulation. *Mar Pollut Bull.* 2020 Jul;156:111275. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111275.
- Combi, T., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R., 2016. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. *Environ. Pollut.* 218, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.057>
- Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., Lacorte, S., 2013. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environ. Int.* 59, 232–243.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.011>

Fromberg A, Højgård A, Duedahl-Olesen L. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils combining gel permeation chromatography with solid-phase extraction clean-up. *Food Addit Contam.* 2007 Jul;24(7):758-67. doi: 10.1080/02652030601150505.

Dreyer, A., Neugebauer, F., Lohmann, N., Rüdél, H., Teubner, D., Grotti, M., Rauert, C., Koschorreck, J., 2019. Recent findings of halogenated flame retardants (HFR) in the German and Polar environment. *Environ. Pollut.* 253, 850–863. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.070>

Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>

Gennadiev, A.N., Tsi bart, A.S., 2013. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of reserved and anthropogenically modified areas: Factors and features of accumulation. *Eurasian Soil Sci.* 46, 28–36. <https://doi.org/10.1134/S106422931301002X>

Giulivo, M., Capri, E., Kalogianni, E., Milacic, R., Majone, B., Ferrari, F., Eljarrat, E., Barceló, D., 2017. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. *Sci. Total Environ.* 586, 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.056>

Guarino, C., Spada, V., Sciarrillo, R., 2017. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation , Landfarming and Bioaugmentation e Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. *Chemosphere* 170, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.165>

Homem, V., Magalhães, I., Alves, A., Santos, L., 2017. Assessing seasonal variation of synthetic musks in beach sands from Oporto coastal area: A case study. *Environ. Pollut.* 226, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.022>

Hou L, Jiang J, Gan Z, Dai Y, Yang P, Yan Y, Ding S, Su S, Bao X. Spatial Distribution of Organophosphorus and Brominated Flame Retardants in Surface Water, Sediment, Groundwater, and Wild Fish in Chengdu, China. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2019 Aug;77(2):279-290. doi: 10.1007/s00244-019-00624-x.

Huang, T., Zhang, X., Ling, Z., Zhang, L., Gao, H., Tian, C., Guo, J., Zhao, Y., Wang, L., Ma, J., 2016. Impacts of large-scale land-use change on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in the artificial three northern regions shelter forest across northern China. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12885–12893. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04835>

«Il bosco Olmè di Cessalto. Guida didattica naturalistica», Cessalto (Treviso), a cura della Amministrazione Comunale, 1989, 1995.

Iqbal, M., Syed, J.H., Katsoyiannis, A., Malik, R.N., Farooqi, A., Butt, A., Li, J., Zhang, G., Cincinelli, A., Jones, K.C., 2017. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environ. Res.* 152, 26–42. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>

Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environ. Pollut.* 159, 1570–1576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055>

Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environ. Pollut.* 184, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>

Kelly-Hooper, F., Farwell, A.J., Pike, G., Kennedy, J., Wang, Z., Grunsky, E.C., Dixon, D.G., 2013. Is it clean or contaminated soil? Using petrogenic versus biogenic GC-FID chromatogram patterns to mathematically resolve false petroleum hydrocarbon detections in clean organic soils: A crude oil-spiked peat microcosm experiment. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2197–2206. <https://doi.org/10.1002/etc.2285>

Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110, 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00280-8)

Langford, K.H., Reid, M.J., Fjeld, E., Øxnevad, S., Thomas, K. V., 2015. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ. Int.* 80, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.012>

Lorenzo, M., Campo, J., Picó, Y., 2018. Determination of organophosphate flame retardants in soil and fish using ultrasound-assisted extraction, solid-phase clean-up, and liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 41, 2595–2603. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701461>

McGrath T, J., Morrison P.D., Balla A. S., Clarke B.O., 2018. Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure. *Environment International* 191–201, 113.

Mizukawa, A., Molins-Delgado, D., de Azevedo, J.C.R., Fernandes, C.V.S., Díaz-Cruz, S., Barceló, D., 2017. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçú watershed, Curitiba (Brazil). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 18284–18294. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9472-9>

Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., Triassi, M., 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1254–1267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>

Montuori, P., Triassi, M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea:

Estimate of Sarno River inputs. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 512–520.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.003>

Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K.C., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70, 1596–1602. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.010>

Necibi, M., Lancelleur, L., Mzoughi, N., Monperrus, M., 2016. Determination of Synthetic Musks in Surface Sediment from the Bizerte Lagoon by QuEChERS Extraction Followed by GC-MS. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97, 659–669. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1935-z>

Orecchio, S., 2010. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *J. Hazard. Mater.* 173, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.088>

Parco dello Storga. Provincia di Treviso. <https://www.provincia.treviso.it/index.php/temi/agricoltura-flora-fauna/parco-dello-storga>. Accesso gennaio 2020.

Peck AM, Linebaugh EK, Hornbuckle KC. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environ Sci Technol.* 2006 Sep 15;40(18):5629–35. doi: 10.1021/es060134y.

Pegoraro, C.N., Harner, T., Su, K., Ahrens, L., 2020. Occurrence and Gas-Particle Partitioning of Organic UV-Filters in Urban Air. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12881–12889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02665>

Peng, C., Ouyang, Z., Wang, M., Chen, W., Jiao, W., 2012. Vegetative cover and PAHs accumulation in soils of urban green space. *Environ. Pollut.* 161, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.027>

Perra, G., Pozo, K., Guerranti, C., Lazzeri, D., Volpi, V., Corsolini, S., Focardi, S., 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 874–877. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.023>

Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2016. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *J. Chromatogr. A* 1429, 107–118.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>

Qi H, Chen X, Du YE, Niu X, Guo F, Li W. Cancer risk assessment of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanxi, China. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019 Oct 30;182:109381. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109381.

Rapporto Goletta Verde 2020. Fonte Legambiente Veneto.

<http://www.legambienteveneto.it/2020/07/15/il-monitoraggio-di-goletta-verde-2020-sulle-coste-venete/>

Rapporto nazionale pesticidi nelle acque. Dati 2015 – 2016. ISPRA Rapporti n° 282/2018. ISBN: 978-88-448-0848-8

Rapporto nazionale pesticidi nelle acque. Dati 2017 – 2018. ISPRA Rapporti n° 334/2020. ISBN: 978-88-448-0986-7

Riccardi, C., Di Filippo, P., Pomata, D., Di Basilio, M., Spicaglia, S., Buiarelli, F., 2013. Identification of hydrocarbon sources in contaminated soils of three industrial areas. *Sci. Total Environ.* 450–451, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.082>

Rota, E., Caruso, T., Monaci, F., Baldantoni, D., De Nicola, F., Iovieno, P., Bargagli, R., 2013. Effects of soil pollutants, biogeochemistry and microbiology on the distribution and composition of enchytraeid communities in urban and suburban holm oak stands. *Environ. Pollut.* 179, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.026>

Schulz, R., Bundschuh, M., Gergs, R., Brühl, C.A., Diehl, D., Entling, M.H., Fahse, L., Frör, O., Jungkunst, H.F., Lorke, A., Schäfer, R.B., Schaumann, G.E., Schwenk, K., 2015. Review on environmental alterations propagating from aquatic to terrestrial ecosystems. *Sci. Total Environ.* 538, 246–261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.038>

Sun, J., Wu, Y., Jiang, P., Zheng, L., Zhang, A., Qi, H., 2019. Concentration, uptake and human dietary intake of novel brominated flame retardants in greenhouse and conventional vegetables. *Environment International* 436–443, 123.

Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>

Tomczyk B, Siatecka A, Jędruchniewicz K, Sochacka A, Bogusz A, Oleszczuk P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) persistence, bioavailability and toxicity in sewage sludge- or sewage sludge-derived biochar-amended soil. *Sci Total Environ.* 2020 Dec 10;747:141123. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141123.

Valutazione di incidenza Ambientale. Piano degli Interventi redatto ai sensi della L.R. n.11 del 23 aprile 2004. Comune di Roncade (TV), del 09.06.2010.

Vecchiato M, Turetta C, Patti B, Barbante C, Piazza R, **Bonato T**, Gambaro A. Distribution of fragrances and PAHs in the surface seawater of the Sicily Channel, Central Mediterranean. *Sci Total Environ.* 2018 Sep 1;634:983-989. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.080.

Vecchiato, M., Cremonese, S., Gregoris, E., Barbaro, E., Gambaro, A., Barbante, C., 2016. Fragrances as new contaminants in the Venice lagoon. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1362–1367. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.198>

Vecchiato, M., Gambaro, A., Kehrwald, N.M., Ginot, P., Kutuzov, S., Mikhaleiko, V., Barbante, C., 2020. The Great Acceleration of fragrances and PAHs archived in an ice core from Elbrus, Caucasus. *Sci. Rep.* 10, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67642-x>

- Vecchiato, M., Gregoris, E., Barbaro, E., Barbante, C., Piazza, R., Gambaro, A., 2017b. Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica. *Sci. Total Environ.* 593–594, 375–379.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.197>
- Vecchiato, M., Turetta, C., Patti, B., Barbante, C., Piazza, R., Bonato, T., Gambaro, A., 2018. Distribution of fragrances and PAHs in the surface seawater of the Sicily Channel, Central Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 634, 983–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.080>
- Viganò, L., Mascolo, G., Roscioli, C., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 14050–14066.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4388-8>
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr., H.J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* 112, 203–219.
[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90188-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(92)90188-X)
- Wan, W.N., Huang, H.L., Lv, J.T., Han, R.X., Zhang, S.Z., 2017. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environ. Sci. Technol.* 51, 13649–13658.
- Wang, Y., Wu, X.W., Zhang, Q.N., Hou, M.M., Zhao, H.X., Xie, Q., Du, J., Chen, J.W., 2017. Organophosphate esters in sediment cores from coastal Laizhou Bay of the Bohai Sea, China. *Sci. Total Environ.* 607–608, 103–108.
- Wang, S., Zhang, S.Z., Huang, H.L., Zhao, M.M., Lv, J.T., 2011. Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere* 85, 379–385.
- Aamot, E., Steinnes, E., Schmid, R., 1996. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Norwegian Forest Soils: Impact of Long Range Atmospheric Transport. *Environ. Pollut.* 92, 275–280.
- Allinson, M., Kameda, Y., Kimura, K., Allinson, G., 2018. Occurrence and assessment of the risk of ultraviolet filters and light stabilizers in Victorian estuaries. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 12022–12033.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1386-7>
- Amine, H., Gomez, E., Halwani, J., Casellas, C., Fenet, H., 2012. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2435–2442.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.051>
- Argiriadis, E., Battistel, D., McWethy, D.B., Vecchiato, M., Kirchgeorg, T., Kehrwald, N.M., Whitlock, C., Wilmshurst, J.M., Barbante, C., 2018. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand. *Sci. Rep.* 8, 2–10. <https://doi.org/10.1038/s41598->

Argiriadis, E., Rada, E.C., Vecchiato, M., Zambon, S., Ionescu, G., Schiavon, M., Ragazzi, M., Gambaro, A., 2014. Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). *Atmos. Environ.* 98, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.035>

Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.* 94, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>

Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Mar. Chem.* 42, 127–143. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90242-G](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90242-G)

Bourotte, C., Forti, M.C., Lucas, Y., Melfi, A.J., 2009. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). *An. Acad. Bras. Cienc.* 81, 127–136.

Bucheli, T.D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, Ö., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56, 1061–1076. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.002>

Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 161–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>

Campo, J., Lorenzo, M., Cammeraat, E.L.H., Picó, Y., Andreu, V., 2017. Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 603–604, 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.005>

Cao, Z., Liu, J., Luan, Y., Li, Y., Ma, M., Xu, J., Han, S., 2010. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China. *Ecotoxicology* 19, 827–837. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0464-5>

Cavaliere, C., Capriotti, A.L., Ferraris, F., Foglia, P., Samperi, R., Ventura, S., Laganà, A., 2016. Multiresidue analysis of endocrine-disrupting compounds and perfluorinated sulfates and carboxylic acids in sediments by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1438, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.022>

Chase, D.A., Karnjanapiboonwong, A., Fang, Y., Cobb, G.P., Morse, A.N., Anderson, T.A., 2012. Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. *Sci. Total Environ.* 416,

253–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.067>

Chen, F., Ying, G.G., Ma, Y.B., Chen, Z.F., Lai, H.J., Peng, F.J., 2014. Field dissipation and risk assessment of typical personal care products TCC, TCS, AHTN and HHCB in biosolid-amended soils. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1078–1086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.080>

Combi, T., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R., 2016. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. *Environ. Pollut.* 218, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.057>

Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., Lacorte, S., 2013. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environ. Int.* 59, 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.011>

Dreyer, A., Neugebauer, F., Lohmann, N., Rüdell, H., Teubner, D., Grotti, M., Rauert, C., Koschorreck, J., 2019. Recent findings of halogenated flame retardants (HFR) in the German and Polar environment. *Environ. Pollut.* 253, 850–863. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.070>

Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>

Gennadiev, A.N., Tsibart, A.S., 2013. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of reserved and anthropogenically modified areas: Factors and features of accumulation. *Eurasian Soil Sci.* 46, 28–36. <https://doi.org/10.1134/S106422931301002X>

Giulivo, M., Capri, E., Kalogianni, E., Milacic, R., Majone, B., Ferrari, F., Eljarrat, E., Barceló, D., 2017. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. *Sci. Total Environ.* 586, 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.056>

Guarino, C., Spada, V., Sciarrillo, R., 2017. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation , Landfarming and Bioaugmentation e Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. *Chemosphere* 170, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.165>

Homem, V., Magalhães, I., Alves, A., Santos, L., 2017. Assessing seasonal variation of synthetic musks in beach sands from Oporto coastal area: A case study. *Environ. Pollut.* 226, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.022>

Huang, T., Zhang, X., Ling, Z., Zhang, L., Gao, H., Tian, C., Guo, J., Zhao, Y., Wang, L., Ma, J., 2016. Impacts of

large-scale land-use change on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in the artificial three northern regions shelter forest across northern China. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12885–12893.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04835>

Iqbal, M., Syed, J.H., Katsoyiannis, A., Malik, R.N., Farooqi, A., Butt, A., Li, J., Zhang, G., Cincinelli, A., Jones, K.C., 2017. Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environ. Res.* 152, 26–42. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.09.024>

Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environ. Pollut.* 159, 1570–1576.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055>

Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environ. Pollut.* 184, 488–494.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>

Kelly-Hooper, F., Farwell, A.J., Pike, G., Kennedy, J., Wang, Z., Grunsky, E.C., Dixon, D.G., 2013. Is it clean or contaminated soil? Using petrogenic versus biogenic GC-FID chromatogram patterns to mathematically resolve false petroleum hydrocarbon detections in clean organic soils: A crude oil-spiked peat microcosm experiment. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2197–2206. <https://doi.org/10.1002/etc.2285>

Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110, 79–88.

[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00280-8)

Langford, K.H., Reid, M.J., Fjeld, E., Øxnevad, S., Thomas, K. V., 2015. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ. Int.* 80, 1–7.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.012>

Lorenzo, M., Campo, J., Picó, Y., 2018. Determination of organophosphate flame retardants in soil and fish using ultrasound-assisted extraction, solid-phase clean-up, and liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 41, 2595–2603. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701461>

McGrath, T.J., Morrison, P.D., Ball, A.S., Clarke, B.O., 2017. Detection of novel brominated flame retardants (NBFRs) in the urban soils of Melbourne, Australia. *Emerg. Contam.* 3, 23–31.

<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2017.01.002>

Mizukawa, A., Molins-Delgado, D., de Azevedo, J.C.R., Fernandes, C.V.S., Díaz-Cruz, S., Barceló, D., 2017. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguazu watershed, Curitiba (Brazil). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 18284–18294. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9472-9>

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9472-9>

- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., Triassi, M., 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1254–1267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>
- Montuori, P., Triassi, M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: Estimate of Sarno River inputs. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.003>
- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K.C., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70, 1596–1602. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.010>
- Necibi, M., Lancelour, L., Mzoughi, N., Monperrus, M., 2016. Determination of Synthetic Musks in Surface Sediment from the Bizerte Lagoon by QuEChERS Extraction Followed by GC-MS. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97, 659–669. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1935-z>
- Orecchio, S., 2010. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement. *J. Hazard. Mater.* 173, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.088>
- Pegoraro, C.N., Harner, T., Su, K., Ahrens, L., 2020. Occurrence and Gas-Particle Partitioning of Organic UV-Filters in Urban Air. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12881–12889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02665>
- Peng, C., Ouyang, Z., Wang, M., Chen, W., Jiao, W., 2012. Vegetative cover and PAHs accumulation in soils of urban green space. *Environ. Pollut.* 161, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.027>
- Perra, G., Pozo, K., Guerranti, C., Lazzeri, D., Volpi, V., Corsolini, S., Focardi, S., 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 874–877. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.023>
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2016. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *J. Chromatogr. A* 1429, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- Riccardi, C., Di Filippo, P., Pomata, D., Di Basilio, M., Spicaglia, S., Buiarelli, F., 2013. Identification of hydrocarbon sources in contaminated soils of three industrial areas. *Sci. Total Environ.* 450–451, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.082>
- Rota, E., Caruso, T., Monaci, F., Baldantoni, D., De Nicola, F., Iovieno, P., Bargagli, R., 2013. Effects of soil pollutants, biogeochemistry and microbiology on the distribution and composition of enchytraeid

communities in urban and suburban holm oak stands. *Environ. Pollut.* 179, 268–276.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.026>

Schulz, R., Bundschuh, M., Gergs, R., Brühl, C.A., Diehl, D., Entling, M.H., Fahse, L., Frör, O., Jungkunst, H.F., Lorke, A., Schäfer, R.B., Schaumann, G.E., Schwenk, K., 2015. Review on environmental alterations propagating from aquatic to terrestrial ecosystems. *Sci. Total Environ.* 538, 246–261.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.038>

Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>

Vecchiato, M., Bonato, T., Bertin, A., Argiriadis, E., Barbante, C., Piazza, R., 2017a. Plant Residues as Direct and Indirect Sources of Hydrocarbons in Soils: Current Issues and Legal Implications. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4, 512–517. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00464>

Vecchiato, M., Cremonese, S., Gregoris, E., Barbaro, E., Gambaro, A., Barbante, C., 2016. Fragrances as new contaminants in the Venice lagoon. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1362–1367.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.198>

Vecchiato, M., Gambaro, A., Kehrwald, N.M., Ginot, P., Kutuzov, S., Mikhaleiko, V., Barbante, C., 2020. The Great Acceleration of fragrances and PAHs archived in an ice core from Elbrus, Caucasus. *Sci. Rep.* 10, 1–10.

<https://doi.org/10.1038/s41598-020-67642-x>

Vecchiato, M., Gregoris, E., Barbaro, E., Barbante, C., Piazza, R., Gambaro, A., 2017b. Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica. *Sci. Total Environ.* 593–594, 375–379.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.197>

Vecchiato, M., Turetta, C., Patti, B., Barbante, C., Piazza, R., Bonato, T., Gambaro, A., 2018. Distribution of fragrances and PAHs in the surface seawater of the Sicily Channel, Central Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 634, 983–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.080>

Viganò, L., Mascolo, G., Roscioli, C., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 14050–14066.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4388-8>

Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr., H.J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* 112, 203–219.

[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90188-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(92)90188-X)

Wang, Z., Yang, C., Yang, Z., Hollebone, B., Brown, C.E., Landriault, M., Sun, J., Mudge, S.M., Kelly-Hooper, F., Dixon, D.G., 2012. Fingerprinting of petroleum hydrocarbons (PHC) and other biogenic organic

compounds (BOC) in oil-contaminated and background soil samples. *J. Environ. Monit.* 14, 2367–2381. <https://doi.org/10.1039/c2em30339f>

Wolschke, H., Sühling, R., Massei, R., Tang, J., Ebinghaus, R., 2018. Regional variations of organophosphorus flame retardants - Fingerprint of large river basin estuaries/deltas in Europe compared with China. *Environ. Pollut.* 236, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.061>

Xiao, Y., Tong, F., Kuang, Y., Chen, B., 2014. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils from urban to rural areas in the Pearl River Delta of southern China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 2642–2656. <https://doi.org/10.3390/ijerph110302642>

Yadav, I.C., Devi, N.L., Li, J., Zhang, G., 2018. Environmental concentration and atmospheric deposition of halogenated flame retardants in soil from Nepal: Source apportionment and soil-air partitioning. *Environ. Pollut.* 233, 642–654. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.104>

Yuan, S., Li, K., Chen, T., Bi, X., Wang, Q., 2014. Soil contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons at natural recreational areas in Delaware, USA. *Environ. Earth Sci.* 72, 387–398. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2959-x>

Zeng, X., Hu, Q., He, L., Liu, Z., Gao, S., Yu, Z., 2018a. Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 160, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.034>

Zeng, X., Xu, L., Liu, J., Wu, Y., Yu, Z., 2018b. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 975–982. <https://doi.org/10.1002/etc.4040>

Zheng, Q., Nizzetto, L., Li, J., Mulder, M.D., Sáňka, O., Lammel, G., Bing, H., Liu, X., Jiang, Y., Luo, C., Zhang, G., 2015. Spatial distribution of old and emerging flame retardants in chinese forest soils: Sources, trends and processes. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2904–2911. <https://doi.org/10.1021/es505876k>

8. La caratterizzazione delle Acque

Nel periodo marzo-giugno del 2018 sono stati eseguiti 22 campionamenti di acqua nella stazione di San Martino di Venezze - RO (45°08'11" N, 11°53'02" E) (figura 1). Nella prima parte di tale periodo la portata media registrata è stata di 380 m³ s⁻¹ (figura 2), dovuta alla stagione primaverile ove si verifica lo scioglimento delle nevi e vi sono abbondanti precipitazioni: vengono in questo modo considerati i contributi all'inquinamento accumulato nelle nevi e a quello del turismo invernale. La parte finale del periodo considerato, invece, è caratterizzata da portate notevolmente inferiori (180 m³ s⁻¹), dovute all'approssimarsi della stagione estiva ove le precipitazioni sono state più rade (Giulivo et al., 2017).



Figura 8.1: vista del punto di campionamento dell'acqua. Ponte del fiume Adige a San Martino di V.

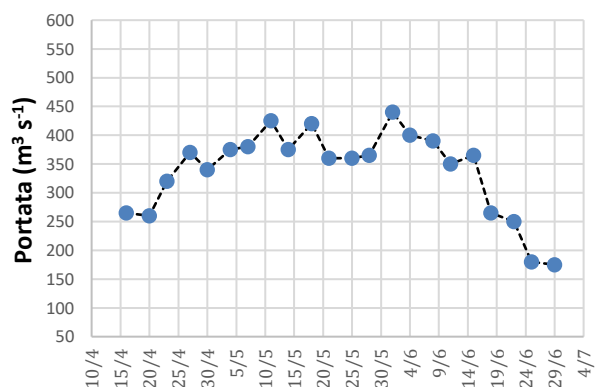


Figura 8.2: valori di portata del fiume Adige, misurati nella stazione ARPAV di Boara Pisani, durante il periodo di monitoraggio delle acque

8.1 Materiali e metodi

I campioni sono stati raccolti con Bottiglie di campionamento tipo *Niskin* da 2,5 L ad una profondità di 0-1 m. Il suo corpo principale è formato da un tubo in PVC aperto con due tappi alle estremità collegati tra loro da una corda in gomma (lattice). Durante la discesa i tappi vengono mantenuti aperti per facilitare il passaggio dell'acqua grazie al meccanismo di apertura/chiusura presente sul lato della bottiglia. Una volta raggiunta la profondità desiderata, un messaggero viene fatto scorrere per gravità dalla barca lungo il cavo di sicurezza, aziona il meccanismo di chiusura della bottiglia chiudendo i tappi e sigillando la camera. Una volta riportata in superficie, si recupera il campione dalla bottiglia attraverso il rubinetto presente sul fondo e lo si conserva in bottiglia di vetro scuro, precedentemente lavata con una miscela di esano acetone (1:1, v/v), tra 0 e 4 °C fino all'estrazione, effettuata comunque entro 24 ore dall'arrivo in laboratorio.

Nei campioni di acqua, oltre ad una caratterizzazione chimica di alcuni macrodescrittori, sono state determinate le seguenti classi di analiti: Gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH), ritardanti

di fiamma (FRs), fragranze muschiate e filtri UV utilizzati nei prodotti per la cura personale (PCPs), pesticidi e PCB.

Per quanto riguarda la determinazione dei macrodescrittori, di seguito si riportano gli strumenti utilizzati per le seguenti determinazioni:

TOC: Metodo della HACH LANGE. KIT LCK 385, Range: 3-30 mg/L; Spettrofotometro HACH LANGE, DR 3800;

pH, conducibilità, ossigeno disciolto: Sonda multiparametrica dell'HANNA instruments, tarata con gli standard certificati del fornitore;

alcalinità: Metodo di determinazione secondo APAT 2010, Manuali e Linee Guida 29/2003. Lo strumento utilizzato è il titolatore automatico KEM CHA-600;

solidi sospesi e solidi disciolti: Metodo APAT 2090, Manuali e Linee Guida 29/2003;

metalli: Metodo di determinazione secondo APAT 3020, Manuali e Linee Guida 29/2003. Lo strumento utilizzato è Agilent Technologies, 5110 ICP-OES;

anioni: Metodo di determinazione secondo APAT 4020, Manuali e Linee Guida 29/2003. Lo strumento utilizzato è DIONEX, ICS-1000.

8.1.1 Metodi per PAH e PCPs

Per quanto riguarda i PAH e i PCPs, si è fatto riferimento a metodi già descritti in letteratura (Vecchiato et al., 2015, 2016). Brevemente, 1 L di campione di acqua viene addizionato con gli standard interni marcati ^{13}C ed estratto utilizzando cartucce da 200 mg Oasis[®] HLB cartridges (Waters Corp., Milford, MA, USA), preventivamente condizionate con 10 mL di diclorometano seguito da 10 mL di acqua ultrapura (ELGA, High Wycombe, UK). Sono stati utilizzati n-esano, acetone, toluene e diclorometano grado pesticidi della (Romil Ltd., Cambridge, UK). Le soluzioni degli standard marcati (CLM-2477, CLM-2451, CLM-2722), sono state acquistate dalla CIL (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA, USA), mentre le soluzioni degli standard nativi, sia dei PAH, che delle fragranze e i filtri UV sono state acquistate dal Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). Le cartucce sono state eluite con 1 mL di toluene, 15 mL di diclorometano seguito da 10 mL di n-esano. Gli eluati sono stati disidratati con Na_2SO_4 e ridotti a 100 μL sotto leggero flusso di azoto a 23 °C (Turbovap II[®], Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA). Le analisi strumentali sono state condotte mediante GC-MS (7890A-5975C, Agilent Technologies) con colonna da 60-m HP-5MS (0.25 mm I.D., 0.25 μm ; Agilent Technologies, Avondale, USA) in Single Ion Monitoring (SIM). I risultati grezzi sono stati corretti per i fattori di risposta strumentale. Sono stati analizzati bianchi del metodo (n=3), estraendo acqua ultrapura e procedendo poi con il metodo sopra descritto. Il limite di *detection* del metodo è stato calcolato come tre volte la deviazione standard del segnale del bianco. I recuperi medi del metodo e la deviazione standard sono rispettivamente $85 \pm 10\%$ per i PCPs e $94 \pm 21\%$ per i PAHs.

8.1.2 Metodo per i ritardanti di fiamma (FRs)

Per gli OPFRs, la procedura di estrazione e purificazione degli analiti è basata sui metodi di Wan et al. (2017), Wang et al. (2017) e Wang et al. (2019) con alcune modifiche per le analisi delle acque; mentre per gli NBFRs sul metodo proposto da McGrath et al. (2018) e Sun et al. (2019) con alcune modifiche per le analisi delle acque. Relativamente agli OPFRs, ad un volume di 100 mL di campione d'acqua sono stati aggiunti sodio solfato anidro e 20 ng di standard surrogati d21-TPrP and d15-TTP, ed è quindi stato vigorosamente miscelato con *vortex* lasciandolo poi equilibrare per 24 h sotto cappa aspirante a temperatura ambiente. Nella fase successiva, i campioni così preparati sono stati estratti con 5 mL di una miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v) e poi sono stati posti in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. Quindi centrifugati per 10 min a 10000 rpm e trasferiti in tubi di vetro da 20 mL. La fase di estrazione è stata ripetuta 2 volte con 5 mL di una miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v). Tutto il surnatante organico delle tre estrazioni è stato riunito e poi è stato fatto evaporare sotto flusso di azoto sino ad un volume finale di 1-2 mL. Gli estratti concentrati sono stati purificati su una colonnina di 12 mm i.d., impaccata dal basso verso l'alto con sodio solfato anidro (2 cm), gel di silice (6 cm, 3% disattivato), allumina neutra (4 cm, 3% disattivata) e sodio solfato anidro (2 cm). La colonnina è stata risciacquata con 20 mL di esano e poi eluita con 10 mL di una miscela di esano:diclorometano (1:1 v/v) e 15 mL di acetato di etile. Gli eluati sono stati evaporati a 40 °C in evaporatore rotante sottovuoto e quindi ripresi con esano. Gli estratti finali contenenti gli OPFRs sono stati concentrati a 100 µL sotto flusso di azoto. Un µL di estratto è stato iniettato in GC/MS. Per quanto riguarda gli NBFRs, ad un volume di 100 mL di soluzione di acqua sono stati aggiunti sodio solfato anidro e 5 ng di standard interni ¹³C-BDE-47, ¹³C-BDE-99 e ¹³C-BDE-153, 20 ng di ¹³C-BTBPE, 50 ng di d21-TPrP e d15-TTP e ¹³C-BDE-209. Si è proceduto alla estrazione con diclorometano in un apparato Soxhlet automatizzato per 48 h. L'estratto è stato concentrato a circa 2 mL usando un evaporatore rotante, quindi purificato utilizzando una colonna cromatografica contenente (dal basso verso l'alto) 1.0 g di sodio solfato anidro, 5.0 g di allumina, 3.5 g di gel di silice e 1.0 g di sodio solfato anidro, quindi eluito con 90 mL di una miscela diclorometano e n-esano 3:7 (v/v). Prima dell'analisi gascromatografica (GC-MS/MS), è stato effettuato il cambio di solvente dell'eluato a n-esano usando un rotavapor e riducendo a 50 µL sotto leggero flusso di azoto. L'analisi dei composti target degli NBFR è stata effettuata con un gascromatografo Agilent 7890B accoppiato ad uno spettrometro di massa triplo quadrupolo 7000D (GC-MS/MS) che opera con ionizzazione elettronica (EI). Per questi analiti è stata utilizzata una colonna Agilent DB-5MS (15m×180 µm I.D., 0.18 µm spessore del film), con iniezione pulsata splitless di 2 µL con un liner ultra-inert tipo dimpled dell'Agilent. La temperatura iniziale dell'iniettore era di 100 °C per 0.2 min prima dell'aumento di temperatura a 900 °C/min fino a 300 °C. La temperatura del forno partiva da 80 °C per 1 min, poi saliva ad una velocità di 37.5 °C/min fino a 230 °C e poi 30 °C/min fino a 325 °C. La temperatura della transfer line era di 325 °C, la sorgente ionica a 280 °C e ciascuno quadrupolo a 150°C. È stato utilizzato elio come gas carrier (purezza > 99.999%) ad una velocità di flusso di 1.8 mL/min per 8.25 min prima di salire a 100 mL/min fino a 4 mL/min. Gli analiti sono stati determinati in base al tempo di ritenzione e a due transizioni ioniche. Si è ritenuta positiva l'identificazione di un composto se il suo tempo di ritenzione non differiva più del 5% di quello degli standard analitici, se il rapporto segnale rumore

(S/N) di entrambe le transizioni supera 3:1 e se l'abbondanza relativa tra le transizioni è all'interno del $\pm 20\%$. La quantificazione è stata eseguita mediante diluizione isotopica utilizzando la transizione ionica più abbondante. I parametri di acquisizione delle masse spettrali e gli standard surrogati utilizzati per quantificare ciascun analita sono elencati, rispettivamente, in tabella 8.2 e 8.3.

La determinazione degli OPFRs è stata eseguita utilizzando un gascromatografo Agilent 7890A accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent 5975C (Agilent, USA). La colonna utilizzata è una DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) (Agilent, USA). Per la quantificazione, il sistema MS ha operato con ionizzazione EI (70 eV). Il gas carrier è elio (1.0 mL min^{-1}). Il programma di temperatura utilizzato è il seguente: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ per 4.0 min, portati a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, seguito da un aumento di temperatura di $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ fino a $310 \text{ }^\circ\text{C}$, mantenuti per 8 min. E' stato utilizzato un volume di iniezione pari a $1.0 \mu\text{L}$, con una temperatura dell'iniettore di $300 \text{ }^\circ\text{C}$ funzionante in modalità splitless. La temperatura della sorgente del MSD e del quadrupolo erano, rispettivamente, pari a 230 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tutti gli *steps* analitici sono stati condotti in modo tale da minimizzare le contaminazioni e le degradazioni degli analiti. Ogni attrezzatura è stata risciacquata con acetone e la vetreria trattata in stufa per 16 h a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ prima dell'uso. I campioni e gli estratti prima dell'analisi GC-MS sono stati conservati al buio a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ogni 10 campioni di acqua sono stati analizzati, con la stessa procedura, un bianco del metodo ed un campione di controllo (laboratory control sample = LCS). Gli LCS sono stati preparati aggiungendo a 100 mL di acqua ultrapura 50 ng di ciascun analita target. L'accuratezza e la precisione delle analisi delle ripetizioni di LCS sono state determinate confrontando le concentrazioni attese degli *spike*. I valori di recupero sono riportati in tabella 1 e mostrano un buon grado di accuratezza con una bassa deviazione standard per ogni analita. I valori medi dei recuperi ($n=12$) dei differenti FRs negli LCS variano dal 84% al 105%. I recuperi degli standard surrogati d21-TPrP, d15-TTP, 13C-BDE-47, 13C-BTBPE e 13C-BDE-209 in tutti i campioni variano dal 88% al 117%. I risultati sono stati corretti sulla base del recupero dei surrogati.

Tabella 8.1: dati relativi alle prove di recupero di campioni di acqua ultrapura addizionati con gli standard degli FRs nativi per la determinazione dei ritardanti di fiamma. Valori % rispetto al riferimento (LCS: *Laboratori Control Sample*).

Compound	LCS1	LCS2	LCS3	LCS4	LCS5	LCS6	LCS7	LCS8	LCS9	LCS10	LCS11	LCS12	Mean	St Dev	Min	Max
PBEB	92	98	87	97	104	88	84	94	110	85	112	82	94	10	82	112
HBB	94	85	107	90	82	79	84	80	99	78	75	110	89	12	75	110
BTBPE	104	93	79	88	108	94	95	88	81	74	102	105	93	11	74	108
DBDPE	88	110	102	94	95	109	106	112	104	106	113	118	105	9	88	118
TCPP	100	88	85	94	101	95	84	80	89	92	94	97	92	7	80	101
TDCPP	78	85	88	94	99	102	94	97	86	104	81	84	91	9	78	104
TPP	86	97	82	99	87	86	93	96	81	87	94	91	90	6	81	99
TCEP	84	78	89	97	74	84	89	77	82	86	94	76	84	7	74	97

Per qualche analita, sono state riscontrate contaminazioni a livello di tracce nei bianchi del metodo. Per tenere conto di questo aspetto, i limiti di *detection* e di *quantitation* (MDLs e MQLs)

sono stati scelti in modo tale da soddisfare gli intervalli di confidenza del 95 e del 99%, rispettivamente, al di sopra dei livelli medi di contaminazione nei bianchi del metodo.

Per la quantificazione sono state utilizzate curve di taratura a 5 punti, ogn'una delle quali è caratterizzata da un coefficiente di correlazione r^2 maggiore di 0.998.

Tabella 8.2. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS/MS per gli NBFRs.

Compound	RT (min)	Quantitation Transition			Confirmation Transition				
		T1 (m/z)		Dwell (ms)	CE (eV)	T2 (m/z)	Dwell (ms)	CE (eV)	
PBEB	5.93	499.7	→ 484.6	10	20	499.7	→ 420.5	10	20
HBB	6.26	552.0	→ 391.8	15	25	549.5	→ 389.7	10	25
¹³ C-BDE-47 (SS)	6.39	497.7	→ 338.0	12	25	495.7	→ 336.1	12	45
BTBPE	8.34	356.5	→ 118.0	16	40	356.5	→ 90.0	16	60
¹³ C-BTBPE (SS)	8.34	362.5	→ 124.0	10	30	362.5	→ 96.0	10	60
¹³ C-BDE-209 (SS)	11.54	811.8	→ 651.4	61	55	651.4	→ 543.6	57	55
DBDPE	12.75	484.5	→ 324.5	113	25	484.5	→ 403.5	136	55

RT= retention time. SS= internal surrogate standards. CE= collision energy.

Tabella 8.3. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS per gli OPFRs.

Compound	Ions (Target/Qualifier)
TCP	277/ 201
TDCPP	317/ 319
TPP	326/ 325
TCEP	249/ 251
TBEP	199/ 227
TBP	155/ 211
TCP	368/ 367

Tabella 8.4. Parametri di quantificazione. Sono riportati: *Method detection limit* (MDL) e *method quantitation limit* per campioni acquosi.

Compound	Quantitation SS	CC R ²	MQL (ng g ⁻¹)	MDL (ng g ⁻¹)	MQL (ng L ⁻¹)	MDL (ng L ⁻¹)
PBEB	¹³ C-BDE-47	0.99965	1.0	0.2	16.4	9.8
HBB	¹³ C-BDE-47	0.99924	0.3	0.2	15.8	10.5
BTBPE	¹³ C-BTBPE	0.99987	1.5	0.5	19.6	11.7
DBDPE	¹³ C-BDE-209	0.99654	85	42	29.7	15.8
TCP	d21-TPrP	0.99915	0.4	0.1	5.2	2.3
TDCPP	d21-TPrP	0.99945	0.4	0.1	5.5	2.8
TBEP	d21-TPrP	0.99985	0.4	0.2	7.8	3.5
TBP	d21-TPrP	0.99935	0.4	0.2	9.7	4.1
TCP	d21-TPrP	0.99953	0.5	0.2	10.1	6.2
TPP	d15-TPP	0.99985	0.6	0.2	12.5	7.5
TCEP	d15-TPP	0.99991	0.4	0.1	3.4	1.8

SS= internal surrogate standard. CC= calibration curve. MQL= method quantitation limit.

MDL= method detection limit.

8.1.3 Metodo per la determinazione dei pesticidi

Il metodo di analisi qui descritto è quello multiresiduale con tecnica di misura in gas-massa, utile per la determinazione di un numero elevato di sostanze appartenenti alla presente classe.

Gli standard analitici utilizzati per la taratura del metodo e gli standard interni sono del Dr. Ehrenstorfer™, mentre i solventi sono della Merk.

I pesticidi quantificati sono quelli riportati nella tabella 8.13.

In un pallone da 1 L tarato con collo stretto si mettono 500 mL. Si aggiungono, in sequenza, 32 µL di standard di processo contenente PCB101 e PCB138 a 500 ppb ciascuno, 10 µL di Dicofol D8 dalla soluzione a 10 ppm. Si lascia riposare al buio per 6 ore e poi si procede con l'estrazione. Il campione d'acqua viene eluito con diclorometano su cartucce SPE tipo Oasis della Waters, con fase adsorbente stirene/divinilbenzene. All'eluato, si aggiunge solfato di sodio anidro in provetta per eliminare eventuali residui di acqua; la provetta viene posta sul vortex. Si recupera l'estratto, si trasferisce in una seconda provetta e si "lava" il Sodio Solfato con Toluene utilizzando una pasteur per garantire un recupero quantitativo. All'estratto si aggiungono gli standard interni:

- 20 µL di PCB 209 a 1 ppm (tale che la concentrazione sia 100 µg/L su 200 µL di volume);
- 10µL di 6 metilcrisene a 1 ppm. Si concentra l'estratto a 40 °C con l'utilizzo di flusso di azoto.

Si concentra a piccolo volume (circa 100 µL), anche con l'aiuto del flusso di azoto (manualmente). Si procede poi all'analisi con un gascromatografo Agilent 7890B accoppiato ad uno spettrometro di massa triplo quadrupolo 7000D (GC-MS/MS) che opera con ionizzazione elettronica (EI).

La colonna capillare utilizzata è un DB-5, 60m x 250 µm x 250 µm o equivalente. L'iniettore è un PTV, iniezione in solvent vent mode (raffreddamento ad aria). Si iniettano 5 µL di estratto. Condizioni solvent vent 70°C (0.6 min); 900°C/min fino a 300°C (9 min); 900°C/min fino a 70°C. Purge flow to split vent 100 mL/min at 2 min, vent 150 mL/min 0 PSI until 0.5 min, gas saver on 20 mL/min at 6 min. Programma di temperatura del forno (run time 75 min): 75°C (0.1 min); 80°C/min fino a 90°C (4.8 min); 40°C/min fino a 155°C (1 min); 9°C/min fino a 240°C (10.5 min); 2.8°C/min fino a 265°C (2 min); 2.8°C/min fino a 340°C (10 min). Rampa di flusso 1,1 mL/min (0.1 min); 20 mL/min/min fino a 3 mL/min (2 min); 20 mL/min/min fino a 1,5 mL/min. Parametri MS-MS: almeno 2 transizioni per analita. Solvent delay 8 min.

8.1.4 Metodo per i PCB

Materiali utilizzati

- Normale vetreria ed attrezzatura di laboratorio;
- Acqua grado pesticidi;

- Acqua UHQ;
- Solventi (il grado di purezza dei solventi DCM, MeOH, Acetone ed Esano utilizzati nell'intera procedura sono da intendersi PCB e DIOXIN FREE): DCM; MeOH; MeOH al 5% in H₂O; Acetone; Esano;
- Filtro in fibra di vetro (Whatman, Glass Microfiber Filters GF/F, CAT No. 1825-047, Diametro 47mm);
- Cartuccia SPE (OASIS HLB 6cc (500mg) LP Extraction Cartridge);
- Na₂SO₄;
- Riduttore ad aghi con N₂;
- Standard di siringa in esano;
- Gascromatografo utilizzato: Agilent Technologies, 7693 Autosampler, 7000D GC/MS Triple Quad, 7890B GC System; Colonna: DB-5MS UI, 60m x 0,25 mm, diametro film fase stazionaria = 0,25µm. Carrier: He.
- PCB quantificati: 11; 18; 28; 31; 44; 52; 77; 81; 95; 99; 101; 105; 110; 114; 118; 123; 149; 126; 128; 138; 146; 151; 153; 156; 157; 167; 169; 170; 177; 180; 183; 187; 189; 209;
- ¹³CPCB utilizzati come standard interni: PCB 15; PCB 28; PCB 52; PCB 101; PCB 118; PCB 153; PCB 138; PCB 180;
- Standard di siringa: ¹³CPCB 209.

La procedura analitica

Tutta la vetreria utilizzata viene lavata con acqua UHQ, acetone ed esano (in questa sequenza) e poi lasciata in stufa a 110°C per 8h.

1L di campione d' acqua viene filtrata con un filtro in fibra di vetro (Whatman, Glass Microfiber Filters GF/F, CAT No. 1825-047, Diametr 47mm). L'acqua filtrata ed il filtro vengono trattati separatamente come di seguito specificato.

Al campione di acqua filtrata si aggiunge 1mL di STD interni in acetone. Si procede poi alla estrazione con cartuccia SPE (OASIS HLB 6cc (500mg) LP Extraction Cartridge), precedentemente condizionata con la seguente sequenza di solventi: 6 mL di DCM; 6 mL di Metanolo; 6 mL di acqua grado pesticidi. Durante il condizionamento la cartuccia non deve mai andare a secco. Al termine si eluisce il campione d'acqua precedentemente filtrato attraverso la cartuccia SPE. Dopo aver fatto eluire tutto il campione, si lava la cartuccia con 6 mL di una soluzione di MeOH al 5% in H₂O UHQ. Infine, si fanno eluire gli analiti con 20 mL di DCM raccogliendoli in una vial da 40 mL. Si tratta con sodio solfato anidro per anidrificare l'estratto. Con l'utilizzo di un rotavapor, il campione precedentemente anidrificato viene portato a circa 1mL di volume e trasferito in una vial da 2ml. Dopo aggiunta degli standard di siringa, utilizzando un riduttore ad aghi con flusso di N₂, si riduce il campione ad un volume di 50 µL, quindi si inietta in GC-MS.

Il filtro viene introdotto in una vial da 40 mL. Si aggiungono 10 mL di DCM e 1 mL di STD interni in acetone e esegue l'estrazione in ultrasuoni per 30 minuti. Al termine dell'estrazione si versa il solvente in un'altra vial da 40 mL. Nella vial contenente il filtro si aggiungono nuovamente 10 mL

di DCM e si procede con una seconda estrazione in ultrasuoni. Si raccoglie infine il solvente delle due estrazioni in un'unica vial. Anche in questo caso sono state eseguite l'anidificazione e la riduzione a volume come per l'acqua filtrata.

Per valutare l'eventuale contaminazione esterna da analiti d'interesse, sono state eseguite 5 determinazioni del bianco del metodo, utilizzando acqua grado pesticidi. Il valore medio del bianco risulta inferiore ad almeno la metà dell'MDL, rispettando i criteri delle linee guida dell'EPA statunitense. Inoltre per verificare l'esattezza e la ripetibilità del metodo, sono state eseguite tre prove di recupero applicando l'intero metodo a campioni di acqua grado pesticidi contenenti concentrazioni note di PCB nativi. Il valore minimo del recupero è stato del $78.0 \pm 0.2\%$ (PCB 187), mentre il valore massimo è stato del $131.9 \pm 2.0\%$ (PCB 105).

Il valore del limite di rilevabilità (MDL, Method Detection Limit) è stato calcolato moltiplicando la deviazione standard di campioni arricchiti con concentrazioni note di PCB nativi per il valore della t di Student (2.821, n=10) ad un livello di confidenza pari al 99% (Wang et al., 2018). Il minimo ed il massimo valore di MDL ottenuto sono rispettivamente 0.002 ng L^{-1} e 0.005 ng L^{-1} .

8.2 Risultati e Discussione

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono stati rilevati in 16 campioni su un totale di 22. In termini di sommatoria di PAHs, il valore più alto che si è riscontrato è di 14.23 ng L^{-1} (18 giugno), in corrispondenza di una netta diminuzione della portata del fiume (da 365 a $265 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (figura 8.5). In questo campione, la classe di PAH più abbondanti è quella rappresentata da molecole con 3 anelli, seguita da quella con molecole con 4 anelli aromatici. Sempre in relazione al campione del 18 giugno, si osserva che il 90% dei n° 41 PAH totali è rappresentato dai 16 PAH generalmente ricercati negli screening proposti in letteratura (figura 8.4). Se poi si confrontano i valori di concentrazione ottenuti con gli standard di qualità ambientale, stabiliti dal DM 260/10 Tabella 1/A Allegato 1, espressi come valore medio annuo, non si osserva nessun superamento di tali valore limite. Infatti, per il naftalene, Indeno[1,2,3-c,d]pirene e Benzo[g,h,i]perilene i valori riscontrati sono sempre stati inferiori al limite di rilevazione del metodo. Per la somma del benzo(b)fluorantene e del benzo(k)fluorantene, 17 campioni su 22 sono risultati avere valori inferiori al MDL, negli altri casi i valori superavano gli SQA. La normativa prevede però che sia il valore medio annuo ad essere confrontato con lo standard di qualità.

Per quanto riguarda i ritardanti di fiamma, il campione a più elevata concentrazione sia di OPFRs ($10.79 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), sia di NBFRs ($0.93 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) risulta quello prelevato in data 29 giugno (tabelle 8.7 e 8.9), in corrispondenza di un valore minimo di portata del fiume Adige (figura 8.6). Sempre in corrispondenza di un minimo di portata, i prodotti per la cura personale presentano concentrazioni più elevate nel campione di acqua del 25 giugno, sia per le fragranze (18.4 ng L^{-1}) che per le sostanze utilizzate come filtri UV (23.8 ng L^{-1}) (tabella 8.11).

A differenza dei PAH, dei ritardanti di fiamma e dei PCPs, i pesticidi mostrano, mediamente, le concentrazioni più elevate nei giorni di massima delle portate del fiume Adige. In assoluto, il campione del 11 maggio (tabella 8.13 e figura 8.7) presenta la concentrazione più elevata ($0.41 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), dovuta per un 71% ai composti azotati ($0.29 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Nell'arco temporale dell'intera campagna di campionamento delle acque, la concentrazione media di pesticidi riscontrata è pari a $0.16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, caratterizzata però da una notevole variabilità: da concentrazioni inferiori ai limiti di quantificazione per tutti gli analiti (16 e 19 aprile) si passa ai valori massimi per gli azotati (11 maggio) e per i clorurati (18 maggio). La classe dei pesticidi fosforati è quella che ha mostrato valori relativamente più bassi rispetto alle altre classi (figura 8.8).

Tabella 8.5: Idrocarburi policiclici determinati nelle acque. Numero di anelli, denominazione ed acronimo. Sono sottolineati i 16 PAH generalmente ricercati. ¹ Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo in µg L⁻¹ (SQA-MA). Fonte: DM 260/10 Tabella 1/A Allegato 1. Le sostanze contraddistinte dalla lettera P e PP sono, rispettivamente, le sostanze prioritarie e quelle pericolose prioritarie individuate ai sensi della Decisione n. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 novembre 2001

N° ring	denominazione	acronimo	SQA-MA ¹
2 ring	Naftalene	<u>NAP</u>	2.4 P
	2M-Naftalene	2M-NAP	
	1M-Naftalene	1M-NAP	
	2,6DM-Naftalene	2,6DM-NAP	
	1,3DM-Naftalene	1,3DM-NAP	
	1,6DM-Naftalene	1,6DM-NAP	
	1,4DM-Naftalene	1,4DM-NAP	
	1,5DM-Naftalene	1,5DM-NAP	
	1,2DM-Naftalene	1,2DM-NAP	
	2,3,5TM-Naftalene	2,3,5TMN	
3 ring	Acenaftilene	<u>ACY</u>	
	Acenaftene	<u>ACE</u>	
	Dibenzothiophene	DBT	
	Fluorene	<u>FLU</u>	
	1-Metilfluorene	1-MFL	
	Fenantrene	<u>PHE</u>	
	Antracene	<u>ANT</u>	
	2-Metilfenantrene	2-MPHE	
	4,5-Metilfenantrene	4,5-MPHE	
	1-Metilantracene	1-MANT	
	1-Metilfenantrene	1-MPHE	
	Retene	RET	
4 ring	Fluorantene	<u>FLA</u>	0.1 P
	2-Metilfluorantene	2-MFLA	
	Pirene	<u>PYR</u>	
	1-Metilpirene	1-MPYR	
	Benzo[a]fluorene	B(a)F	
	Benzo[b]fluorene	B(b)F	
	Benzo[a]antracene	<u>B(a)A</u>	
	1-Metilbenzo[a]antracene	1-MB(a)A	
	Crisene	<u>CHR</u>	
	4,6-Metilcrisene	4,6-MCHR	
5 ring	Perilene	PER	
	Benzo[b]fluorantene	<u>B(b)F</u>	Σ=0.03 PP
	Benzo[k]fluorantene	<u>B(k)F</u>	
	Benzo[e]pyrene	B(e)P	
	Benzo[a]pyrene	<u>B(a)P</u>	0.05 PP
	Dibenzo[a,h]antracene	<u>D(ah)A</u>	
6 ring	Indeno[1,2,3-c,d]pirene	<u>I(cd)P</u>	Σ=0.002 PP
	Benzo[g,h,i]perilene	<u>B(ghi)P</u>	
7 ring	Coronene	COR	

Tabella 8.6: Concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici nelle acque prelevate nel 2018 a San Martino di V. (RO). Valore medio di 3 determinazioni in ng L⁻¹. L'incertezza standard associata ad ogni risultato è pari all'8%. Il simbolo < indica una concentrazione inferiore a MDL

	MDL	16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu
<u>NAP</u>	1,0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
2M-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,07
1M-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,06	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,05
2,6DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,06
1,3DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	0,05	<	<	<	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	0,05	<	<	0,07
1,6DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
1,4DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
1,5DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	<	<	0,06
1,2DM-NAP	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
2,3,5TMN	0,05	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	0,06	<	<	0,06
<u>ACY</u>	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ACE	0,05	0,05	<	<	<	0,06	<	<	<	<	0,08	<	<	<	<	<	<	<	<	1,1	<	<	1,2
DBT	0,05	<	<	<	<	0,06	0,06	<	<	<	0,08	<	<	<	<	0,05	<	<	<	0,12	<	0,11	0,21
<u>FLU</u>	0,08	<	<	<	<	<	1,1	<	<	<	1,5	<	<	<	<	<	<	<	<	0,8	<	<	<
1-MFL	0,05	<	0,08	<	<	0,09	0,11	<	<	<	0,08	0,13	<	<	<	0,14	0,21	0,23	<	<	<	<	0,32
PHE	0,14	<	0,15	<	0,16	0,15	0,18	<	<	<	0,18	0,19	<	<	<	0,21	2,3	3,8	1,2	5,4	<	1,8	1,2
<u>ANT</u>	0,14	<	<	<	<	<	0,14	<	<	<	0,14	0,15	<	<	<	0,14	0,18	0,21	0,18	0,32	<	0,21	0,14
2-MPHE	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,12	<	<	<	<	0,06	0,05	0,09	0,11	0,07	<	0,08	0,05
4,5-MPHE	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
1-MANT	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,06	<	<	<	<	0,07	<	<	<	<	<	<	0,07
1-MPHE	0,05	<	<	<	<	<	0,06	0,05	<	<	0,21	<	<	<	<	0,06	<	0,08	<	<	<	<	0,06
RET	0,21	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,22	<	0,31	<
<u>FLA</u>	0,14	<	<	0,25	<	<	<	0,16	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,35	2,1	3,55	<	<	2,85
2-MFLA	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,07	<	0,07	<	<	<
PYR	0,09	<	<	0,09	<	<	<	0,09	<	<	<	<	<	<	<	0,11	0,12	0,16	0,35	1,2	<	0,11	0,16
1-MPYR	0,05	<	<	<	<	<	<	0,05	<	<	0,07	<	<	<	<	0,07	<	<	0,08	<	<	<	0,08
B(a)F	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,05	<	<	<	<	<	0,06	<	<	<	<	<	0,06
B(b)F	0,2	<	<	<	<	<	<	0,21	<	<	<	<	<	<	<	0,28	<	0,25	<	0,31	<	0,45	<
<u>B(a)A</u>	0,01	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	0,03	0,02	<	0,08	0,05	<	0,12	0,3
1-MB(a)A	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
<u>CHR</u>	0,01	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	<	<	0,04
4,6-MCHR	0,05	<	<	<	<	<	<	0,06	<	<	<	<	<	<	<	1,11	<	<	<	0,8	<	<	<
<u>B(b)E</u>	0,01	<	<	<	<	<	<	0,21	<	<	<	<	<	<	<	0,22	<	<	<	<	<	<	0,08
PER	0,05	<	<	<	<	<	<	0,12	<	<	<	<	<	<	<	0,15	<	<	<	0,09	<	<	0,06
<u>B(k)E</u>	0,01	<	0,28	<	<	<	<	0,28	<	<	<	<	<	<	<	0,31	<	0,85	<	<	<	0,32	<
B(e)P	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,27	<	<	<	<	<	<	0,07
<u>B(a)P</u>	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,01
D(a,h)A	0,05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
<u>I(ah)P</u>	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
<u>B(ghi)P</u>	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
COR	0,2	<	<	<	<	<	<	0,2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,23
Σ41 PAH		0,05	0,51	0,34	0,16	0,41	1,7	1,47	0	0	2,83	0,47	0	0	0	3,35	2,95	6,11	4,13	14,23	0	3,51	7,56

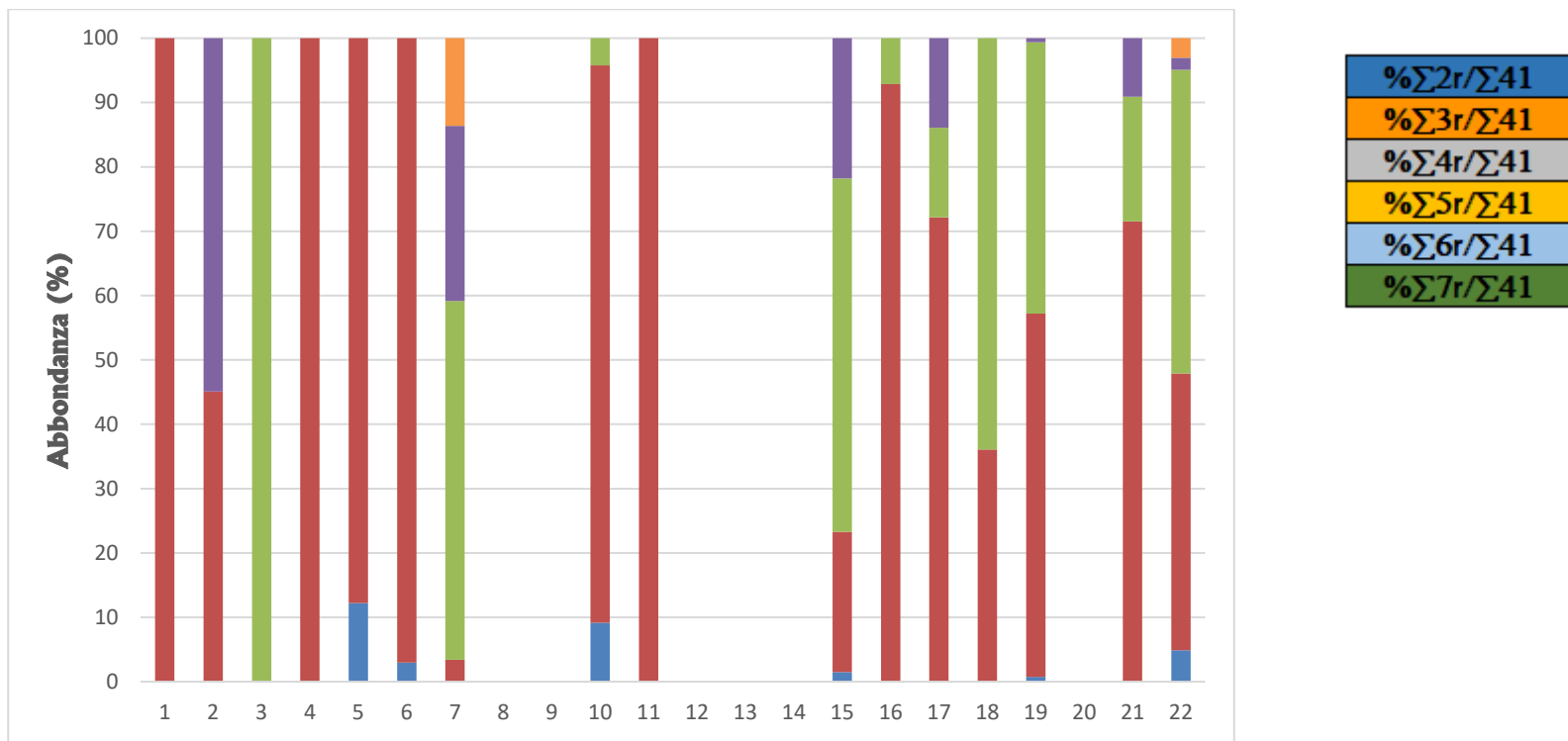


Figura 8.3: Abbondanza percentuale dei PAH in relazione al numero di anelli delle acque campionate nel 2018 presso la stazione di San Martino di Venezia. In ascissa si riporta il numero relativo alla progressione temporale rispetto alle date della tabella 8.2.

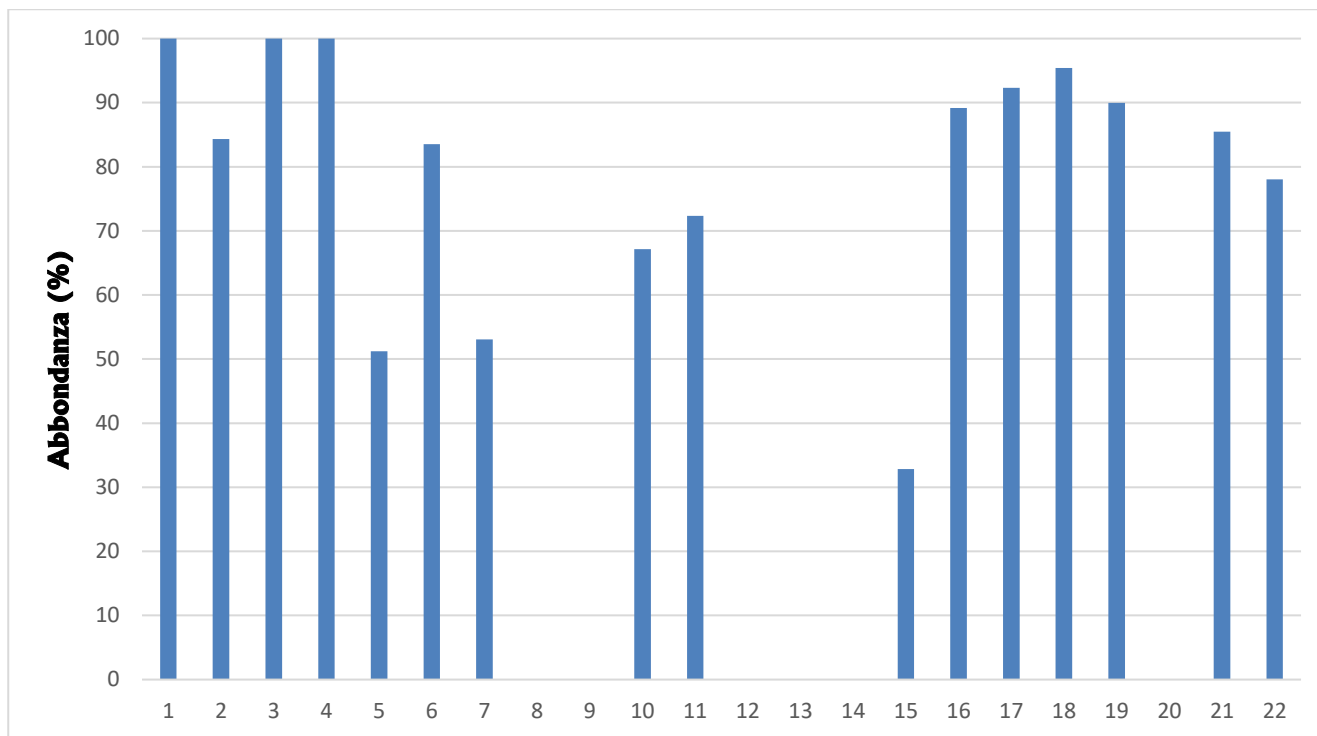


Figura 8.4: Abbondanza percentuale dei 16 PAH generalmente ricercati rispetto ai 41 PAH totali determinati delle acque campionate nel 2018 presso la stazione di San Martino di Venezia. In ascissa si riporta il numero relativo alla progressione temporale rispetto alle date della tabella 8.2.

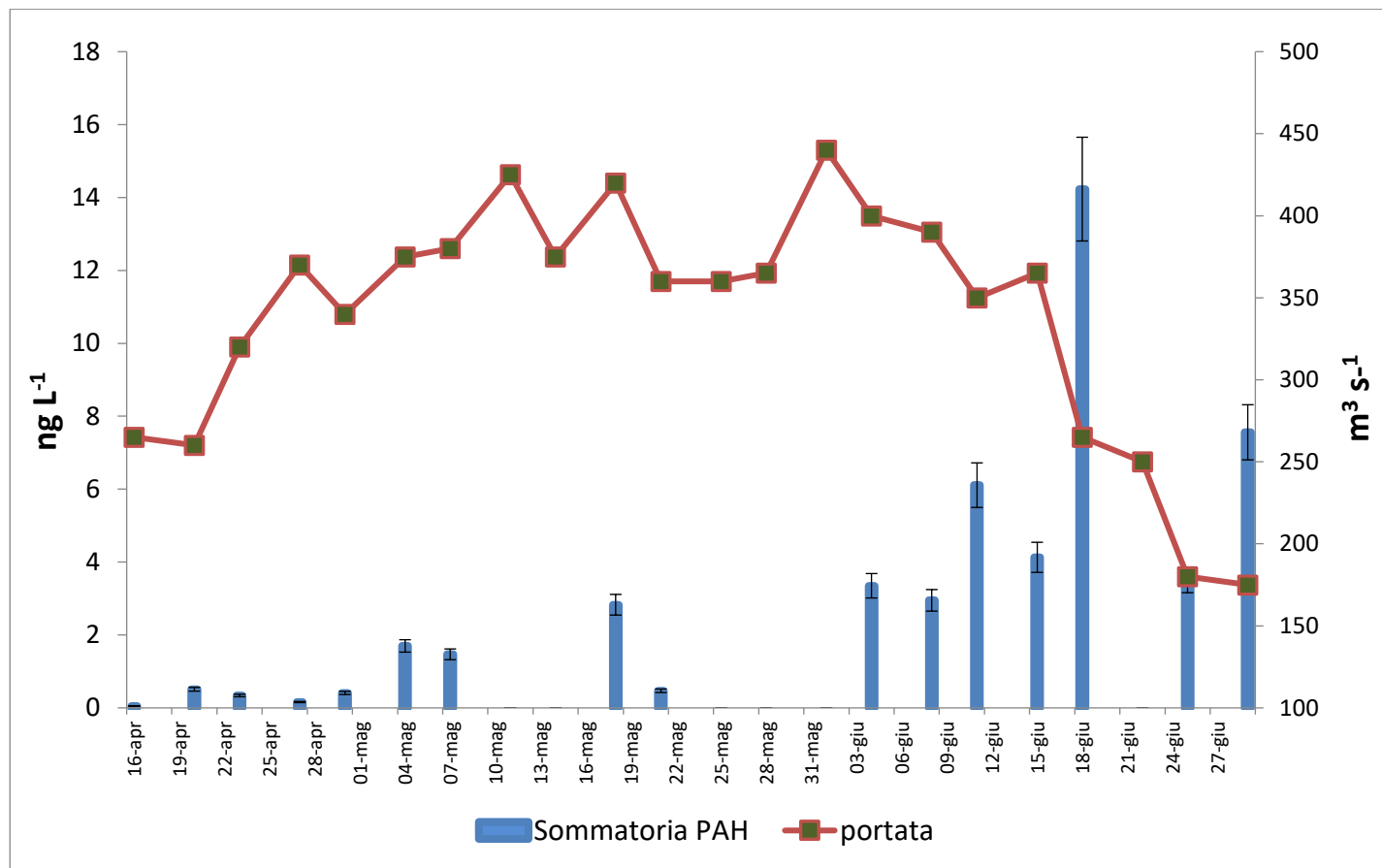


Figura 8.5: Concentrazione totali (ng L⁻¹) dei 41 PAH determinati nelle acque campionate tra aprile e giugno del 2018 presso la stazione di San Martino di Venezia nel tempo e variazione nel tempo della portata (m³ s⁻¹) misurata alla stazione di Boara Polesine.

Tabella 8.7: Concentrazione (ng L⁻¹) (valore medio di tre determinazioni, con una incertezza standard pari al 9%) dei ritardanti di fiamma organofosforati (OPFRs) determinati nelle acque prelevate nel 2018 a San Martino di Venezze (RO).

	16- apr	20- apr	23- apr	27- apr	30- apr	04- mag	07- mag	11- mag	14- mag	18- mag	21- mag	25- mag	28- mag	01- giu	04- giu	08- giu	11- giu	15- giu	18- giu	22- giu	25- giu	29- giu
TNBP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.08	<	<	<	0.062	<	<	1.52
TCEP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.24	<	<	<
TCIPP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.08	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.82	2.8
TDCIPP	<	<	<	0.08	<	<	<	<	<	0.05	<	<	<	<	<	0.07	0.08	<	0.26	<	0.66	1.52
TPHP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
EHDPP	<	<	<	<	<	<	0.91	<	<	0.08	0.06	<	<	<	0.14	0.26	0.92	0.54	0.21	<	0.85	2.47
TEHP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.78
TBOEP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.11	<	<	<	0.07	0.14	0.08	<	0.32	<	0.54	0.45
TPPO	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.89
TMPP	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.36
ΣOPFR	<	<	<	0.08	<	<	0.91	<	<	0.13	0.25	<	<	<	0.29	0.47	1.08	0.54	1.09	<	2.87	10.79

Tabella 8.8: numero di CAS, nome ed abbreviazione dei ritardanti fiamma organofosforati (OPFRs).

CAS No.	Nome	Abbreviazione
126-73-8	tri-n-butyl phosphate	TNBP
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP
13674-84-5	tris(2-chloro-isopropyl) phosphate	TCIPP
13674-87-8	tris(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl) phosphate	TDCIPP
115-86-6	triphenyl phosphate	TPHP
1241-94-7	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPP
78-42-2	tri(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP
78-51-3	tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP
791-28-6	triphenylphosphine oxide	TPPO
1330-78-5	tris(methylphenyl) phosphate	TMPP

Tabella 8.9: Concentrazione (ng L^{-1}) (valore medio di tre determinazioni, con una incertezza standard pari al 7%) dei ritardanti di fiamma bromurati (NBFRs) determinati nelle acque prelevate nel 2018 a San Martino di Venezia (RO).

NBFRs	16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu
DBDPE	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.06	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
BTBPE	<	0.08	<	0.04	<	<	0.05	<	<	<	0.02	<	<	<	0.06	<	<	<	0.08	0.12	0.22	0.31
HBB	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.05	0.05	<	<	0.51
PBEB	<	<	0.07	<	<	<	0.08	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.09	<	0.08	0.11
Σ NBFR	<	0.08	0.07	0.04	<	<	0.13	<	<	0.06	0.02	<	<	<	0.06	<	<	0.05	0.22	0.12	0.30	0.93

Tabella 8.10: numero di CAS, nome ed abbreviazione dei ritardanti fiamma bromurati (NBFRs).

CAS No.	Nome	Abbreviazione
84852-53-9	Fire master 2100	DBDPE
37853-59-1	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	BTBPE
87-82-1	Hexabromobenzene	HBB
85-22-3	Pentabromoethylbenzene	PBEB

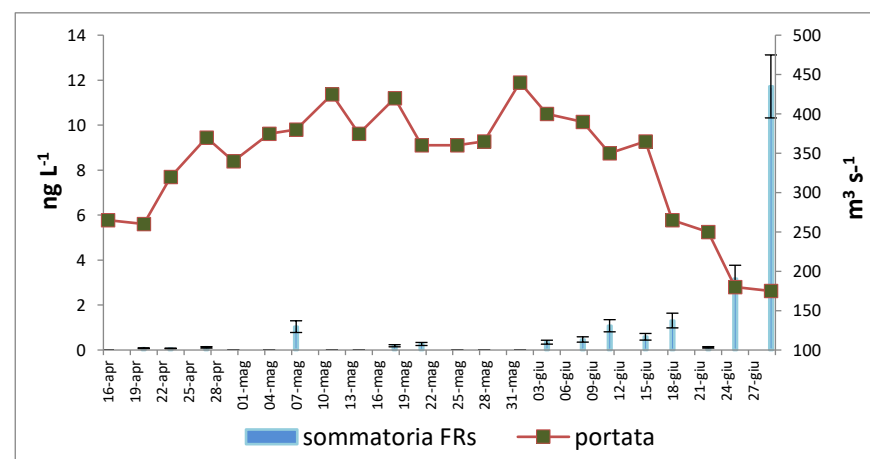


Figura 8.6: Concentrazione totale (ng L^{-1}) degli FRs (OPFRs+NBFRs) (valore medio di tre determinazioni, con una incertezza standard pari all' 8%) determinati nelle acque campionate tra aprile e giugno del 2018 presso la stazione di San Martino di Venezia nel tempo e variazione nel tempo della portata ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) misurata alla stazione di Boara Polesine.

Tabella 8.11: Concentrazione (ng L⁻¹) dei prodotti per la cura personale (PCPs), comprendenti gli *UV filters* (UF) e le *Musk fragrances* (MF), determinati nelle acque prelevate nel 2018 a San Martino di Venezze (RO). Il *Method Detection Limit* è pari a 0.1 ng L⁻¹.

Name	16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu
ADBI	0.6	0.8	<	<	1.2	0.9	0.8	<	<	<	0.5	2.1	2.2	1.9	1.6	1.2	<	<	3.2	0.8	2.2	<
HHCB	<	<	<	<	0.5	<	<	<	<	<	<	0.9	<	<	1.1	<	<	<	<	0.9	<	<
AHTN	<	<	<	<	<	<	<	0.6	<	0.8	<	0.8	0.5	<	<	0.5	<	0.6	<	<	<	<
MM	0.6	0.6	0.7	<	0.8	0.8	<	0.5	0.5	0.9	0.7	2.5	1.8	1.1	<	1.1	<	1.5	1.8	<	1.9	7.9
MX	<	<	<	<	<	0.6	0.8	<	0.5	0.8	<	<	<	0.7	<	<	1.1	<	1.2	<	<	0.8
MK	0.3	0.4	<	<	<	0.5	<	0.5	<	<	<	<	5.6	0.3	<	0.8	1.2	8.1	<	<	13.2	<
MT	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.9	<	<	<	<	1.1	<
∑ MF	1.5	1.8	0.7	<	2.5	2.8	1.6	1.6	1	2.5	1.2	6.3	10.1	4	2.7	4.5	2.3	10.2	6.2	1.7	18.4	8.7
EHS	<	<	<	<	<	0.5	<	<	0.6	0.8	1.2	<	1.1	<	<	5.6	<	11	<	<	17	1.2
BP-3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1.1	<	1.8	3.8	5.2	<	<	8.3	2.1	4.5	<	6.8	4.5
4-MBC	<	<	<	<	<	<	<	<	0.5	0.6	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.6
IMC	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.6	<	0.9	0.5	<	0.6
EHMC	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
∑ UF	<	<	<	<	<	0.5	<	<	1.1	2.5	1.2	1.8	4.9	5.2	<	5.6	8.9	13.1	5.4	0.5	23.8	6.9

Tabella 8.12: abbreviazione e nome dei prodotti per la cura personale (PCPs)

Musk fragrances

Acr.	name
ADBI	celestolide
HHCB	galaxolide
AHTN	tonalide
MM	musk moskene
MX	musk xylene
MK	musk ketone
MT	ethylene brassylate

UV-filters

Acr.	Name
EHS	2-ethylhexyl salicylate
BP-3	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone
4-MBC	4-methylbenzylidene camphor
IMC	isoamyl 4-methoxycinnamate
EHMC	2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate

Tabella 8.13: Concentrazioni dei pesticidi nelle acque ($\mu\text{g L}^{-1}$), suddivisi per classi (valore medio di tre determinazioni, con una incertezza standard pari al 10%).

		16- apr	20- apr	23- apr	27- apr	30- apr	04- mag	07- mag	11- mag	14- mag	18- mag	21- mag	25- mag	28- mag	01- giu	04- giu	08- giu	11- giu	15- giu	18- giu	22- giu	25- giu	29- giu		
COMPOSTI ORGANOCLOROLURATI	Aldrin	<	<	<	<	<	0,01	0,02	<	0,01	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	<		
	alpha-BHC	<	<	<	<	<	0,01	<	0,03	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<		
	beta-BHC	<	<	<	<	<	0,01	<	0,03	<	<	<	0,02	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	delta-BHC	<	<	<	<	<	<	0,01	0,01	<	0,02	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	gamma-BHC	<	<	<	<	0,03	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	
	cis-Chlordane	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	trans-Chlordane	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	2,4'-DDD	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	4,4'-DDD	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<
	2,4'-DDE	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	4,4'-DDE	<	<	<	<	<	<	0,03	<	0,02	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<
	2,4'-DDT	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	4,4'-DDT	<	<	<	<	<	<	0,03	<	0,02	<	<	<	0,01	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<
	Dieldrin	<	<	<	<	0,01	<	0,01	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<
	Endosulfan I	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	0,02	<	<	0,01	<	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<
	Endosulfan II	<	<	<	<	0,02	<	0,01	<	<	0,01	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Endosulfan sulfate	<	<	<	0,015	0,02	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<
	Heptachlor	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Heptachlor epoxide	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Hexachlorobenzene	<	<	<	0,015	<	<	0,03	<	<	<	<	0,02	<	<	0,03	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<
Isodrin	<	<	<	<	0,03	0,01	<	0,02	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	
Pentachlorobenzen e	<	<	<	0,05	<	0,06	<	<	<	<	0,18	<	<	0,05	<	0,08	<	<	<	<	<	<	<	<	

Tabella 8.13: continua

		16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu	
COMPOSTI ORGANOFOSFATI	Azinphos methyl	<	<	0,015	<	0,01	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	0,02	<	<	<	
	Chlorfenvinphos	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Chlorpyrifos	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Chlorpyrifos methyl	<	<	<	0,02	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<
	Coumaphos	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Diazinon	<	<	<	<	0,03	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<
	Fenamiphos	<	<	<	<	<	0,02	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<
	Fenitrothion	<	<	<	<	0,02	<	0,03	<	0,03	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	0,01	<	<	<	<
	Fenthion	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Malathion	<	<	<	0,02	<	<	<	0,03	<	<	0,03	<	<	<	0,02	<	0,03	<	<	<	<	0,02	<
	Pirimiphos methyl	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Pyrazophos	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Tolclofos-methyl	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<

Tabella 8.13: continua

		16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu			
COMPOSTI ORGANOFOSFORATI	Acetochlor	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	0,03	<	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<	<		
	Alachlor	<	<	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	0,02	<	<	<	0,02	0,02	<	<	0,02	<	<	<		
	Atrazine	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Bupirimate	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Clomazone	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Cyprodinil	<	<	<	<	0,03	<	<	0,02	<	<	<	<	<	0,02	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Etofenprox	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Fipronil	<	<	<	<	0,04	<	<	0,02	<	0,02	<	<	0,06	<	0,05	<	<	0,02	<	0,02	0,02	0,02	<	<	
	Fludioxonil	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Flutriafol	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Folpet	<	<	<	<	0,03	<	<	0,03	<	<	0,03	<	0,04	<	<	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Hexazinone	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Lenacil	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Linuron	<	<	<	<	<	0,03	<	0,02	<	<	<	<	0,02	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Metazachlor	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Methoxychlor	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Metolachlor	<	<	<	<	0,03	<	<	0,04	<	<	0,02	<	0,02	<	0,02	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<
Myclobutanil	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	

Tabella 8.13: continua

		16-apr	20-apr	23-apr	27-apr	30-apr	04-mag	07-mag	11-mag	14-mag	18-mag	21-mag	25-mag	28-mag	01-giu	04-giu	08-giu	11-giu	15-giu	18-giu	22-giu	25-giu	29-giu		
COMPOSTI ORGANOAZOTATI	Oxadiazon	<	<	<	<	0,03	<	<	0,08	<	<	0,05	<	0,03	<	0,02	0,02	0,03	<	<	<	0,02	<		
	Penconazole	<	<	<	0,02	<	0,03	<	0,02	<	<	0,05	<	0,03	<	<	0,02	<	<	0,02	<	<	<		
	Pretilachlor	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
	Prochloraz	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Procymidone	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Propanil	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	0,02	<	<	<	<
	Propargite	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Propyzamide	<	<	<	0,02	<	0,03	<	0,02	<	<	<	<	<	<	<	0,03	<	<	<	<	<	<	<	<
	Pyridaben	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Pyrimethanil	<	<	<	<	0,03	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	0,02	<	<	<	<	<	0,02	<	<
	Tebuconazole	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Tebufenpyrad	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	Triadimenol	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Tricyclazole	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	

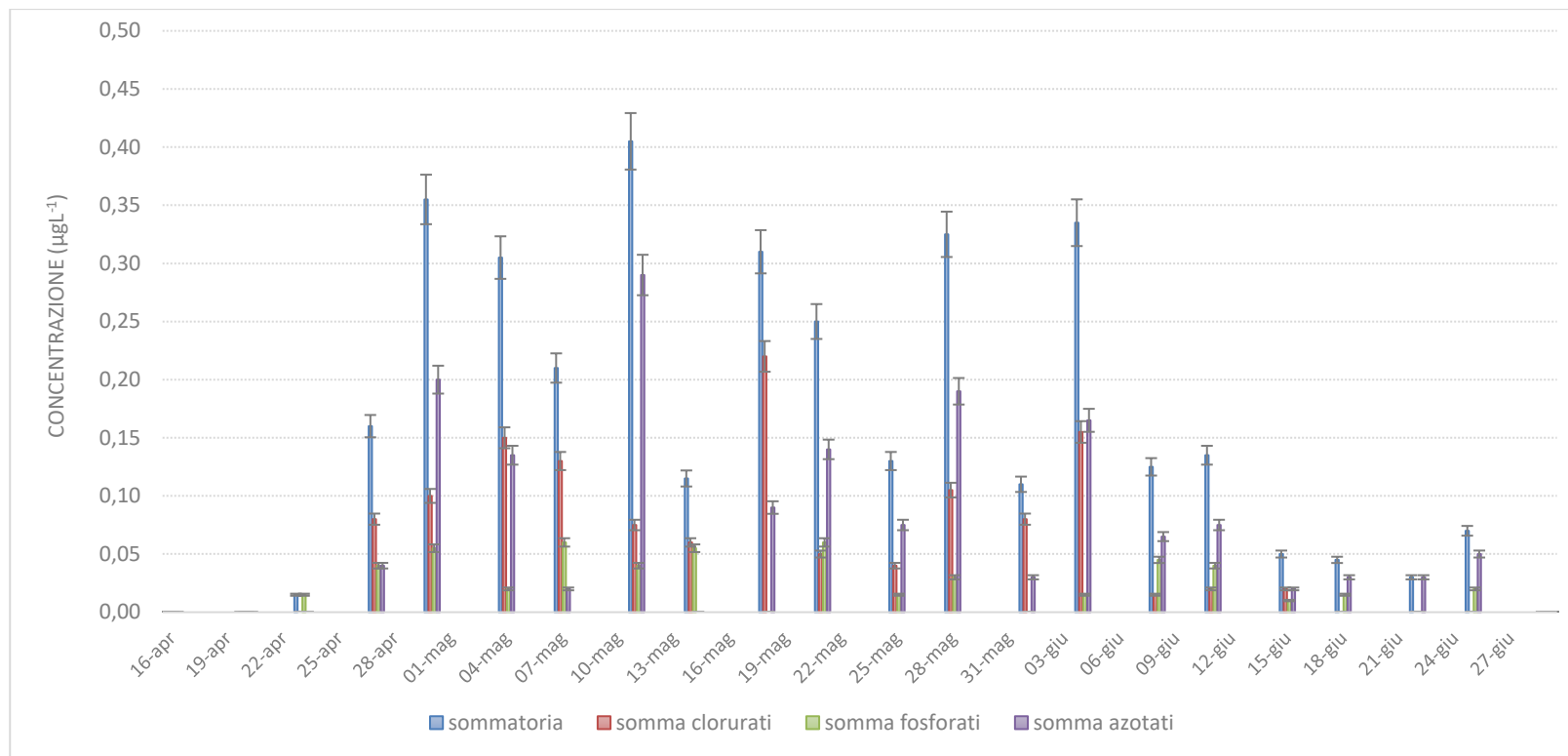


Figura 8.7: Variazione nel tempo delle concentrazioni delle varie classi di pesticidi determinate nei campioni di acqua del fiume Adige.

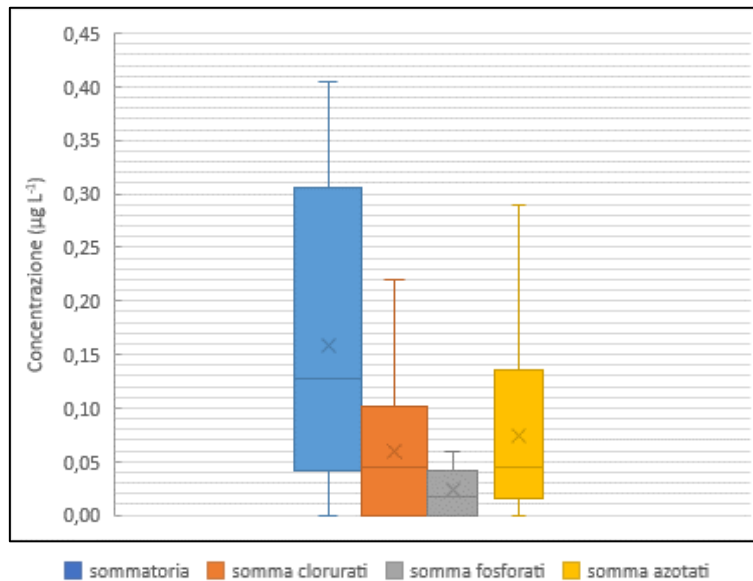


Figura 8.8: *box-plot* delle concentrazioni delle varie classi di pesticidi determinate nei 22 campioni di acqua del fiume Adige prelevati nella stazione di San Martino di Venezia.

Tabella 8.14: dati di statistica descrittiva delle concentrazioni delle varie classi di pesticidi determinate nei 22 campioni di acqua del fiume Adige prelevati nella stazione di San Martino di Venezia. Il simbolo “<” sta ad indicare che il valore riscontrato è inferiore al limite di quantificazione.

	min	media	mediana	dev. Std.	CV%	95° PERC.	max
Σ pesticidi	<	0.16	0.13	0.13	83.4	0.35	0.41
Σ clorurati	<	0.06	0.05	0.06	106.5	0.15	0.22
Σ fosforati	<	0.02	0.02	0.02	88.7	0.06	0.06
Σ azotati	<	0.07	0.05	0.08	106.6	0.20	0.29

La tabella 8.15 sintetizza alcune caratteristiche chimico-fisiche dei campioni d’acqua, pH, temperatura, alcalinità (misurata come concentrazione di CaCO_3 in mg/L), solidi sospesi, solidi disciolti, residuo fisso a 180°C, TOC e DO, e l’indice di qualità WQI.

Tabella 8.15: Parametri descrittivi delle acque (valore medio di tre determinazioni \pm Errore Standard).

Data prelievo campione	pH		T °C		EC (μ S cm ⁻¹)		alcalinità CaCO ₃ (mg L ⁻¹)		solidi sospesi (mg L ⁻¹)		solidi disciolti (mg L ⁻¹)		residuo fisso 180 °C (mg L ⁻¹)		TOC (mg L ⁻¹)		DO (mg L ⁻¹)		WQI	
06/03/2018	7.35	\pm 0.15	10.3	\pm 0.21	274	\pm 8.22	150	\pm 6.00	18	\pm 0.54	83	\pm 3.32	101	\pm 4.04	34	\pm 1.70	9.8	\pm 0.29	29.5	\pm 2.07
09/03/2018	7.33	\pm 0.15	10.3	\pm 0.21	327	\pm 9.81	36	\pm 1.44	6	\pm 0.18	218	\pm 8.72	224	\pm 8.96	10.3	\pm 0.52	9.7	\pm 0.29	31.1	\pm 2.18
14/03/2018	7.81	\pm 0.16	11.3	\pm 0.23	364	\pm 10.92	59	\pm 2.36	46	\pm 1.38	194	\pm 7.76	240	\pm 9.60	5.1	\pm 0.26	9.6	\pm 0.29	35.1	\pm 2.46
16/03/2018	7.99	\pm 0.16	12.1	\pm 0.24	341	\pm 10.23	72	\pm 2.88	15	\pm 0.45	329	\pm 13.16	344	\pm 13.76	4.3	\pm 0.22	9.4	\pm 0.28	38.8	\pm 2.72
23/03/2018	7.83	\pm 0.16	10.4	\pm 0.21	230	\pm 6.90	57	\pm 2.28	14	\pm 0.42	252	\pm 10.08	266	\pm 10.64	5.2	\pm 0.26	9.5	\pm 0.29	37.7	\pm 2.64
30/03/2018	7.73	\pm 0.15	10.7	\pm 0.21	325	\pm 9.75	66	\pm 2.64	10	\pm 0.30	266	\pm 10.64	276	\pm 11.04	3.1	\pm 0.16	7.3	\pm 0.22	31.3	\pm 2.19
06/04/2018	7.69	\pm 0.15	11	\pm 0.22	360	\pm 10.80	70	\pm 2.80	7	\pm 0.21	147	\pm 5.88	154	\pm 6.16	3.6	\pm 0.18	7.9	\pm 0.24	29.5	\pm 2.07
13/04/2018	7.67	\pm 0.15	11.7	\pm 0.23	340	\pm 10.20	63	\pm 2.52	4	\pm 0.12	120	\pm 4.80	124	\pm 4.96	3.5	\pm 0.18	7.8	\pm 0.23	30.1	\pm 2.11
20/04/2018	7.46	\pm 0.15	14.3	\pm 0.29	319	\pm 9.57	76	\pm 3.04	103	\pm 3.09	65	\pm 2.60	168	\pm 6.72	5.8	\pm 0.29	7.9	\pm 0.24	24.3	\pm 1.70
27/04/2018	8.3	\pm 0.17	14	\pm 0.28	483	\pm 14.49	45	\pm 1.80	246	\pm 7.38	28.4	\pm 1.14	274	\pm 10.96	10	\pm 0.50	8	\pm 0.24	23.2	\pm 1.62

Utilizzando alcuni di questi parametri (tabella 8.16), si è calcolato l'indice WQI. Il valore numerico che si ottiene permette di rappresentare la qualità dell'acqua superficiale.

L'equazione utilizzata per il calcolo è la seguente:

$$WQI = \sum (W_i * Q_i)$$

in cui W_i rappresenta il peso relativo del parametro, mentre Q_i la valutazione della qualità del singolo parametro. In particolare, W_i si calcola con la formula $W_i = w_i / \sum w_i$, dove w_i rappresenta il peso del parametro e viene dato dalla bibliografia (tabella 8.16). Q_i invece si calcola con la formula:

$$Q_i = (C_i/S_i)*100$$

in cui C_i rappresenta la concentrazione del parametro espressa in $mg L^{-1}$ ed S_i è il valore standard del parametro in $mg L^{-1}$ assegnato dalla World Health Organization e viene ricavato dalla bibliografia (tabella 8.17).

Il valore finale del WQI viene confrontato con i range dati dalla tabella 8.17, dai quali si attribuisce il livello di qualità dell'acqua (Sajitha et al., 2016).

Tabella 8.16: Parametri e loro valori per il calcolo del WQI.

Parametro	Standard		Relative weight
	S_i	Weight w_i	W_i
pH	6.5-8.5	1	0.028
DO	5	1	0.028
TDS	500	3	0.085
Na	200	5	0.142
TH	300	5	0.142
Ca	75	5	0.142
Mg	50	5	0.142
Cl	250	5	0.142
K	200	5	0.142

Tabella 8.17: Valori del WQI e definizione delle classi di qualità delle acque.

WQI	Water Quality Status
0-25	Eccellente
26-50	Buono
51-75	Povero
76-100	Molto povero
>100	Non utilizzabile ai fini della potabilizzazione

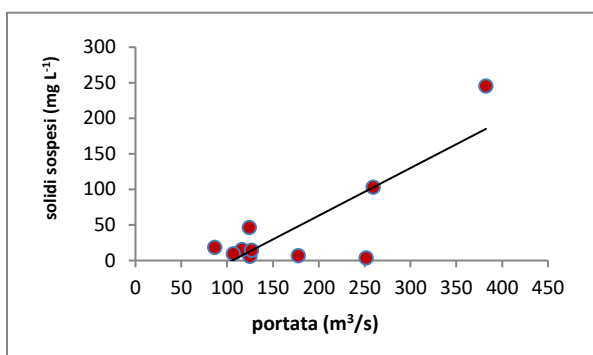


Figura 8.9: variazione dei solidi sospesi delle acque del fiume Adige con la portata ($r^2=0.68$, $p<0.05$).

Dal confronto della concentrazione dei solidi sospesi (espressa in mg L^{-1}) con la portata (espressa in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), si evince che non sempre a portate alte corrispondono concentrazioni dei solidi sospesi alte (figura 8.9).

In tabella 8.17 vengono riportati alcuni indici statistici che evidenziano la distribuzione delle concentrazioni degli anioni F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} nel periodo di monitoraggio; in figura 8.10 vengono rappresentati i relativi box-plot. L'anione NO_2^- risulta sotto il limite di quantificazione ($< 0.025 \text{ mg L}^{-1}$).

Anioni (mg L^{-1})	min	Q1	mediana	Q3	MAX
F^-	0.07	0.11	0.14	0.14	0.16
Cl^-	7.25	9.75	11.48	12.82	14.77
NO_3^-	4.18	4.92	4.93	5.83	6.13
SO_4^{2-}	28.67	37.02	41.63	43.00	45.64

Tabella 8.17: statistica descrittiva degli anioni determinati nelle acque del fiume Adige.

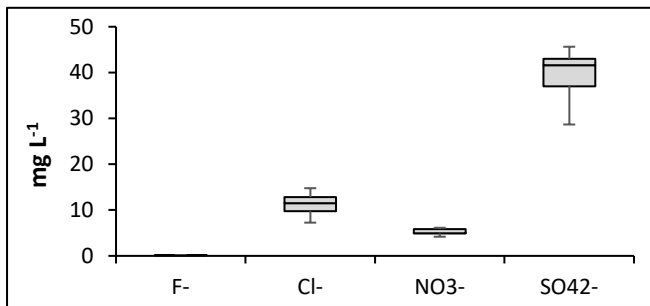


Figura 8.10: box-plot relativo alle concentrazioni di anioni ricercati nelle acque.

In figura 8.10 vengono riportati i Box-plot per i metalli presenti in concentrazioni maggiore (a) Ca, Mg, Na, K, Si ($1.7 \div 55 \text{ mg L}^{-1}$), ed i Box-plot per i metalli pesanti che sono presenti in concentrazioni più basse ($0.001 \div 1.33 \text{ mg L}^{-1}$) (b).

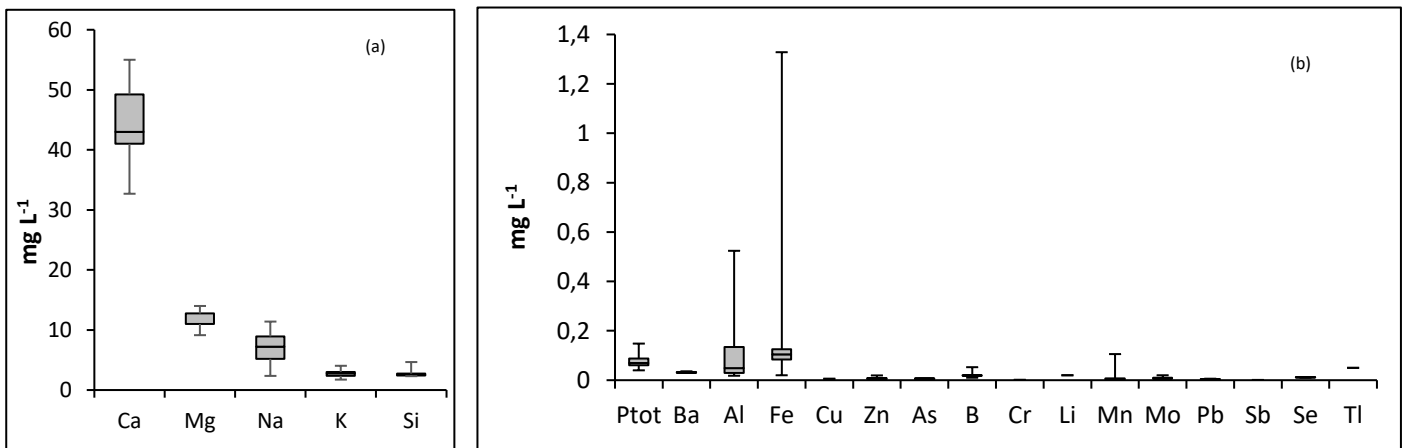


Figura 8.11: box-plot metalli delle acque del fiume Adige.

Gli altri metalli ricercato Ni, Cd, Be, Bi, Co, Sn, V sono invece sotto il limite di quantificazione.

Per quanto riguarda i PCBs, in figura 8.12 si mette a confronto gli istogrammi rappresentanti la concentrazione totale dei PCB in acqua (ng L^{-1}) e quelli rappresentanti la concentrazione totale dei PCB nel filtro di determinazione della frazione adesa ai sedimenti (ng L^{-1}).

Confrontando le concentrazioni per ogni campione dei PCB in acqua e nei filtri si nota, in particolare, che i PCB 11, 18, 28, 31 e 52 sono perlopiù presenti in acqua, mentre i PCB 101, 149, 153, 170 e 180 si trovano prevalentemente nel sedimento sospeso. I primi, avendo un grado di clorurazione inferiore (da 2 a 4 atomi di cloro), sono maggiormente idrofili, mentre quelli adesi ai solidi in sospensione hanno un maggiore grado di clorurazione (da 5 a 7 atomi di cloro) e quindi lipofili, perciò tendono ad accumularsi nel particolato organico (figura 8.13).

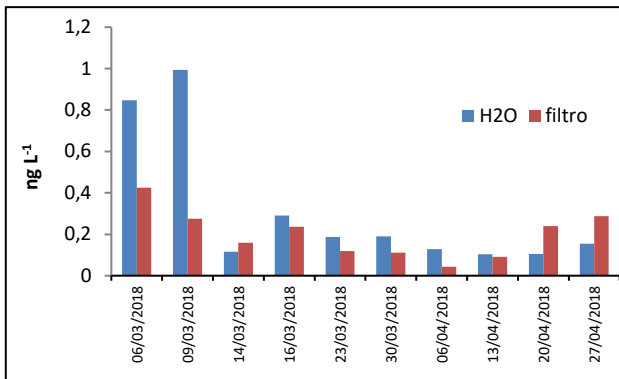


Figura 8.12. L'istogramma blu rappresenta per ogni campione la concentrazione totale di PCB in acqua, l'istogramma arancione quella totale nel filtro

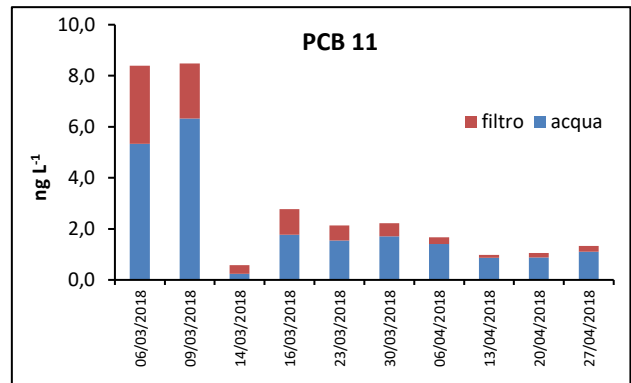


Figura 8.13. Confronto tra la concentrazione del PCB 11 in acqua e quella nel filtro per ogni campione

In figura 8.14 vengono rappresentate la variazione della concentrazione totale per ogni campione dei PCB (somma delle concentrazioni in acqua e nel filtro) e la portata d'acqua del fiume; si nota che generalmente si hanno concentrazioni più alte di PCB in giornate con basse portate.

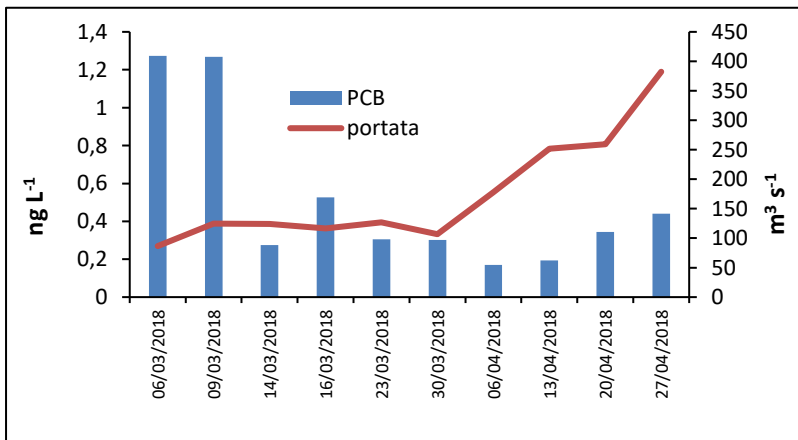


Figura 8.14: Concentrazione di PCB (ng L⁻¹) e portata d'acqua (m³ s⁻¹) del fiume Adige.

In figura 8.15 vengono rappresentati i box-plot delle concentrazioni dei PCB in acqua dei vari campioni analizzati.

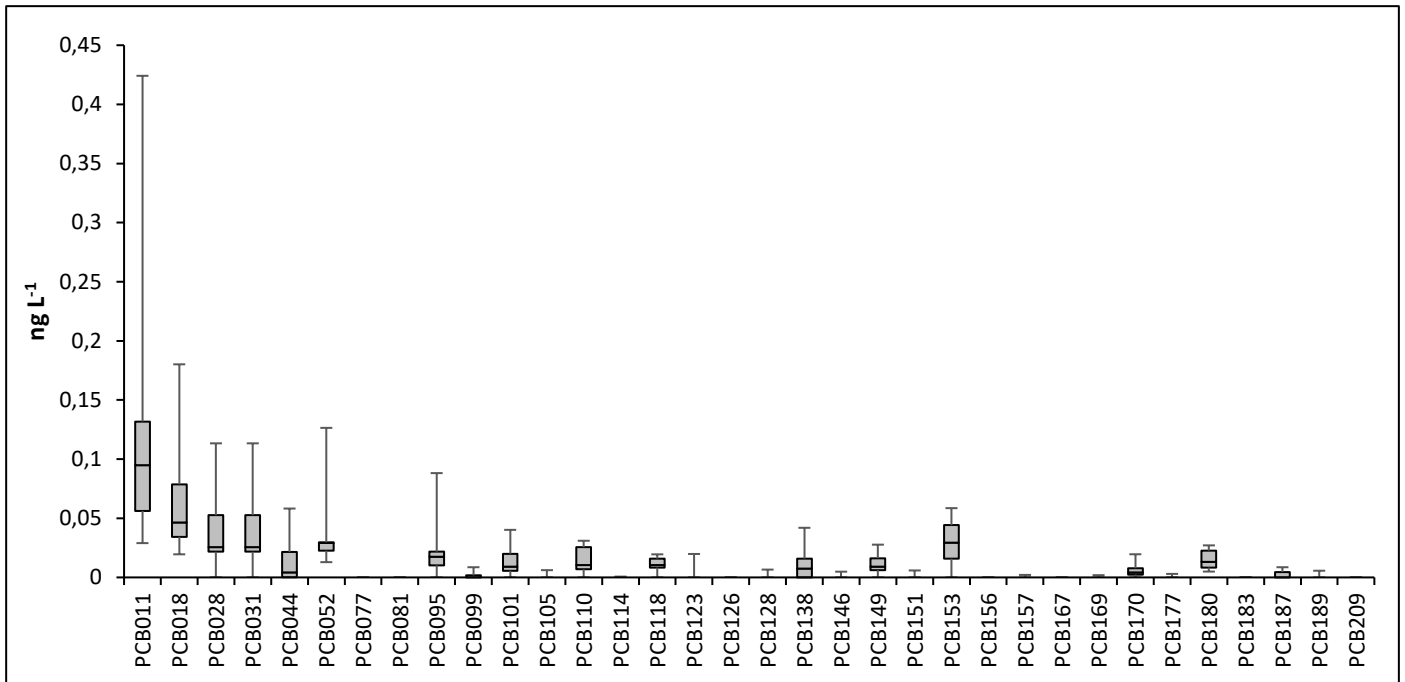


Figura 8.15: box-plot delle concentrazioni dei vari congeneri dei PCB nei campioni d'acqua.

In genere, la valutazione della contaminazione da PCB è basata principalmente sui congeneri *target* (cosiddetti "Dutch seven" o PCB *indicators*) che comprendono i PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (Pizzini et al., 2017).

La sensibilità della metodologia utilizzata per la quantificazione ha consentito di rilevare concentrazioni massime per singolo congeneri pari a 0.424 ng L⁻¹ (quantità riferite alla somma delle concentrazioni riscontrate nell'acqua e nel filtro).

Nel periodo di osservazione la minima e la massima concentrazione totale di PCB nei campioni di acqua è stata rispettivamente di 0.170 ng L⁻¹ e di 1.273 ng L⁻¹, evidenziando concentrazioni più alte in giornate con basse portate.

I risultati ottenuti nel presente studio hanno confermato che la determinazione in massa con triplo quadrupolo permette di raggiungere sensibilità paragonabili ai rivelatori a massa ad alta risoluzione (analizzatori magnetici).

Inoltre, è stato possibile evidenziare un diverso comportamento tra PCB lipofili ed idrofili, determinato dal grado di clorurazione; questo aspetto può fornire interessanti indicazioni sulle differenti vie di diffusione ed accumulo ambientale.

In relazione al PCB 11 preme qui evidenziare che è risultato il più abbondante nelle acque superficiali del fiume Adige nel periodo considerato e che sono poco noti i suoi effetti sull'ambiente e sulla salute essendo stato ricercato solo negli ultimi anni.

Il PCB-11 è uno dei congeneri più abbondanti; infatti, sui campioni analizzati la sua abbondanza media relativa è del 29% rispetto ai 34 PCB ricercati e ben il 90% rispetto agli *indicators*.

Per la matrice acqua, gli idrocarburi policiclici aromatici sono stati rilevati in 16 campioni su un totale di 22. In termini di sommatoria di PAHs, il valore più alto riscontrato è di 14,23 ng L⁻¹ (18

giugno), in corrispondenza di una netta diminuzione della portata del fiume (da 365 a 265 m³ s⁻¹). In questo campione, la classe di PAH più abbondanti è quella rappresentata da molecole con 3 anelli, seguita da quella con molecole con 4 anelli aromatici. Sempre in relazione al campione del 18 giugno, si osserva che il 90% dei n° 41 PAH totali è rappresentato dai 16 PAH generalmente ricercati negli screening proposti in letteratura. Se poi si confrontano i valori di concentrazione ottenuti con gli standard di qualità ambientale (SQA), stabiliti dal DM 260/10 Tabella 1/A Allegato 1, espressi come valore medio annuo, non si osserva nessun superamento di tali valore limite. Infatti, per il naftalene, l'Indeno[1,2,3-c,d]pirene e il Benzo[g,h,i]perilene i valori riscontrati sono sempre stati inferiori al limite di *detection* del metodo. Pur consapevoli, ripetiamo, che la verifica degli standard di qualità ambientale deve essere effettuata con valori analitici medi riferiti ad una intera annata di campionamenti, volendo comunque prendere come riferimento gli SQA, si può osservare quanto segue. Per la somma del benzo(b)fluorantene e del benzo(k)fluorantene, 17 campioni su 22 sono risultati avere valori inferiori al limite di rilevabilità del metodo, negli altri campioni si sono osservati valori superiori agli SQA.

Per quanto riguarda i pesticidi riscontrati sempre nella matrice acqua, si può affermare che le tipologie e le concentrazioni rilevate sono in linea con quanto riportato nell'ultimo *report* ISPRA. Questo ad ulteriore conferma che l'attività agricola è un importante fattore di pressione per il fiume Adige.

Come per gli idrocarburi policiclici aromatici, anche per i ritardanti di fiamma di nuova generazione si osserva un aumento della loro concentrazione al diminuire della portata del fiume.

Per quanto riguarda i prodotti per la cura personale, nel 95% dei campioni di acqua prelevati nel periodo che va dal 16 aprile al 29 giugno del 2018 è stata rilevata la presenza di almeno una delle sostanze ricercate appartenenti alla categoria dei prodotti per la cura personale. Tra questi, le più frequenti sono le fragranze. Nel periodo tra l'11 giugno ed il 29 giugno, rispetto ai campioni precedenti, si osserva un significativo incremento della concentrazione delle sostanze utilizzate come filtri UV (aumento del 390%). Si evidenzia che per queste sostanze, da un punto di vista tossicologico e di destino ambientale, vi sono poche informazioni disponibili in letteratura, pertanto sarà utile in futuro proseguire con gli studi.

L'indice di qualità WQI, determinato mediante parametri chimico-fisici per i quali il WHO ha fissato valori di riferimento, ha permesso di stabilire che lo stato di qualità dell'acqua è sempre "buono" (i valori sono compresi nell'intervallo 26-50), e per due campioni, addirittura "eccellente" (valori compresi nell'intervallo 0-25).

8.4 Bibliografia

- Adler, P.H., Kúdelová, T., Kúdela, M., Seitz, G., Ignjatović-Ćupina, A., 2016. Cryptic Biodiversity and the Origins of Pest Status Revealed in the Macrogenome of *Simulium colombaschense* (Diptera: Simuliidae), History's Most Destructive Black Fly. *PLoS One*. 11(1), e0147673.
- APAT, IRSA, CNR, Manuali e Linee Guida 29/2003. "Metodi analitici per le acque - Volume Primo: Sezione 1000 – Parte generale, Sezione 2000 - Parametri chimico-fisici, Sezione 3000 – Metalli". ISBN 88-448-0083-7.
- Audy, O., Melymuk, L., Venier, M., Vojta, S., Becanova, J., Romanak, K., Vykoukalova, M., Prokes, R., Kukucka, P., Diamond, M. L., Klanova, J., 2018. PCBs and organochlorine pesticides in indoor environments- A comparison of indoor contamination in Canada and Czech Republic. *Chemosphere*, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.016.
- Braioni, M.G., Salmoiraghi, G., Bracco, F., Villani, M., Braioni, A., Girelli, L., 2002. Functional evaluations in the monitoring of the river ecosystem processes: the Adige River as a case stu. *ScientificWorldJournal*. 2, 660-83.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – A mass balance approach 3. An update. *Sci. Total Environ*. 377, 296-307.
- Chiogna, G., Majone, B., Cano Paoli, K., Diamantini, E., Stella, E., Mallucci, S., Lencioni, V., Zandonai, F., Bellin, A., 2016. A review of hydrological and chemical stressors in the Adige catchment and its ecological status. *Sci. Total Environ*. 540, 429-43.
- De Lorenzi Pezzolo, A., Valotto, G., Quaranta, A., 2017. Carbonate and Silicate Abundance Indexing in Coarse-Grained River Sediments Using Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS) and Ion-Beam-Induced Luminescence (IBIL) Spectroscopies. *Appl. Spectrosc.* 71(6), 1222-1230.
- De Marchi, B., Scolobig, A., 2012. The views of experts and residents on social vulnerability to flash floods in an Alpine region of Italy. *Disasters*. 36(2), 316-37.
- Di Muccio, A., Stefanelli, P., Funari, E., Barbini, D.A., Generali, T., Pelosi, P., Girolimetti, S., Amendola, G., Vanni, F., Di Muccio, S., 2002. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in 12 edible marine organisms from the Adriatic Sea, Italy, Spring 1997. *Food Addit. Contam.* 19(12), 1148-61.
- Diamantini, E., Lutz, S.R., Mallucci, S., Majone, B., Merz, R., Bellin, A., 2018. Driver detection of water quality trends in three large European river basins. *Sci. Total Environ*. 612, 49-62.
- Duan, Z., Liu, J., Tuo, Y., Chiogna, G., Disse, M., 2016. Evaluation of eight high spatial resolution gridded precipitation products in Adige Basin (Italy) at multiple temporal and spatial scales. *Sci. Total Environ*. 573, 1536-1553.
- El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80, 1587–1597
- Erickson, M.D., Kaley, R.G., 2011. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Pollu. Res.* 18, 135-151.

Faller, M., Harvey, G.L., Henshaw, A.J., Bertoldi, W., Bruno, M.C., England, J., 2016. River bank burrowing by invasive crayfish: Spatial distribution, biophysical controls and biogeomorphic significance. *Sci. Total Environ.* 569-570, 1190-200.

Gampe, D., Nikulin, G., Ludwig, R., 2016. Using an ensemble of regional climate models to assess climate change impacts on water scarcity in European river basins. *Sci. Total Environ.* 573,1503-1518.

Giulivo, M., Capri, E., Kalogianni, E., Milacic, R., Majone, B., Ferrari, F., Eljarrat, E., Barceló, D., 2017. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. *Sci. Total Environ.* 586, 782-791.

Giulivo, M., Suci, N.A., Eljarrat, E., Gatti, M., Capri, E., Barcelo, D., 2018. Ecological and human exposure assessment to PBDEs in Adige River. *Environ. Res.* 164, 229-240.

Giusti, L., Taylor, A., 2007. Natural and anthropogenic contamination of the Fratta-Gorzone river (Veneto, Italy). *Environ. Monit. Assess.* 134(1-3), 211-31.

http://digilander.libero.it/Imprinted_Polymers/MIPs/SPE.htm

<http://nanobionano.unibo.it>

<http://oto-env.com/blog/pcbs-aroclor-homologs-and-congeners/>

<http://www.alpiorientali.it>, "Piano di gestione dei bacini idrografici delle Alpi Orientali-Bacino del fiume Adige" (2009).

<http://www.bacino-adige.it>

<https://treaties.un.org>

<https://www.google.it/maps>

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?cmd=HistorySearch>

<https://www.sigmaaldrich.com>

Hu, D., Martinez, A., Hornbuckle, K.C., 2011. Sedimentary Records of Non-Aroclor and Aroclor PCB mixtures in the Great Lakes. *J. Great Lakes Res.* 37(2), 359-364.

ISPRA, Manuali e Linee Guida, 173/2018. "Prima definizione di un piano di monitoraggio nazionale delle sostanze estremamente preoccupanti". Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 14.11.2017. Doc. n. 21/2017. ISBN 978-88-448-0879-2.

Kračun-Kolarević, M., Kolarević, S., Jovanović, J., Marković, V., Ilić, M., Simonović, P., Simić, V., Gačić, Z., Diamantini, E., Stella, E., Petrović, M., Majone, B., Bellin, A., Paunović, M., Vuković-Gačić, B., 2016. Evaluation of genotoxic potential throughout the upper and middle stretches of Adige river basin. *Sci. Total Environ.* 571, 1383-91.

Lutz, S.R., Mallucci, S., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Merz, R., 2016. Hydroclimatic and water quality trends across three Mediterranean river basins. *Sci. Total Environ.* 571, 1392-406.

McGrath T, J., Morrison P.D., Balla A. S., Clarke B.O., 2018. Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure. *Environment International* 191–201, 113.

Mandaric, L., Diamantini, E., Stella, E., Cano-Paoli, P., Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Bellin, A., Chiogna, G., Majone, B., Diaz-Cruz, M.S., Sabater, S., Barcelo, D., Petrovic, M., 2017. Contamination sources and distribution patterns of pharmaceuticals and personal care products in Alpine rivers strongly affected by tourism. *Sci. Total Environ.* 590-591, 484-494.

Meraner, A., Cornetti, L., Gandolfi, A., 2014. Defining conservation units in a stocking-induced genetic melting pot: unraveling native and multiple exotic genetic imprints of recent and historical secondary contact in Adriatic grayling. *Ecol. Evol.* 4(8), 1313-27.

Molins-Delgado, D., García-Sillero, D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2018. On-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for insect repellent residue analysis in surface waters using atmospheric pressure photoionization. *J Chromatogr A.* 1544, 33-40.

Natali, C., Bianchini, G., Marchina, C., Knöller, K., 2016. Geochemistry of the Adige River water from the Eastern Alps to the Adriatic Sea (Italy): evidences for distinct hydrological components and water-rock interactions. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23(12), 11677-94.

Navarro-Ortega, A., Acuña, V., Bellin, A., Burek, P., Cassiani, G., Choukr-Allah, R., Dolédec, S., Elosegi, A., Ferrari, F., Ginebreda, A., Grathwohl, P., Jones, C., Rault, P.K., Kok, K., Koundouri, P., Ludwig, R.P., Merz, R., Milacic, R., Muñoz, I., Nikulin, G., Paniconi, C., Paunović, M., Petrovic, M., Sabater, L., Sabaterb, S., Skoulikidis, N.T., Slob, A., Teutsch, G., Voulvoulis, N., Barceló, D., 2015. Managing the effects of multiple stressors on aquatic ecosystems under water scarcity. The GLOBAQUA project. *Sci. Total Environ.* 503-504, 3-9.

Ostoich, M., Aimo, E., Fassina, D., Barbaro, J., Vazzoler, M., Soccorso, C., Rossi, C., 2011. Biologic impact on the coastal belt of the province of Venice (Italy, Northern Adriatic Sea): preliminary analysis for the characterization of the bathing water profile. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 18(2), 247-59.

Pasquale Spezzano, ENEA (UTS Protezione e Sviluppo dell’Ambiente e del Territorio, Tecnologie Ambientali), “Inquinanti Organici Persistenti”.

Pizzini, S., Sbicego, C., Corami, F., Grotti, M., Magi, E., Bonato, T., Cozzi, G., Barbante, C., Piazza, R., 2017. 3,3'-dichlorobiphenyl (non-Aroclor PCB-11) as a marker of non-legacy PCB contamination in marine species: comparison between Antarctic and Mediterranean bivalves. *Chemosphere.* 175, 28-35.

Premstaller, G., Cavedon, V., Pisaturo, G.R., Schweizer, S., Adami, V., Righetti, M., 2017. Hydropeaking mitigation project on a multi-purpose hydro-scheme on Valsura River in South Tyrol/Italy. *Sci. Total Environ.* 574, 642-653.

Regulatory toxicology and pharmacology 20, S187-S307 (1994), Chapter 5: “Polychlorinated Biphenyls”

Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., O'Leary, C., 1995. "Persistent organic pollutants".

Romano, S., Langone, L., Frignani, M., Albertazzi, S., Focaccia, P., Bellucci, L.G., Ravaioli, M., 2013. Historical pattern and mass balance of trace metals in sediments of the northwestern Adriatic Sea Shelf. *Mar. Pollut. Bull.* 76(1-2), 32-41.

Rosberg, M., Lendle, W., Pfliegerer, G., Tögel, A., Dreher, E.L., Langer, E., Rassaerts, H., Kleinschmidt, P., Strack, H., 2005. "Chlorinated Hydrocarbons", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH.

Sajitha, V., Smitha Asok, V., 2016. Study of Physico-Chemical Parameters and Pond Water Quality Assessment by using Water Quality Index at Athiyannoor Panchayath, Kerala, India. *Emer Life Sci Res* 2(1): 46-51.

Sun, J., Wu, Y., Jiang, P., Zheng, L., Zhang, A., Qi, H., 2019. Concentration, uptake and human dietary intake of novel brominated flame retardants in greenhouse and conventional vegetables. *Environment International* 436–443, 123.

Tuo, Y., Duan, Z., Disse, M., Chiogna, G., 2016. Evaluation of precipitation input for SWAT modeling in Alpine catchment: A case study in the Adige river basin (Italy). *Sci. Total Environ.* 573, 66-82.

UNEP Chemicals, August 1999. "Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs".

Valsecchi, S., Rusconi, M., Mazzoni, M., Viviano, G., Pagnotta, R., Zaghi, C., Serrini, G., Polesello, S., 2015. Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian river basins. *Chemosphere.* 129, 126-34.

Van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 2012; 88:1119–53.

Vecchiato, M., Argiriadis, E., Zambon, S., Barbante, C., Toscano, G., Gambaro, A., Piazza, R., 2015. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchem. J.* 119:75–82.

Vecchiato, M., Cremonese, S., Gregoris, E., Barbaro, E., Gambaro, A., Barbante, C., 2016. Fragrances as new contaminants in the Venice lagoon. *Sci. Total Environ.* 566–567: 1362–1367.

Vecchiato, M., Gregoris, E., Barbaro, E., Barbante, C., Piazza, R., Gambaro, A., 2017. Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica. *Sci. Total Environ.* 593–594: 375–379.

Vigiak, O., Lutz, S., Mentzafou, A., Chiogna, G., Tuo, Y., Majone, B., Beck, H., de Roo, A., Malagó, A., Bouraoui, F., Kumar, R., Samaniego, L., Merz, R., Gamvroudis, C., Skoulikidis, N., Nikolaidis, N.P., Bellin, A., Acuña, V., Mori, N., Ludwig, R., Pistocchi, A., 2017. Uncertainty of modelled flow regime for flow-ecological assessment in Southern Europe. *Sci. Total Environ.* 15, 615:1028-1047.

Wang, Y., Wu, X., Zhang, Q., Zhao, H., Hou, M., Xie, Q., Chen, J., 2018. Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China. *Chemosphere* 211, 335-344.

Wan, W.N., Huang, H.L., Lv, J.T., Han, R.X., Zhang, S.Z., 2017. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environ. Sci. Technol.* 51, 13649–13658.

Wang, Y., Wu, X.W., Zhang, Q.N., Hou, M.M., Zhao, H.X., Xie, Q., Du, J., Chen, J.W., 2017. Organophosphate esters in sediment cores from coastal Laizhou Bay of the Bohai Sea, China. *Sci. Total Environ.* 607–608, 103–108.

Wang, S., Zhang, S.Z., Huang, H.L., Zhao, M.M., Lv, J.T., 2011. Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere* 85, 379–385.

Wang Q, Zhao H, Xu L, Wang Y. Uptake and translocation of organophosphate flame retardants (OPFRs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.). *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019 Jun 15;174:683-689.

World Health Organization (WHO), 2010. "Persistent Organic Pollutants: Impact on Child Health".

9. Lo studio di *uptake* dei ritardanti di fiamma

9.1 Premessa

I ritardanti di fiamma (FRs) sono sostanze chimiche che vengono aggiunte ad una molteplicità di materiali, quali prodotti tessili, schiume, dispositivi elettrici, plastiche, oggetti di legno, tappeti, materiali da costruzione e sistemi di isolamento, etc, allo scopo di rallentare o inibire lo sviluppo e la propagazione del fuoco (EFRA, 2007; Alae, M., 2003).

Nonostante l'indubbio beneficio derivante dal loro utilizzo, studi approfonditi hanno rilevato che molti di questi composti sono tossici e potenzialmente dannosi per la salute umana e per l'ambiente. Circa 200 diverse sostanze chimiche sono utilizzate come FRs (Webster and Stapleton, 2012; Weil, E. D., et al, 2016), le quali mostrano differenti strutture e proprietà, inoltre possono essere sia inorganiche che organiche. Tra queste, i *polybrominated diphenyl ethers* (PBDEs) sono neurotossici, potenziali distruttori endocrini (Costa et al., 2008) e si bioaccumulano nel biota (Wu et al., 2012). A causa di queste proprietà tossiche, i PBDEs sono stati messi al bando in Europa (ECJ, 2008; OJEU, 2003) e sono regolati dalla direttiva acque della UE (OJEU, 2008). Per tale motivo sono stati sostituiti da altri composti, quali i nuovi ritardanti di fiamma bromurati (NBFRs) e i ritardanti di fiamma organofosforati (OPFRs) (Covaci et al., 2011; Van der Veen and de Boer, 2012).

I ritardanti di fiamma bromurati (BFRs), assieme ai ritardanti di fiamma clorurati (CFRs), sono inclusi nel gruppo dei composti alogenati (Bergman et al., 2012). I BFRs comprendono i *polybrominated diphenyl ethers* (PBDEs), lo *hexabromocyclododecane* (HBCDD) e gli *emerging brominated flame retardants* (EBFRs). I PBDEs e gli HBCDDs spiccano tra i BFRs rilevati nell'ambiente. Nel 2004 la produzione di miscele di *penta*-BDE e *octa*-BDE è stata interrotta in sia in Europa che negli Stati Uniti. Quattro anni dopo, in Europa, l'applicazione del *deca*-BDE in dispositivi elettrici ed elettronici è stata posta, secondo il regolamento REACH, nella cosiddetta fase *phased out* ed il suo uso è stato completamente messo al bando negli USA nel 2013. La commercializzazione di HBCDDs è stata posta al bando in Europa nel 2015 (Coelho et al., 2014). Come conseguenza di queste restrizioni, sono state introdotte nel mercato alcune alternative che comprendono gli NBFRs e gli OPFRs, comportando un incremento della loro domanda negli ultimi anni. Per esempio, gli NBFRs, quali *1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane* (BTBPE) e il *decabromodiphenyl ethane* (DBDPE) nascono per sostituire, rispettivamente, *octa*-BDEs e *deca*-BDEs, (Newton et al., 2015). In aggiunta, è cresciuto considerevolmente il consumo di OPFRs; in Europa il consumo di FRs è stato di 450,000 tonnellate, di cui il 10% sono NBFRs e il 20% OPFRs (van der Veen and de Boer, 2012). Gli OPFRs sono divisi in due classi principali: (1) i fosfati alogenati quali *tris(2-chloroethyl) phosphate* (TCEP) e *tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate* TDCIPP, (2) e composti non alogenati quali *tripropyl phosphate* (TPP), *2-ethylhexyl diphenyl phosphate* (EHDPP), *trimesyl phosphate* (TMPP), *tripentyl phosphate* (TPEP), *triphenyl phosphate* (TPHP) e *tris(2-ethylhexyl) phosphate* (TEHP).

Secondo una abbondante letteratura, risulta che questi contaminanti sono stati dispersi nell'ambiente e risultano pericolosi anche per la salute umana (e.g. Fromme et al., 2015; IARC, 2015; van der Veen and de Boer, 2012).

Gli NBFRs e gli OPFRs sono considerati come contaminanti emergenti in quanto sono stati ritrovati in tutti i comparti ambientali e molti sono stati classificati come tossici dall'ECHA. Gli scarichi industriali e degli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) (Eljarrat et al., 2007; Meyer and Bester, 2004; Ricklund et al., 2009), il rilascio dai materiali (Birgul et al., 2012; Brommer et al., 2012), le deposizioni atmosferiche (Melymuk et al., 2011; Regnery and Püttmann, 2010a) ed il *runoff* (Regnery and Püttmann, 2010b) sono considerati come le sorgenti principali dei ritardanti di fiamma nell'ambiente (figura 9.1). La loro presenza nel comparto acquatico e la loro concentrazione relativa nell'acqua piuttosto che nei sedimenti dipende dalla loro produzione/uso/scarico, dalla loro persistenza e dalle proprietà di ripartizione.

Sono stati ritrovati in molti bacini di fiumi dell'Europa, per esempio, nei fiumi Adige (Italia), Evrotas (Grecia) e Sava (Slovenia, Croazia, Bosnia Erzegovina e Serbia) (Köck-Schulmeyer et al., 2021; Rugner et al., 2019; Giulivo et al., 2017); nel Nord America, nelle acque del fiume Detroit e nel lago Erie (Letcher et al., 2015).

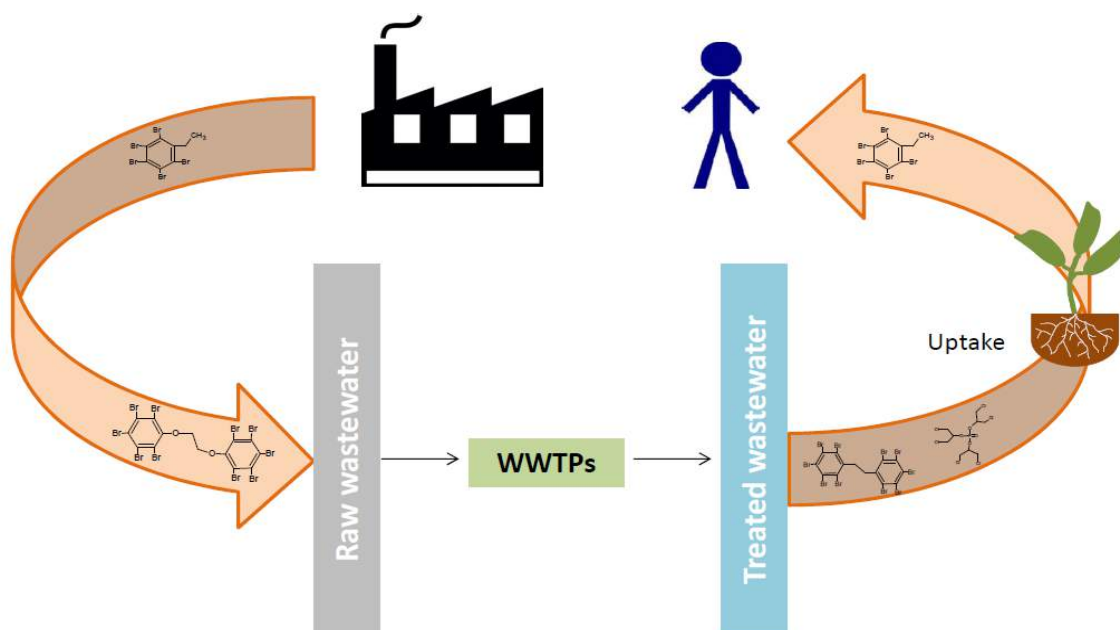


Figura 9.1: Rilascio dei ritardanti di fiamma nell'ambiente.

In generale, le proprietà chimico fisiche dei composti organici possono influenzare il loro *uptake* delle radici e la traslocazione nei vari tessuti di una pianta. I contaminanti altamente lipofilici con coefficiente ripartizione ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$) maggiore di tre hanno una tendenza elevata ad essere assorbiti dalle radici delle piante dall'acqua. Esiste una buona correlazione tra la velocità di *uptake* ed il $\log K_{ow}$, spesso utilizzata per stimare la distribuzione di composti organici persistenti nei sistemi pianta-acqua (Briggs et al., 1982, 1983; Turgut, 2005).

Perciò, l'uptake delle piante e l'accumulo possono fornire indicazioni sul potenziale trasferimento di NBFRs e OPFRs nella catena alimentare e, quindi, sul loro potenziale pericolo per la salute umana (Collins et al., 2006; Wang et al., 2011).

L'obiettivo principale di questa parte dello studio è quello di valutare l'uptake, il trasporto e la distribuzione di alcuni NBFRs (PBEB, HBB, BTBPE e DBDPE) e OPFRs (TCPP, TDCPP, TPP, TBEB, TBP, TCP e TCEP) in piante di mais (*Zea mays*). Per le caratteristiche chimico-fisiche di tali sostanze, si veda tabella in appendice A1 al presente capitolo.

9.2 Materiali e Metodi

9.2.1 Standard e reagenti

Le piante utilizzate in questo lavoro sono un ibrido italiano di mais (*Zea mays L.* cv. PR32-B10) prodotto ed etichettato dalla *Pioneer Corporation*.

Le sementi sono state sterilizzate superficialmente con una soluzione al 5% (v/v) di ipoclorito di sodio per 30 minuti e risciacquate in acqua sterile.

La soluzione concentrata di nutrienti utilizzata ha la seguente composizione (modificata da Zörb et al., 2005): 2.5 mM in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.9 mM in K_2SO_4 , 0.1 mM in KH_2PO_4 , 0.1 mM in K_2HPO_4 , 0.6 mM in MgSO_4 , 5.0 mM in CaCl_2 , 0.2 mM in Fe-EDTA; 1.0 μM in H_3BO_3 , 2.0 μM in MnSO_4 , 0.5 μM in ZnSO_4 , 0.3 μM in CuSO_4 , 0.005 μM in $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

Le soluzioni individuali di PBEB, HBB, BTBPE, DBDPE, TCPP, TDCPP, TPP, TBEP, TBP, TCP, TCEP, d21-TPrP e d15-TPP sono state acquistate da AccuStandard (New Haven, CT, USA). Gli standard interni surrogati ^{13}C -BDE-47, ^{13}C -BTBPE, invece, sono stati acquistati dalla Wellington Laboratories (Guelf, ONT, Canada) e il ^{13}C -BDE-209 dalla Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). La purezza di tutti gli standard è maggiore del 95%.

I solventi grado HPLC (il Diclorometano, il n-Esano, l'Acetone e l'Acetato di etile e il metanolo), il sodio solfato anidro (60 mesh), il gel di silice neutro (100-200 mesh) e l'allumina (100-200 mesh) sono stati forniti dalla Merck KGaA (Frankfurter Strabe, Darmstadt, Germania).

9.2.2 Procedura sperimentale

Le piante di mais sono state fatte sviluppare in soluzioni di nutrienti allo scopo di assicurare una corretta nutrizione durante l'intera durata dei test. La procedura sperimentale prevede il trattamento a tre diverse concentrazioni di ciascun FRs in soluzione nutriente (0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$; 3 $\mu\text{g L}^{-1}$; 30 $\mu\text{g L}^{-1}$), ma allo stesso valore di pH 7.

Per ogni tipo di trattamento è stato effettuato un controllo, consistente nella soluzione di nutrienti allo stesso, ma senza le sostanze da testare (cosiddetto trattamento di controllo).

Per la procedura sperimentale, sono stati presi a riferimento, con alcune modifiche, i metodi descritti in precedenti studi (Zhang et al., 2013). Si riportano a seguire le varie fasi della coltivazione delle piante. I semi di mais (*Zea mays L.*) sono stati immersi in una soluzione aerata di CaSO_4 1 mM per 20 ore, poi sono stati fatti germinare per tre giorni tra due strati di filtro di carta imbevuti della soluzione di CaSO_4 1 mM, a 26 °C e in assenza di luce. Per adattare le piante di mais alla soluzione di nutrienti utilizzata nell'esperienza, la concentrazione della stessa soluzione è stata incrementata gradualmente. Dopo un periodo di sei giorni le piante sono state trasferite in contenitori di polietilene di 40 L, riempiti con la soluzione di nutrienti alla concentrazione pari ad un quarto di quella finale, e coltivate in camera climatica (figura 9.2) con intensità luminosa di $450 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, con cicli giorno/notte di 16 ore (giorno) e 8 h (notte) a 26 °C (giorno)/ 18 °C (notte). Durante il test è stata garantita un'umidità relativa costante nella camera pari al 50%. Trascorso un giorno, la concentrazione della soluzione di nutrienti è stata raddoppiata e, dopo altri due giorni, è stata portata alla concentrazione finale. Una volta trasferite le piante nella soluzione di nutrienti alla concentrazione finale, è stato corretto il pH e mantenuto costante durante i sei giorni mediante aggiunta di acido solforico 0.3 M o KOH 0.3 M e controllo con sistema di misura SevenExcellence pH meter S400 della Mettler Toledo ($\text{pH} \pm$ deviazione standard): $\text{pH } 6.98 \pm 0.09$. Al settimo giorno è stata aggiunta la soluzione contenente gli FRs in metanolo, ai 40 L di soluzione di nutrienti in modo tale da avere le concentrazioni finali di $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$; $3 \mu\text{g L}^{-1}$; $30 \mu\text{g L}^{-1}$ per ciascun FRs. Il volume di metanolo nelle soluzioni test è sempre stato minore dello 0.1% (v/v). Immediatamente dopo, da ogni soluzione di prova di nutrienti (compresi i controlli), sono state prelevate 3 aliquote, ciascuna di 100 mL, allo scopo di verificare la corretta preparazione delle soluzioni stesse (tabella 9.1). Dopo 5 giorni dall'aggiunta delle soluzioni di FRs è stato possibile ottenere delle quantità idonee per l'analisi di biomassa della pianta ($> 1 \text{ g DW}$, Tabella 9.2), (figura 9.3).

Tabella 9.1. Concentrazione degli FRs nelle soluzioni di nutrienti. Al tempo zero e dopo 5 giorni di trattamento (è compreso il controllo).

	T=0											
	Controllo			0.3 µg L ⁻¹			3 µg L ⁻¹			30 µg L ⁻¹		
TCPP	< MQL	±	o	0.29	±	0.04	3.11	±	0.15	30.3	±	0.4
TDCPP	< MQL	±	o	0.31	±	0.03	2.98	±	0.12	30.2	±	0.5
TCEP	< MQL	±	o	0.30	±	0.04	3.14	±	0.11	29.8	±	0.3
TBEP	< MQL	±	o	0.31	±	0.02	2.94	±	0.15	29.8	±	0.1
TBP	< MQL	±	o	0.32	±	0.03	2.93	±	0.16	30.2	±	0.1
TPP	< MQL	±	o	0.28	±	0.04	3.08	±	0.09	30.0	±	1.0
TCP	< MQL	±	o	0.28	±	0.05	3.05	±	0.10	30.1	±	0.9
PBEB	< MQL	±	o	0.29	±	0.06	2.98	±	0.14	29.7	±	0.1
HBB	< MQL	±	o	0.30	±	0.05	2.89	±	0.09	29.9	±	0.3
DBDPE	< MQL	±	o	0.32	±	0.04	3.07	±	0.08	30.4	±	0.6
BTBPE	< MQL	±	o	0.31	±	0.03	3.12	±	0.15	30.1	±	0.9
	T=5											
	Controllo			0.3 µg L ⁻¹			3 µg L ⁻¹			30 µg L ⁻¹		
TCPP	< MQL	±	o	0.25	±	0.03	2.86	±	0.14	28.6	±	0.7
TDCPP	< MQL	±	o	0.24	±	0.01	2.74	±	0.14	28.1	±	0.7
TCEP	< MQL	±	o	0.23	±	0.04	2.73	±	0.13	28.5	±	0.8
TBEP	< MQL	±	o	0.25	±	0.02	2.72	±	0.13	28.0	±	0.8
TBP	< MQL	±	o	0.23	±	0.02	2.64	±	0.13	27.3	±	0.8
TPP	< MQL	±	o	0.23	±	0.05	2.57	±	0.13	27.2	±	0.8
TCP	< MQL	±	o	0.26	±	0.03	2.65	±	0.13	27.5	±	0.8
PBEB	< MQL	±	o	0.21	±	0.01	2.53	±	0.13	27.6	±	0.8
HBB	< MQL	±	o	0.23	±	0.02	2.61	±	0.13	27.8	±	0.8
DBDPE	< MQL	±	o	0.11	±	0.01	2.22	±	0.10	25.0	±	0.7
BTBPE	< MQL	±	o	0.15	±	0.01	2.5	±	0.12	27.2	±	0.8

Tabella 9.2. Peso secco (g) delle piante di mais. Comparazione statistica (*Tukey*), $p \leq 0.05$, valore medio ($n=5$) \pm deviazione standard. Lettere diverse (a,b) indicano significative differenze tra i pesi secchi.

	controllo ^A		0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$		3 $\mu\text{g L}^{-1}$		30 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Painte	1.97a	\pm 0.13	1.96a	\pm 0.06	1.89a	\pm 0.09	1.40b	\pm 0.13
Germogli	1.59a	\pm 0.08	1.55a	\pm 0.06	1.53a	\pm 0.05	1.05b	\pm 0.11
Radici	0.38a	\pm 0.06	0.41a	\pm 0.04	0.36a	\pm 0.06	0.36a	\pm 0.06

^A Le piante sono state trattate con identiche soluzioni di nutrienti ma senza aggiunta di FRs (rappresentano i valori di controllo dei bianchi).



Figura 9.2: Camera climatica

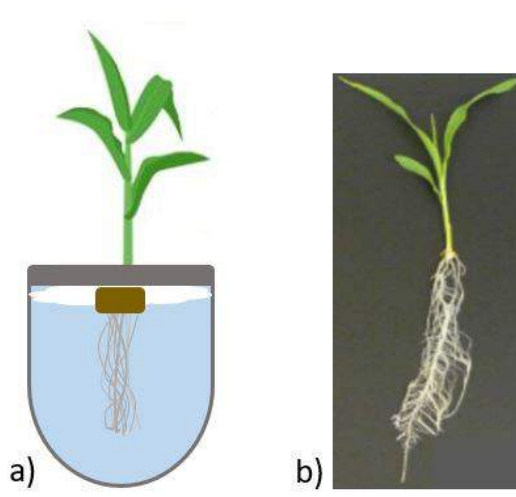


Figura 9.3: schema della coltivazione idroponica (a) e foto della pianta di mais al termine del periodo di crescita (b).

9.2.3 Preparazione dei campioni, estrazione e purificazione

Le radici e i germogli sono stati raccolti e pesati separatamente. Le radici sono state lavate due volte per 5 minuti con 0.5 L di una soluzione 1 mM di CaSO_4 , risciacquando ogni volta con 0.5 L di acqua deionizzata, allo scopo di rimuovere gli FRs legati apoplasticamente. Prima dell'analisi, i campioni sono stati stoccati a -20 °C. Per la determinazione degli FRs, i materiali delle piante sono stati omogeneizzati mediante frantumazione dei tessuti in azoto liquido con mortaio e pestello.

Per gli OPFRs, la procedura di estrazione e purificazione degli analiti è basata sui metodi proposti da Wan et al. (2017), Wang et al. (2017) e Wang et al. (2019) con alcune modifiche. Per gli NBFRs si è fatto riferimento al metodo proposto da McGrath et al. (2018) e Sun et al. (2019), con alcune modifiche. Relativamente agli OPFRs, a 0.5 g di campione omogeneizzato di tessuto vegetale, o a 100 mL di soluzione, è stato aggiunto sodio solfato anidro, quindi addizionato con 20 ng di standard surrogati d21-TPrP and d15-TPP. Successivamente i campioni sono stati miscelati con *vortex* e lasciati ad equilibrare per 24 h sotto cappa aspirante a temperatura ambiente. Si è quindi proceduto alla estrazione con 5 mL di una miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v) mediante bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. Dopo centrifugazione per 10 min a 10000 rpm, l'estrazione è stata ripetuta 2 volte sempre con 5 mL di miscela diclorometano ed esano (1:1, v/v). Tutto il surnatante delle tre estrazioni è stato riunito e poi è stato fatto evaporare sotto lieve flusso di azoto (1-2 mL). Gli estratti concentrati sono stati purificati su una colonnina in silice/allumina di 12 mm i.d., impaccata, in sequenza, con sodio solfato anidro (2 cm), gel di silice (6 cm, 3% disattivato), allumina neutra (4 cm, 3% disattivata) e sodio solfato anidro (2 cm). La colonnina è stata pre-risciacquata con 20 mL di esano e poi eluita con 10 mL di esano:diclorometano (1:1 v/v) e 15 mL di acetato di etile. Gli eluati sono stati evaporati a 40 °C in evaporatore rotante sottovuoto e quindi ripresi con esano. Gli estratti finali contenenti gli OPFRs sono stati concentrati a 100 µL sotto flusso di azoto. Tali estratti sono poi stati brevemente miscelati e quindi filtrati con filtro per siringa in PTFE da 0.22 µm. Un µL di estratto è stato iniettato in GC/MS. Per quanto concerne gli NBFRs, ad 0.5 g di campione omogeneizzato di biomassa o a 100 mL di soluzione di nutrienti è stato aggiunto sodio solfato anidro, quindi 5 ng di ¹³C-BDE-47, ¹³C-BDE-99 e ¹³C-BDE-153, 20 ng di ¹³C-BTBPE, 50 ng di d21-TPrP e d15-TPP e 100 ng di ¹³C-BDE-209. Si è proceduto all'estrazione con diclorometano in un apparato *Soxhlet* automatizzato per 24 h. L'estratto è stato concentrato a circa 2 mL, mediante un evaporatore rotante, quindi purificato utilizzando una colonna cromatografica contenente (dal basso verso l'alto) 1.0 g di sodio solfato anidro, 5.0 g di allumina, 3.5 g di gel di silice e 1.0 g di sodio solfato anidro. Si è eluito con 90 mL di una miscela diclorometano e n-esano 3:7 (v/v). L'analisi gascromatografica (GC-MS/MS) è stata effettuata dopo avere effettuato il cambio di solvente a n-esano e riducendo il volume a 50 µL sotto leggero flusso di azoto.

9.2.4 Analisi strumentale e quantificazione

L'analisi degli NBFR è stata effettuata con un gascromatografo Agilent 7890B accoppiato ad uno spettrometro di massa triplo quadrupolo 7000D (GC-MS/MS) che opera con impatto elettronico ed equipaggiato con una colonna Agilent DB-5MS (15m×180 µm diametro interno, 0.18 µm di spessore di film), con iniezione pulsata splitless di 2 µL con un liner *ultra-inert* tipo dimpled dell'Agilent. La temperatura iniziale dell'iniettore era di 100 °C per 0.2 min prima dell'aumento a 900 °C/min fino a 300 °C. La temperatura del forno partiva da 80 °C per 1 min, poi saliva ad una velocità di 37.5 °C/min fino a 230 °C e poi 30 °C/min fino a 325 °C. La temperatura della *transfer line* era di 325 °C, la sorgente ionica a 280 °C e ciascuno quadrupolo a 150°C. E' stato utilizzato elio

come gas carrier (purezza > 99.999%) ad una velocità di flusso di 1.8 mL/min per 8.25 min prima di salire a 100 mL/min fino a 4 mL/min. Gli analiti sono stati determinati in base al tempo di ritenzione e a due transizioni ioniche. La quantificazione è stata eseguita mediante diluizione isotopica utilizzando la transizione ionica più abbondante. I parametri di acquisizione delle masse spettrali sono elencati nelle tabelle 9.3 e 9.4, mentre gli standard surrogati utilizzati per quantificare ciascun analita sono elencati in tabella 9.5.

La determinazione degli OPFRs è stata eseguita utilizzando un gascromatografo Agilent 7890A accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent 5975C (Agilent, USA). La colonna utilizzata è una DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) (Agilent, USA). Per la quantificazione, il sistema MS ha operato con ionizzazione EI (70 eV). Come gas carrier si è utilizzato elio con un flusso di 1.0 mL min⁻¹. Il programma di temperatura utilizzato è il seguente: 40 °C per 4.0 min, portati a 190 °C in 15 °C min⁻¹, aumento di temperatura di 10 °C min⁻¹ fino a 310 °C e mantenuti per 8 min.

Tabella 9.3. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS/MS per NBRs.

Composti	RT (min)	Quantitation Transition			Confirmation Transition		
		T1 (m/z)	Dwell (ms)	CE (eV)	T2 (m/z)	Dwell (ms)	CE (eV)
PBEB	5.93	499.7 → 484.6	10	20	499.7 → 420.5	10	20
HBB	6.26	552.0 → 391.8	15	25	549.5 → 389.7	10	25
¹³ C-BDE-47 (SS)	6.39	497.7 → 338.0	12	25	495.7 → 336.1	12	45
BTBPE	8.34	356.5 → 118.0	16	40	356.5 → 90.0	16	60
¹³ C-BTBPE (SS)	8.34	362.5 → 124.0	10	30	362.5 → 96.0	10	60
¹³ C-BDE-209 (SS)	11.54	811.8 → 651.4	61	55	651.4 → 543.6	57	55
DBDPE	12.75	484.5 → 324.5	113	25	484.5 → 403.5	136	55

RT= tempo di ritenzione. SS= standard interni surrogati. CE= energia di collisione.

Tabella 9.4. Parametri di acquisizione GC-(EI)-MS per OPFRs.

Composti	Ioni (Target/ Qualifier)
TCP	277/ 201
TDCPP	317/ 319
TPP	326/ 325
TCEP	249/ 251
TBEP	199/ 227
TBP	155/ 211
TCP	368/ 367

Table 9.5. Parametri di quantificazione. Limiti di rilevabilità e di quantificazione del metodo per i campioni di piante e per le soluzioni.

Composti	Quantitation SS	CC R ²	MQL (ng g ⁻¹)	MDL (ng g ⁻¹)	MQL (ng L ⁻¹)	MDL (ng L ⁻¹)
PBEB	¹³ C-BDE-47	0.99965	1.0	0.2	16.4	9.8
HBB	¹³ C-BDE-47	0.99924	0.3	0.2	15.8	10.5
BTBPE	¹³ C-BTBPE	0.99987	1.5	0.5	19.6	11.7
DBDPE	¹³ C-BDE-209	0.99654	85	42	29.7	15.8
TCP	d21-TPrP	0.99915	0.4	0.1	5.2	2.3
TDCPP	d21-TPrP	0.99945	0.4	0.1	5.5	2.8
TBEP	d21-TPrP	0.99985	0.4	0.2	7.8	3.5
TBP	d21-TPrP	0.99935	0.4	0.2	9.7	4.1
TCP	d21-TPrP	0.99953	0.5	0.2	10.1	6.2
TPP	d15-TPP	0.99985	0.6	0.2	12.5	7.5
TCEP	d15-TPP	0.99991	0.4	0.1	3.4	1.8

SS= standard interni surrogati. CC r²= coefficiente di correlazione lineare per curva di calibrazione. MQL= limite di quantificazione del metodo. MDL= limiti di rilevabilità del metodo.

È stato utilizzato un volume di iniezione pari a 1.0 µL, con una temperatura dell'iniettore di 300 °C funzionante in modalità splitless. La temperatura della sorgente della massa e del quadrupolo erano, rispettivamente, pari a 230 e 150 °C.

9.3 Assicurazione e controllo qualità (QA/QC)

Tutte le fasi analitiche sono state condotte in modo tale da minimizzare le contaminazioni e le degradazioni degli analiti. Ogni attrezzatura è stata risciacquata con acetone e la vetreria trattata in stufa per 16 h a 550 °C prima dell'uso. I campioni e gli estratti, prima dell'analisi GC-MS, sono stati conservati al buio a -20 °C. Ogni 10 campioni di tessuto vegetale sono stati analizzati, con la stessa procedura, un bianco del metodo ed un campione di controllo (*laboratory control sample* = LCS). Gli LCS sono stati preparati aggiungendo a 0.5 g di materiale assorbente Hydromatrix 50 ng di ciascun analita di interesse.

Table 9.6. Recupero (%) di OPFRs e di NBRs dei campioni di controllo di laboratorio (LCS).

Composti	LCS1	LCS2	LCS3	LCS4	LCS5	LCS6	LCS7	LCS8	LCS9	LCS10	LCS11	LCS12	Mean	St Dev	Min	Max
PBEB	92	98	87	97	104	88	84	94	110	85	112	82	94	10	82	112
HBB	94	85	107	90	82	79	84	80	99	78	75	110	89	12	75	110
BTBPE	104	93	79	88	108	94	95	88	81	74	102	105	93	11	74	108
DBDPE	88	110	102	94	95	109	106	112	104	106	113	118	105	9	88	118
TCPP	100	88	85	94	101	95	84	80	89	92	94	97	92	7	80	101
TDCPP	78	85	88	94	99	102	94	97	86	104	81	84	91	9	78	104
TPP	86	97	82	99	87	86	93	96	81	87	94	91	90	6	81	99
TCEP	84	78	89	97	74	84	89	77	82	86	94	76	84	7	74	97

L'accuratezza e la precisione analitica delle ripetizioni degli LCS sono state determinate confrontando le concentrazioni riscontrate nell'analisi con le concentrazioni di riferimento. Per ogni analita, i valori di recupero calcolati (tabella 9.6) mostrano un buon grado di accuratezza con una bassa deviazione standard.

In generale si è osservato un buon accordo tra le varie analisi ripetute per una stessa tipologia di tessuto vegetale.

Per la quantificazione sono state utilizzate delle curve di taratura a 5 punti, ognuna delle quali è caratterizzata da un coefficiente di correlazione r^2 maggiore di 0.998.

I valori medi dei recuperi ($n=12$) dei differenti FRs negli LCS variano tra il 74% e il 118%. (Tabella 9.6). I recuperi degli standard surrogati d21-TPrP, d15-TPP, ^{13}C -BDE-47, ^{13}C -BTBPE e ^{13}C -BDE-209, in tutti i campioni, variano tra 88% e 117%. I risultati sono stati corretti sulla base del recupero dei surrogati.

9.4 Analisi statistica

Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi statistica utilizzando Microsoft Excel 2016 e il software *Minitab*[®] 18 (Minitab, Inc., USA). Le concentrazioni utilizzate in questo studio sono le concentrazioni medie degli FRs di 12 prove ripetute per ogni tessuto vegetale alle varie concentrazioni di partenza delle soluzioni di nutrienti. I risultati sono stati espressi sulla sostanza secca. Con il test di *Tukey*, basato sull'analisi della varianza *one-way*, sono state valutate eventuali differenze significative delle concentrazioni degli FRs tra i vari campioni. È considerato come statisticamente significativo un *p-value* \leq di 0.05. L'omogeneità della varianza è stata stabilita mediante il test di *Levene* ed è risultata pari a $p > 0.1$. I dati ($n=12$) seguono una distribuzione normale (test di *kolmogorov-Smirnov*).

Per verificare l'*uptake* e la distribuzione degli FRs nelle piante di mais, sono stati utilizzati i parametri qui di seguito riportati.

Secondo l'Eq. (1), viene definito come *root concentration factor* (RCF) degli FRs il rapporto tra la concentrazione della sostanza nelle radici e la sua concentrazione in soluzione idroponica (Felizeter et al., 2014; Trapp, 2000).

$$RCF = \frac{FRs \text{ content root } (\mu g g^{-1})}{FRs \text{ content in solution } (\mu g mL^{-1})} \quad (1)$$

La velocità di *uptake* degli FRs (Eq. (2)) delle radici di mais viene definita come il rapporto tra il contenuto di FRs totali nella pianta ed il peso in sostanza secca (DW) delle radici della pianta per giorno (d):

$$FRs \text{ uptake rate } (\mu g g^{-1} \text{ root DW } d^{-1}) = \frac{FRs \text{ content plant}^{-1} (\mu g)}{\text{root DW } (g) \times d} \quad (2)$$

Infine, il *shoot:root ratio* (SRCF) (Eq. (3)) descrive il rapporto di distribuzione degli FRs all'interno della pianta di mais. Se il rapporto è >1 il contenuto della sostanza è maggiore nel germoglio rispetto alla radice, pertanto la sostanza sarà più facilmente trasportata e si accumulerà

maggiormente nei germogli rispetto alle radici. Viceversa, se il rapporto è <1, il contenuto di FRs è più alto nelle radici, quindi la sostanza si accumula più facilmente nelle radici.

$$SRCF = \frac{FRs \text{ content shoot } (\mu g)}{FRs \text{ content root } (\mu g)} \quad (3)$$

9.5 Risultati e discussione

9.5.1 Concentrazione FRs nelle piante di controllo

Poiché le concentrazioni degli FRs misurate nelle piante di controllo sono risultate tutte sotto i limiti di quantificazione MQL stabiliti per ogni singolo analita determinato (tabella 9.5), si ritiene trascurabile la *cross contamination* dovuta ai materiali, ai reagenti ed agli strumenti.

9.5.2 Peso secco delle piante

Il peso secco delle parti delle piante è stato determinato mediante essiccazione in stufa a 105 °C per 18 ore.

Mentre per le radici non sono state osservate significative differenze nei pesi della sostanza secca per nessun trattamento, per i germogli, invece, si è osservata una differenza per il trattamento con la soluzione a 30 µg L⁻¹ (Tabella 9.2), riconducibile a potenziali effetti fitotossici degli FRs presenti, i quali possono agire sia singolarmente che in modo sinergico (effetto *cocktail*).

9.5.3 Velocità di uptake delle radici di mais

Allo scopo di valutare la capacità delle piante di mais di assorbire gli FRs ed il loro trasferimento ai germogli, è stata determinata la loro concentrazione nelle soluzioni di nutrienti al termine del periodo di trattamento, nelle radici e nei germogli delle piante (tabella 9.7). Tutti gli FRs sono stati ritrovati nelle radici. Per il trattamento a 30 µg L⁻¹ i valori di concentrazione nelle radici vanno da un minimo di 0.723 µg g⁻¹ per il TCEP ad un valore massimo di 6.112 per il DBDPE. Un comportamento analogo si verifica anche per i trattamenti a 0.3 e 3 µg g⁻¹. Questi risultati sono in linea con quanto riscontrato da altri autori, dove è stato valutato l'*uptake* di queste sostanze nei pomodori e nei cocomeri (Wang et al., 2019; Sun et al., 2019) con coltivazioni in serra.

Il fattore di concentrazione delle radici (RCF) permette di confrontare gli assorbimenti dei diversi FRs da parte delle piante. Tale fattore è stato calcolato per tutte e tre le concentrazioni delle soluzioni test (0.3, 3 e 30 µg L⁻¹).

Tabella 9.7: Concentrazioni ($\mu\text{g g}^{-1}$) individuali di NBFRs e OPFRs nei tessuti vegetali (radici e germogli), a partire da tre diverse concentrazioni iniziali delle soluzioni nutrienti ($\mu\text{g L}^{-1}$).

	0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$				3 $\mu\text{g L}^{-1}$				30 $\mu\text{g L}^{-1}$			
	Radici		Germogli		Radici		Germogli		Radici		Germogli	
	Media	St Dev	Media	St Dev	Media	St Dev	Media	St Dev	Media	St Dev	Media	St Dev
TCPP	0.029	0.007	0.019	0.002	0.069	0.011	0.051	0.010	1.101	0.083	0.570	0.022
TDCPP	0.033	0.009	0.023	0.006	0.162	0.014	0.090	0.011	1.748	0.060	0.587	0.032
TCEP	0.030	0.008	0.035	0.008	0.116	0.016	0.142	0.018	0.723	0.049	1.049	0.058
TBEP	0.033	0.009	0.015	0.002	0.221	0.020	0.056	0.011	2.151	0.103	0.332	0.027
TBP	0.046	0.004	0.023	0.002	0.245	0.020	0.116	0.013	2.699	0.138	0.803	0.059
TPP	0.047	0.007	0.026	0.003	0.310	0.019	0.123	0.013	2.712	0.110	0.997	0.059
TCP	0.028	0.003	0.015	0.001	0.266	0.025	0.081	0.008	2.527	0.137	0.649	0.032
PBEB	0.050	0.005	0.035	0.007	0.287	0.030	0.185	0.013	1.878	0.065	1.259	0.097
HBB	0.040	0.006	0.028	0.005	0.253	0.028	0.134	0.018	1.799	0.098	0.986	0.066
DBDPE	0.163	0.016	0.030	0.005	0.701	0.019	0.099	0.007	6.112	0.106	0.672	0.033

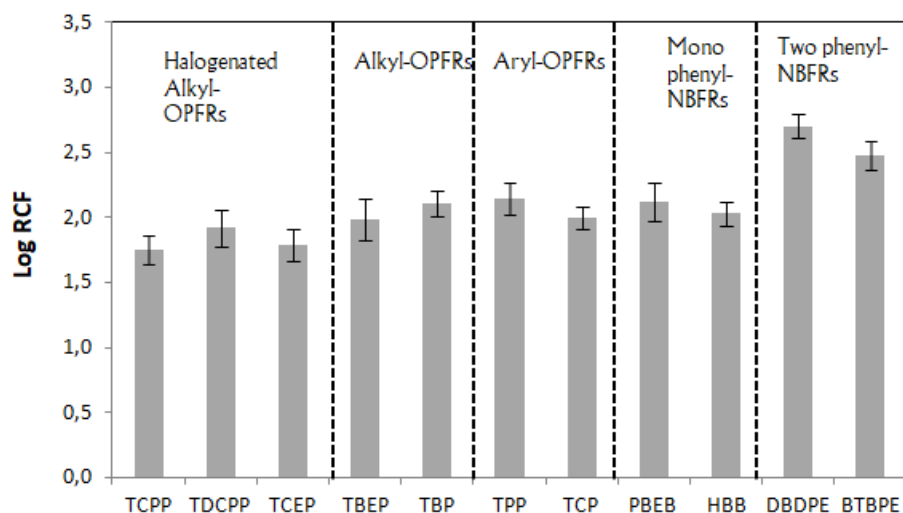


Fig. 9.4: Fattori di concentrazione delle radici (RCFs) per il mais (mL g^{-1} DW), in scala logaritmica. Le medie riportate sono pesate rispetto alla concentrazione di partenza. Sono rappresentate le medie e le deviazioni standard ($n = 30$).

I valori del Log RCF degli FRs vanno da un minimo di 1.76 ad un massimo di 2.70 (Figura 9.4), secondo il seguente ordine decrescente: DBDPE > BTBPE > TPP > PBEB > TBP > HBB > TCP > TBEP > TDCPP > TCEP > TCPP. Gli FRs bromurati (NBFRs) con due anelli aromatici mostrano valori medi più

elevati per gli RCF. I valori più bassi in assoluto sono, invece, degli OPFRs con gruppi alogenati, i quali tra gli OPFRs hanno valori più bassi anche rispetto a quelli con i gruppi arilici ed alchilici. Tra gli OPFRs alogenati prevale il TDCPP: ciò è probabilmente dovuto al maggiore grado di clorurazione rispetto al TCPP e al TCEP. Tra gli OPFRs alchilati, il valore più alto di RCF si ha per il TBP, il quale presenta catene alchiliche più corte rispetto a quelle presenti nel TBEP. Quest'ultimo aspetto è in contrasto con quanto riportato in precedenti lavori eseguiti su piante di grano (Wang et al., 2019). Anche tra gli OPFRs arilici, il valore maggiore di RCF è stato osservato per il TPP, che non presenta, rispetto al TCP, dei sostituenti metilici.

Da quanto riscontrato, emerge come le caratteristiche dei sostituenti presenti nelle molecole degli FRs abbiano significativi effetti sui valori di RCF e quindi sull'assorbimento da parte delle radici di mais coltivate in soluzioni idroponiche.

Inoltre, è stata osservata una velocità di *uptake* più alta per il DBDPE ($0.41 \mu\text{g g}^{-1} \text{root DW d}^{-1}$) rispetto agli altri FRs (figura 9.5). In generale, tranne che per il TPP, gli NBFRs mostrano valori più alti della velocità di *uptake* rispetto agli OPFRs. Vi è, inoltre, una significativa correlazione positiva tra i valori di velocità di *uptake* e i valori delle masse molari (tabella 9.8).

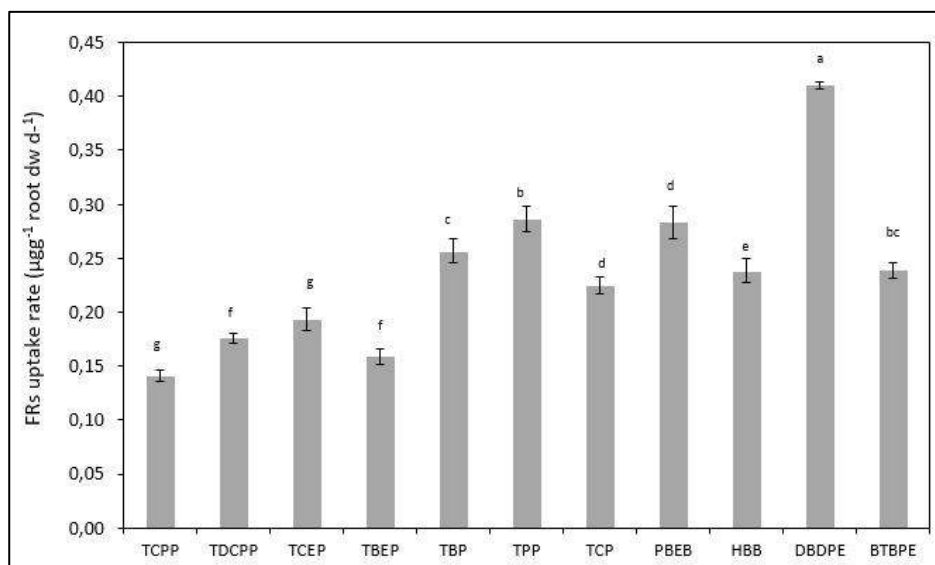


Fig. 9.5: Velocità di *uptake* degli FRs delle radici del mais da soluzioni idroponiche a concentrazione nota di partenza di FRs pari a $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Sono rappresentati i valori medi ($n=10$) con le barre degli errori standard. Per la comparazione statistica dei diversi FRs, è stato utilizzato il test di Tukey ($p \leq 0.05$). Le lettere (a-f) indicano significative differenze tra gli FRs; DW= dry weight.

Table 9.8. Caratteristiche chimico-fisiche degli FRs

Composti (Abbreviazioni)	formula molecolare ^a	massa (g mol ⁻¹) ^a	Volume molare (cm ³) ^b	Volume molecolare (nm ³) ^c	log kow ^a	solubilità in acqua (mg L ⁻¹ a 25 °C) ^a	Koc (L kg ⁻¹) ^c	(BCF)
Alkyl-OPFRs								
TCPP	C9H18Cl3PO4	327.6	256	0.425	2.59	1200	229	7.94
TDCPP	C9H15Cl6PO4	430.9	290	0.481	3.65	7	730	12
TCEP	(ClCH2CH2O)3PO	285.5	205	0.340	1.78	7000	40.7	1.29
Aryl-OPFRs								
TPP	(C6H5)3PO4	326.3	258	0.428	4.59	1.9	1.17E+4	73.2
TCP	C21H21O4P	371.4	307	0.51	5.11	0.36	3.06E+3	188
Halogenated alkyl-OPFRs								
TBEP	C18H39O7P	398.5	388	0.644	3.75	1100	6.53E+3	5.75
TBP	C12H27O4P	266.3	270	0.45	4.0	280	1.00E+3	33.1
Mono phenyl-NBFRs								
PBEB	C8H5Br5	500.6	203	0.337	6.76	0.047	8.32e+4	299
HBB	C6Br6	551.5	187	0.310	6.11	1.60E-04	9.43E+4	1.44E+5
Two phenyl-NBFRs								
DBDPE	C14H4Br10	971.2	345	0.573	13.60	1.60E-04	3.67E+5	1.46E+5
BTBPE	C14H8Br6O2	687.6	295	0.490	8.90	0.2	2.14E+5	23.8

^a Dal database TOXNET: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>.

^b Calcolato dal volume molare acquisito da USEPA, website: <https://comptox.epa.gov/dashboard/>.

^c Da USEPA, website: <https://comptox.epa.gov/dashboard/>.

BCF: *Bio-concentration factor*. È una stima del bioaccumulo con valori >5000 (Stockholm Convention), >2000 (REACH) e ≥500 (OSPAR). Valori molto accumulativi > 5000 (REACH) (Gottardo et al., 2014).

log Kow: Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua. Indica la tendenza d una sostanza ad essere assorbita dai sediment ed essere bioaccumulata. Le sostanze con log Kow > 5 (Stockholm Convention), ≥4 (OSPAR) o >4.5 (REACH) hanno un potenziale di biaccumulo negli organismi (Gottardo et al., 2014).

Koc: Coefficiente di ripartizione *Soil organic carbon-water*, predice la mobilità dei contaminanti organici nel suolo; alti valori di Koc sono correlate ad una minore mobilità dei composti chimici organici, mentre un basso valore del Koc è correlato ad una maggiore mobilità.

La velocità di *uptake* dei singoli FRs nelle piante di mais è nel seguente ordine: DBDPE > TPP \cong BTBPE \cong PBEB > HBB > TCEP \cong TDCPP > TCPP (figura 9.5) e cresce linearmente in relazione alla concentrazione di partenza della soluzione di nutrienti (Figura 9.6).

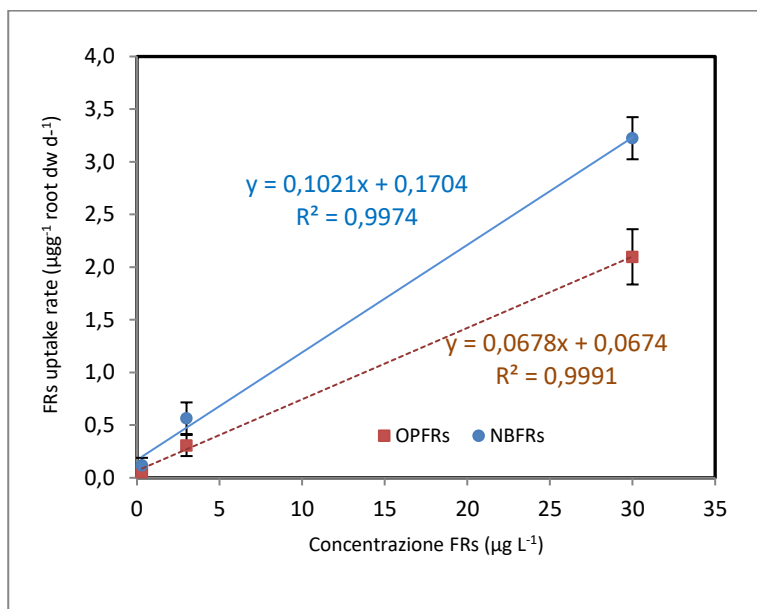


Figura 9.6: Variazione della velocità di *uptake* in funzione della sommatoria delle concentrazioni di OPFRs e NBFRs nella soluzione di nutrienti. Valori medi ed errori standard per classe di FRs. Per il confronto statistico dei diversi FRs i risultati medi sono stati trattati con il test di Tukey-HSD, $p \leq 0,05$. DW= dry weight

9.5.4 Trasferimento degli FRs dalle radici ai germogli delle piante di mais

Per tutti gli FRs, nei germogli è stata riscontrata una concentrazione al di sopra i limiti di quantificazione, risultato questo che confermerebbe una loro traslocazione dalle radici (tabella 9.7). In ogni trattamento (concentrazioni delle soluzioni di nutrienti a 0,3, 3, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$), i valori di concentrazione degli NBFRs nelle radici risultano più alti rispetto a quelli degli OPFRs. Tra gli NBFRs il DBDPE ($\log K_{ow} = 13,60$) è quello che presenta la massima concentrazione nelle radici ($6,112 \mu\text{g g}^{-1}$). Nei germogli la concentrazione più alta ($1,259 \mu\text{g g}^{-1}$) è stata rilevata per il PEEB (concentrazione di partenza della soluzione pari a $30 \mu\text{g L}^{-1}$). Considerando le concentrazioni nella pianta (somma della concentrazione nelle radici e nei germogli), i valori più alti si sono ottenuti sempre per gli NBFRs, con il valore massimo di $6,784 \mu\text{g g}^{-1} \text{ DW}$ per il DBDPE.

Tra tutti gli FRs, solo il TCEP mostra una maggiore tendenza ad accumularsi nei germogli per tutti i trattamenti ($\text{SRCF} = 1,2 \div 1,5$), dopo i 5 giorni di test (figura 9.8).

I risultati ai quali si è pervenuti consentono di ipotizzare un meccanismo di assorbimento di tipo apoplastico (figura 9.7), al pari di quanto sostenuto da altri autori per analoghe tipologie di sostanze (Pullagurala et al., 2018).

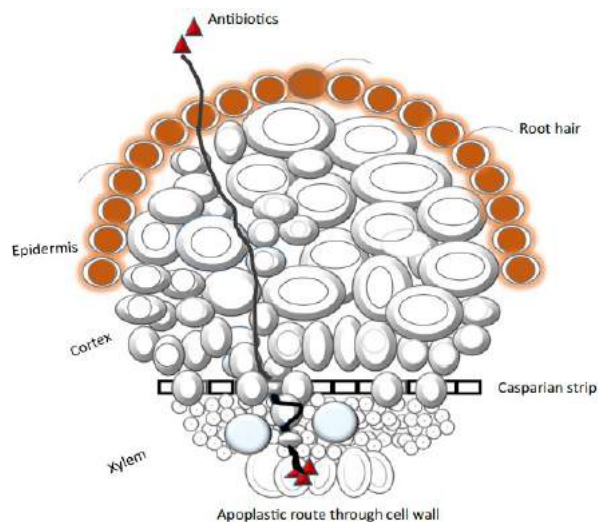


Figura 9.7: meccanismo aploplastico proposto per l'uptake degli FRs nelle piante di mais (immagine da Pullagurala et al., 2018)

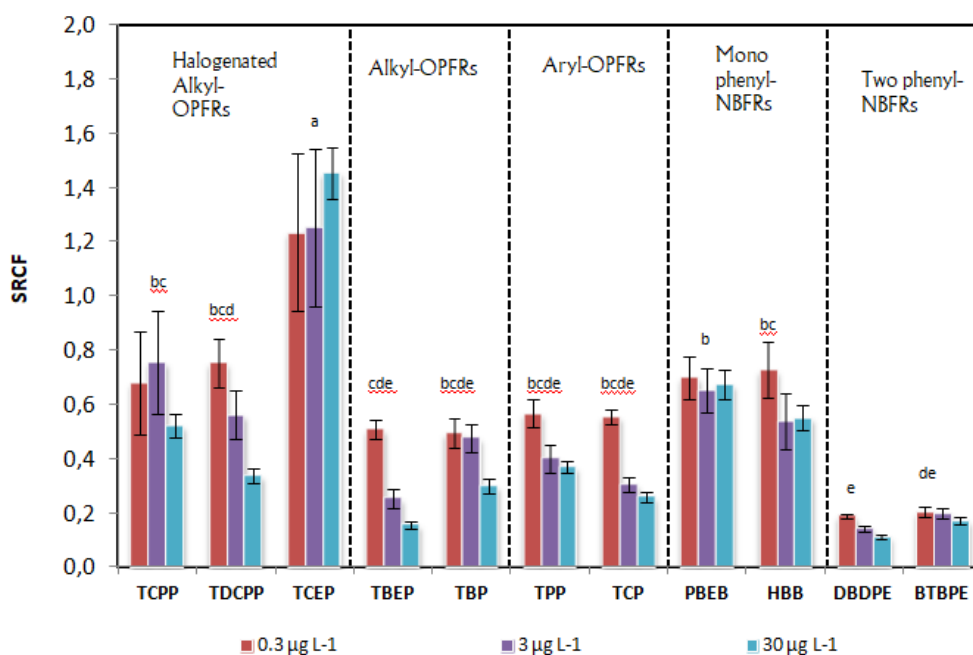


Figura 9.8: Effetto della concentrazione di partenza delle soluzioni idroponiche sul rapporto *shoot:root* degli FRs. Valori medi ed errori standard di n=10 prove. Per il confronto statistico dei diversi FRs, sono stati raggruppati i dati alle varie concentrazioni delle soluzioni di nutrienti (n=30) e i risultati medi sono stati trattati con il test di Tukey-HSD, p < 0.05.

Il valore così alto del rapporto *shoot:root* per il TCEP può essere collegato alla sua più bassa massa molare (Tabella 9.8) e alle sue particolari caratteristiche molecolari.

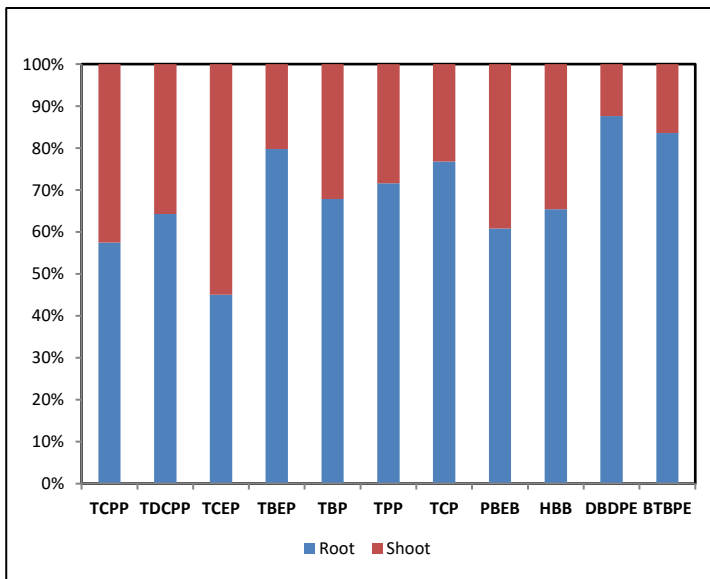


Figura 9.9: distribuzione in massa degli FRs tra le radici e i germogli in percentuale rispetto alla quantità totale riscontrata nelle piante di mais.

9.5.5 Correlazione tra il log Kow e la velocità di uptake delle radici di mais

Per i ritardanti di fiamma, è stata osservata una significativa correlazione lineare tra la velocità media di uptake ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ root DW d}^{-1}$) ed il grado di idrofobicità (log Kow) (figura 9.10).

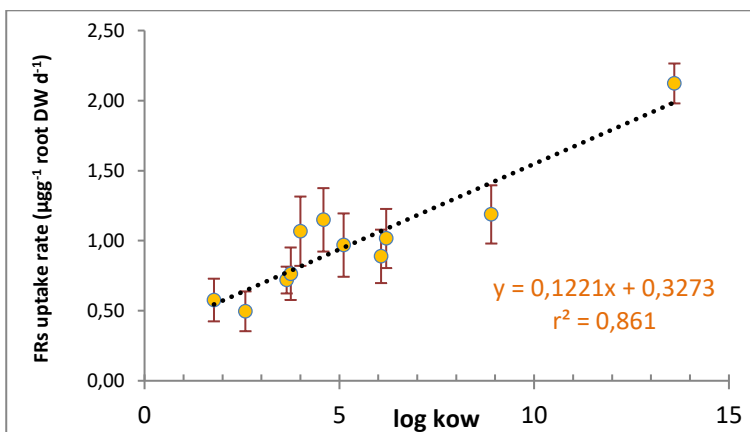


Figura 9.10: Effetto della idrofobicità (log Kow) sulla velocità di uptake degli FRs delle radici del mais da soluzioni idroponiche. Sono rappresentati i valori medi (n=36) con le barre degli errori standard di soluzioni a pH 7 e diversa concentrazione. I valori di Kow sono riportati in tabella 9.8. DW= dry weight.

Precedenti studi hanno evidenziato correlazioni lineari positive tra l'uptake di composti contaminanti ed il log Kow in piante di tè e grano (Briggs et al., 1982; Wang et al., 2019; Cui et al., 2019), coltivate in soluzioni idroponiche.

L'uso sempre crescente di sostanze chimiche di sintesi e il loro rilascio nelle acque, con il rischio concreto di disperdersi anche nel suolo a causa dell'irrigazione, ha sollevato enormi preoccupazioni sulla sicurezza alimentare. La volatilizzazione, la fotodegradazione, la biodegradazione e altri fattori ambientali possono limitare la biodisponibilità dei contaminanti emergenti. Inoltre, anche il tipo di inquinante, il peso molecolare e le specie vegetali hanno un ruolo significativo. Sebbene alcuni contaminanti emergenti siano presenti a concentrazioni molto basse, questo potrebbe comunque rappresentare un rischio per la crescita delle piante e per i consumatori. Va notato che una parte importante dei ritardanti di fiamma presenti nell'acqua idroponica viene immagazzinata nella parte radicale, mentre solo una frazione raggiunge i germogli. Per le concentrazioni studiate, la velocità di assorbimento degli FRs risultano dipendenti dalla loro liposolubilità e struttura molecolare.

Un altro aspetto importante che dovrà essere valutato in studi futuri sull'assorbimento ed il bioaccumulo è il contenuto di lipidi delle varie parti della pianta.

9.6 Bibliografia

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ. Int.* 29, 683–689.

Bergman, A., Rydén, A., Law, R.J., de Boer, J., Covaci, A., Alaee, M., et al., 2012. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ. Int.* 49, 57–82.

Birgul A, Katsoyiannis A, Gioia R, Crosse J, Earnshaw M, Ratola N, et al. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom. *Environ Pollut* 2012; 169:105–11.

Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of nonionized chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13, 495–504.

Brommer S, Harrad S, Van Den Eede N, Covaci A. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples. *J Environ Monitor* 2012; 14:2482–7.

Coelho, S.D., Sousa, A.C.A., Isobe, T., Tanabe, S., Nogueira, A.J.A., 2014. Flame retardants in indoor dust — a review on the levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes. *Curr. Org. Chem.* 18, 2218–2230.

Collins, C., Fryer, M., Grosso, A., 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40, 45–52.

Costa LG, Giordano G, Tagliaferri S, Caglieri A, Mutti A. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. *Acta Biomed. Ateneo Parmense* 2008; 79:172–83.

Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int* 2011; 37:532–56.

Cui S, Hough R, Fu Q, Qi X, Liu D, Cooper P, Li P, Zhang Z. Concentrations and uptake pathways of polychlorinated biphenyls from soil to grass. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019 Oct 30;182:109428.

ECJ. European Court of Justice 2008-04-01. Case C-14/06; 2008.

EFRA. European flame retardants association. Frequently Asked Questions [Available in] https://www.flameretardants-online.com/images/itempics/2/9/1/item_18192_pdf_1.pdf, 2007. [Accessed on 04 January 2021].

Eljarrat E, Labandeira A, Marsh G, Raldúa D, Barceló D. Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park. *Chemosphere* 2007; 69:1278–86.

Felizeter, S., McLachlan, M.S., de Voogt, P., 2014. Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. *J. Agric. Food Chem.* 62, 3334–3342.

Fromme, H., Becher, G., Hilger, B., Völkel, W., 2015. Brominated flame retardants – exposure

and risk assessment for the general population. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 219, 1–23.

Giulivo M., Capri E., Kalogianni E., Milacic R., Majone B., Ferrari F., Eljarrat E., Barcelò D., Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. *Science of the Total Environment* 2017; 586, 782–791

Köck-Schulmeyer M, Ginebreda A, Petrovic M, Giulivo M, Aznar-Alemaný Ò, Eljarrat E, Valle-Sistac J, Molins-Delgado D, Diaz-Cruz MS, Monllor-Alcaraz LS, Guillem-Argiles N, Martínez E, Miren LA, Llorca M, Farré M, Peña JM, Mandaric L, Pérez S, Majone B, Bellin A, Kalogianni E, Skoulikidis NT, Milačić R, Barceló D. Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. *Sci Total Environ.* 2021 Feb 1;754:142344.

Krippner J, Brunn H, Falk S, Georgii S, Schubert S, Stahl T. Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere.* 2014 Jan;94:85-90.

IARC, 2015. Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. 107, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. p. 513.

Letcher RJ, Lu Z, Chu S, Haffner GD, Drouillard K, Marvin CH, Ciborowski JJ. Hexabromocyclododecane Flame Retardant Isomers in Sediments from Detroit River and Lake Erie of the Laurentian Great Lakes of North America. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2015 Jul;95(1):31-6.

McGrath T, J., Morrison P.D., Balla A. S., Clarke B.O., 2018. Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure. *Environment International* 191–201, 113.

Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. *J. Environ. Monitor.* 2004; 6:599–605.

Melymuk L, Robson M, Diamond ML, Bradley LE, Backus S. Wet deposition loadings of organic contaminants to Lake Ontario: assessing the influence of precipitation from urban and rural sites. *Atmos Environ* 2011; 45:5042–9.

Newton, S., Sellström, U., de Wit, C.A., 2015. Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden. *Environ. Sci. Technol.*

49, 2912–2920.

OJEU. Official Journal of the European Union. Directive 2003/11/EC of the European Parliament

and of the Council of 6 February 2003; 2003L 42/45.

OJEU. Official Journal of the European Union. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008; 2008L 348/84.

PUBCHEM. National Institutes of Health (NIH). [Available in] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. [Accessed on 12 December 2020].

- Pullagurala VLR, Rawat S, Adisa IO, Hernandez-Viezcas JA, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. *Sci Total Environ.* 2018 Sep 15;636:1585-1596. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.375.
- Regnery J, Püttmann W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Res* 2010a; 44:4097–104.
- Regnery J, Püttmann W. Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. *Chemosphere* 2010b; 78:958–64.
- Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan MS, Wahlberg C. Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. *Chemosphere* 2009; 74:389–94.
- Rügner H, Schwientek M, Milačič R, Zuliani T, Vidmar J, Paunović M, Laschou S, Kalogianni E, Skoulikidis NT, Diamantini E, Majone B, Bellin A, Chiogna G, Martinez E, López de Alda M, Díaz-Cruz MS, Grathwohl P. Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. *Sci Total Environ.* 2019 Jan 10;647:645-652.
- Sun, J., Wu, Y., Jiang, P., Zheng, L., Zhang, A., Qi, H., 2019. Concentration, uptake and human dietary intake of novel brominated flame retardants in greenhouse and conventional vegetables. *Environment International* 436–443, 123.
- Trapp, S., 2000. Modelling uptake into roots and subsequent translocation of neutral and ionisable organic compounds. *Pest Manag. Sci.* 56, 767–778.
- Turgut, C., 2005. Uptake and modeling of pesticides by roots and shoots of parrotfeather (*Myriophyllum aquaticum*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 12, 342–346.
- Van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 2012; 88:1119–53.
- Wan, W.N., Huang, H.L., Lv, J.T., Han, R.X., Zhang, S.Z., 2017. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environ. Sci. Technol.* 51, 13649–13658.
- Wang, Y., Wu, X.W., Zhang, Q.N., Hou, M.M., Zhao, H.X., Xie, Q., Du, J., Chen, J.W., 2017. Organophosphate esters in sediment cores from coastal Laizhou Bay of the Bohai Sea, China. *Sci. Total Environ.* 607–608, 103–108.
- Wang, S., Zhang, S.Z., Huang, H.L., Zhao, M.M., Lv, J.T., 2011. Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere* 85, 379–385.
- Wang Q, Zhao H, Xu L, Wang Y. Uptake and translocation of organophosphate flame retardants (OPFRs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.). *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019 Jun 15;174:683-689.
- Webster, T.F., Stapleton, H.M., 2012. Flame Retardants: Polybrominated Diphenyl Ethers and their Replacements. *Dioxins and Health.* John Wiley & Sons, Inc., pp. 89–108.
- Weil, E. D., Levchik, S. V., 2016. Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications. Hanser Gardner Pubns.

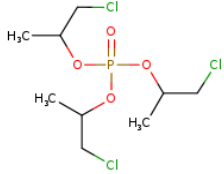
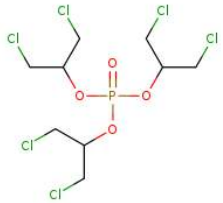
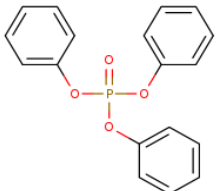
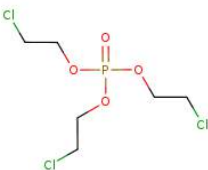
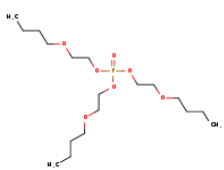
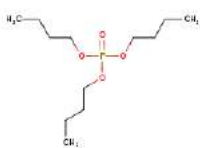
Wu J, Zhang Y, Luo X, She Y, Yu L, Chen S, et al. A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: levels, trends, and bioaccumulation characteristics. *J Environ Sci* 2012; 24:183–94.

Zhang DQ, Hua T, Gersberg RM, Zhu J, Ng WJ, Tan SK. Carbamazepine and naproxen: fate in wetland mesocosms planted with *Scirpus validus*. *Chemosphere*. 2013 Mar;91(1):14-21. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.018.

Zörb, C., Stracke, B., Tramnitz, B., Denter, D., Sümer, A., Mühling, K.H., 2005. Does H⁺ pumping by plasmalemma ATPase limit leaf growth of maize (*Zea mays*) during the first phase of salt stress? *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 168, 550–557.

9.7 Appendice

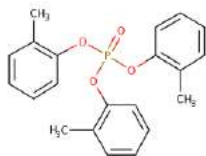
Tabella A1: Ritardanti di fiamma oggetto del presente studio.


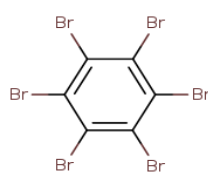
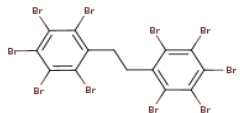
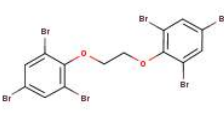
Compound Class	Abbreviation	Struttura Formula	Compound Name	CAS n°
OPFRs	T CPP		Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	13674-84-5
	TDCPP		Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) phosphate	13674-87-8
	TPP		Triphenyl phosphate	115-86-6
	TCEP		Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8
	TBEP		tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3
	TBP		Tributyl phosphate	126-73-8

TCP

Tricresyl phosphate

78-32-0



NBFRs	PBEB		2.3.4.5.6-Pentabromoethylbenzene	85-22-3
	HBB		Hexabromobenzene	87-82-1
	DBDPE		1.2-Bis(pentabromophenyl) ethane	84852-53-9
	BTBPE		1.2-Bis(2.4.6-tribromophenoxy)ethane	37853-59-1
Carbon Labeled for NBFRs	¹³ C-BTBPE ^a	None	1.2-bis(2.4.6-tribromo[¹³ C ₁₂]phenoxy)ethane	
	¹³ C-BDE-47 ^a	None	2.2'.4.4'-Tetrabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl ether	
Carbon Labeled OPFRs	d21-TPrP	None	Tri-n-propyl phosphate-d21	
	d15-TPP	None	Triphenyl phosphate-d15	

10. Determinazione dei ritardanti di fiamma nel Biota

Nel periodo maggio-luglio 2020 sono stati raccolti campioni di *macrobenthos* e di pesce, nelle stazioni di Zevio, (5) San Martino di V., (7) Cavanella D'Adige (figura 10.1), lungo l'asta del fiume Adige, allo scopo di valutare l'eventuale bioaccumulo dei ritardanti di fiamma oggetto dello studio di *uptake* nelle piante di mais, discusso nel capitolo 9. Queste stazioni sono state oggetto, in campagne precedenti, di campionamento dei sedimenti.

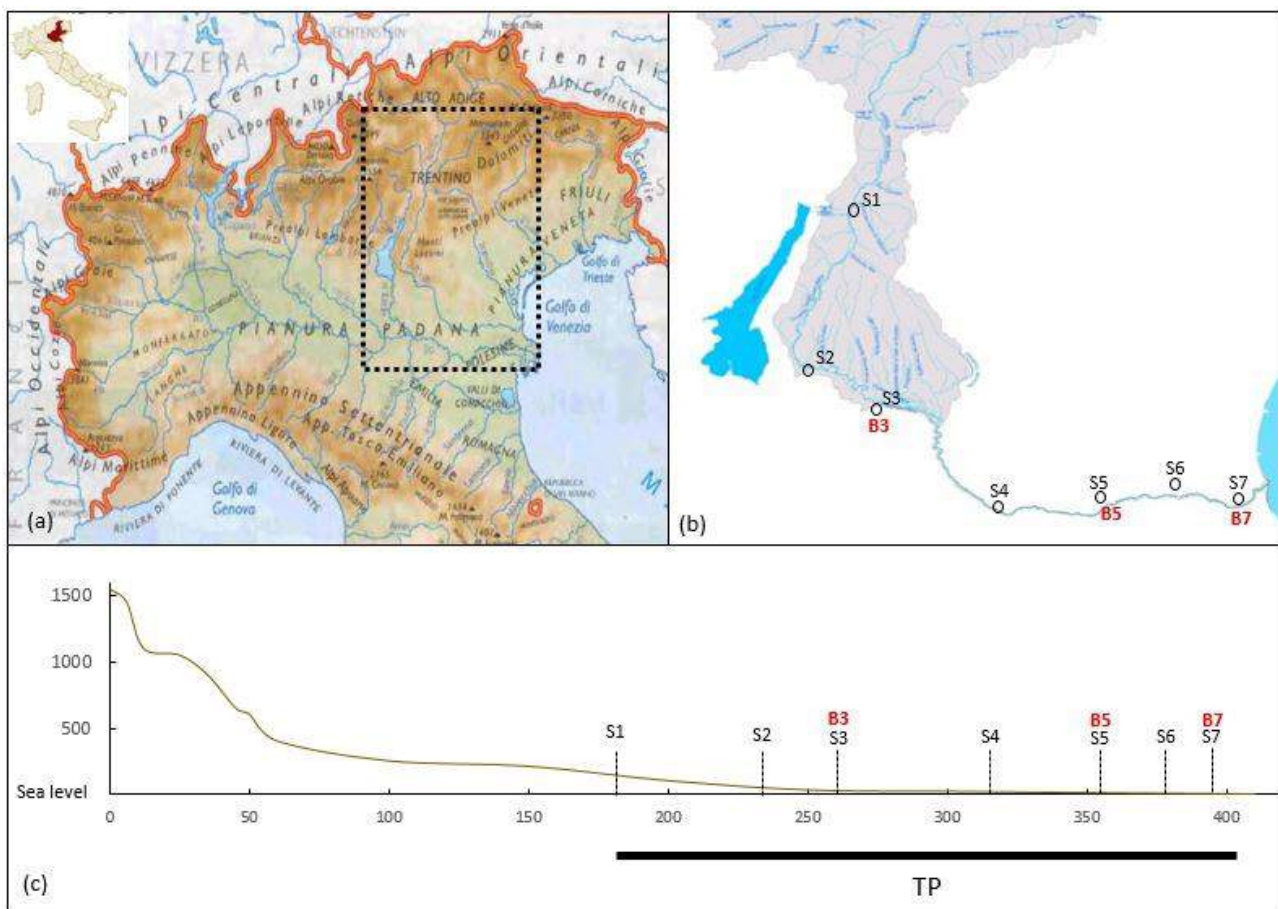


Figura 10.1: Stazioni di campionamento del *macrobenthos* e degli individui di pesce lungo l'asta del Fiume Adige. (B3) Zevio [45°22'51" N, 11°08'07" E], (B5) San Martino di V. [45°08'11" N, 11°53'02" E], (B7) Cavanella D'Adige [45°06'35" N, 12°15'08" E].

I macroinvertebrati di acqua corrente sono organismi caratterizzati da una taglia, generalmente, superiore al millimetro. I gruppi principali sono: Insetti, Crostacei, Molluschi, Irudinei, Tricladi, Oligocheti. Nei corsi d'acqua vivono sui substrati (bentonici), utilizzando meccanismi di adattamento che li rendono capaci di resistere alla corrente. Negli ambienti di acque correnti sono presenti assieme ad altri organismi erbivori, carnivori e detritivori, occupando tutti i livelli dei consumatori nella struttura trofica.

Il ciclo della materia organica presente in un corso d'acqua, comprensivo dei processi di trasferimento e di elaborazione, vede svolgere agli invertebrati bentonici un duplice ruolo:

- a) Consumo diretto (alimentazione e respirazione);
- b) Frantumazione del particolato in sostanze più facilmente assimilabili dalla componente batterica.

In sostanza, questa componente bentonica ha un importante "potere depurante", nel senso che svolge nel corso d'acqua una funzione di riportare l'ambiente allo stato di efficienza metabolica caratteristico. Ed è tanto più efficiente quanto più la comunità macrobentonica è diversificata, essendo capace di sfruttare più efficacemente l'intera gamma di apporti alimentari e di adattarsi meglio alle loro variazioni temporali.

La sua composizione ottimale corrisponde a quella che, in condizioni di buona efficienza dell'ecosistema, dovrebbe colonizzare quella determinata tipologia fluviale, caratterizzata da diversi fattori, quali velocità di corrente, caratteristiche del substrato, portata, temperatura, ossigenazione, nutrienti, durezza, che variano lungo il corso d'acqua.

Proprio per questo motivo i macroinvertebrati bentonici sono particolarmente adatti ad essere utilizzati come indicatori dello stato di qualità ecologico di un fiume, essendo sensibili ai diversi fattori di turbativa (ANPA, 2003).

10.1 Campionamento

Il macrobenthos è stato campionato in modo tale che fossero rappresentate le comunità più significative di macroinvertebrati, tipiche delle zone del fiume oggetto di studio, ed in quantità sufficienti (10-15 g di biomassa) a consentire la determinazione delle concentrazioni dei ritardanti di fiamma (ARPAV, 2017; Braioni, 2014). Per il campionamento è stato utilizzato un retino tipo *Surber* (0,1 m² di superficie, 21 mesh) secondo le indicazioni riportate nel metodo IRSA-CNR (Buffagni et al., 2007).

Ogni campione è stato setacciato in situ per rimuovere il sedimento più fine, quindi posto in barattoli di vetro. I campioni di benthos sono stati trasportati in laboratorio in contenitori refrigerati con ghiaccio secco e conservati in congelatore a - 20 ° C fino alle analisi.

Sono quindi stati scongelati, separati dal fango e dai detriti e si è proceduto ad individuare le varie comunità sulla base dei taxa dominanti (Tabella 10.1) (Ghetti, 1997).

Per lo scopo del presente studio è stata sufficiente la determinazione del genere o taxon superiore, come nei casi dei Molluschi, Oligochaeta, Hirudinea e Diptera. La classificazione delle specie è stata eseguita con l'aiuto di esperti biologi del laboratorio. Gli organismi sono stati lavati più volte con acqua distillata, poi omogeneizzati con un frullatore ad immersione *ultra turrax* della IKA e infine liofilizzati in un apparecchio della Telstar.

Tabella 10.1: composizione delle comunità di macroinvertebrati delle 3 stazioni di campionamento. (x) Dominante, (+) Comune, (-) Raro (Ghetti, 1997).

	C3	C5	C7
Mollusca	-	+	-
Oligochaeta	+	x	+
Hirudinea	x	+	-
Isopoda		-	
<i>Asellus</i>	-	-	
Anhipoda			-
<i>Echinogammarus</i>		x	+
Ephemeroptera			
<i>Baetis</i>	+	-	x
<i>Caenis</i>		-	
<i>Cloea</i>		-	
<i>Ecdyonurus</i>	x	+	-
<i>Ephemerella</i>	+	-	
<i>Rhythrogena</i>	-		-
Plecoptera			
<i>Perlidae</i>		-	
<i>Protonemura</i>	-		-
Trichoptera			
<i>Hydropsyche</i>		-	+
<i>Rhyacophila</i>	+	-	+
Diptera	+	x	-



Figura 10.2: immagine *macrobenthos* dalla rete.

Per quanto riguarda i campioni di pesce, gli individui campionati nelle tre stazioni del fiume sono delle seguenti specie:

- *Alburnus alburnus* (nome comune alborno o alborella): è un pesce della famiglia Cyprinidae. Ha dieta onnivora, si ciba di insetti e larve ma anche di zooplancton e vegetali. Il peso medio degli individui pescati è di 55 ± 7 g.
- *Leuciscus cephalus* o *Squalius cephalus* (nome comune Cavedano): è un pesce appartenente alla famiglia dei Ciprinidi dell'ordine dei Cypriniformes. Gli esemplari giovani hanno una dieta onnivora, così come gli adulti, che però si cibano soprattutto di pesci. Il peso medio degli individui pescati è di 450 ± 23 g.



Figura 10.3: immagini delle specie di pesce campionate

10.2 Materiali e metodi

10.2.1 Standard e reagenti

Le soluzioni individuali di PBEB, HBB, BTBPE, DBDPE, TCPP, TDCPP, TPP, TBEP, TBP, TCP, TCEP, d21-TPrP e d15-TPP sono state acquistate da AccuStandard (New Haven, CT, USA). Gli standard interni surrogati marcati ^{13}C -BDE-47, ^{13}C -BTBPE, invece, sono stati acquistati dalla Wellington Laboratories (Guelf, ONT, Canada) e ^{13}C -BDE-209 dalla Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). La purezza di tutti gli standard è maggiore del 95%.

I solventi grado HPLC (Diclorometano, n-Esano, Acetone, Toluene, Acetato di etile e metanolo), l'acqua, l'acido solforico, il sodio solfato anidro (60 mesh), il gel di silice neutro (100-200 mesh) e l'allumina (100-200 mesh) sono stati forniti dalla Merck KGaA (Frankfurter Strabe, Darmstadt, Germania). Le cartucce Al-N sono state fornite da Biotage (Uppsala, Sweden). L'allumina (0.063-0.2 mm) e il rame (b63 μm) sono stati acquistati dalla Merk (Darmstadt, Germany).

10.2.2 Preparazione dei campioni

L'analisi dei campioni è stata eseguita facendo riferimento a dei metodi già ottimizzati da altri autori (Barón et al., 2012, 2014b; Giulivo et al., 2016). Brevemente, i campioni di biota (macrobenthos e la parte lipidica dei pesci) sono stati liofilizzati (1.0 e 1.5 g di peso secco (dw), addizionati con gli standard marcati e poi posti per una notte in frigo ad equilibrarsi. Sono quindi stati estratti utilizzando un sistema ad estrazione liquida pressurizzata (PLE), con una miscela esano:DCM (1:1, v/v) alla pressione di 1500 psi (1 psi= 6894.76 Pa) alla temperatura di 100 °C. Per i campioni di pesce, l'estratto è stato concentrato a secco e posto in stufa a 95 °C per due ore, così da determinare il contenuto di lipidi per via gravimetrica. L'estratto è stato poi trattato con acido solforico per rimuovere i lipidi. La fase organica è stata purificata mediante estrazione in fase solida (SPE) usando le cartucce Al-N (5 g) condizionate con n-esano ed eluite con n-esano:DCM (1:2). L'estratto, dopo essere stato concentrato, è stato ripreso con toluene ad un volume finale di 40 μL . Infine, sia gli estratti dei campioni di pesce che di macrobenthos sono stati analizzati in GC-MS/MS, per gli NBFRs e con GC-MS in modalità SIM (Single Ion Monitoring), per gli OPFRs.

10.2.3 Condizioni strumentali

Per quanto riguarda i dettagli di tale punto si rimanda al capitolo 9.

10.2.4 Analisi dei dati

È stata eseguita l'analisi della varianza ad una via (ANOVA) e il *two-sample t-test*, utilizzando EXCEL, per determinare le differenze significative ($p < 0.05$) tra i campioni dei tre siti di campionamento.

10.3 Risultati e discussione

La tabella 10.1 sintetizza i risultati ottenuti nel pesce e nel macrobenthos delle tre stazioni di campionamento poste a valle di Verona, in direzione del deflusso dell'acqua del fiume Adige.

Table 10.1: concentrazione media (n° 3 repliche) \pm errore standard dei ritardanti di fiamma nel macrobenthos (espresso in $\text{ng g}^{-1} \text{dw}$) e nel pesce (espresso in $\text{ng g}^{-1} \text{lw}$) prelevati dalle tre stazioni di campionamento. Per il pesce viene riportato il valore medio dell'analisi di n° 3 individui (RSD%= 7%), per il macrobenthos il valore medio di n° 3 repliche del campione (RSD%= 8%). Il simbolo "<", significa che il valore riscontrato è inferiore al MQL.

	C3			C5			C7		
	Macrobenthos	<i>Alburnus a.</i>	<i>Leuciscus c.</i>	Macrobenthos	<i>Alburnus a.</i>	<i>Leuciscus c.</i>	Macrobenthos	<i>Alburnus a.</i>	<i>Leuciscus c.</i>
TCP	2.3 \pm 0.2	11.5 \pm 1.4	19.4 \pm 2.3	<	<	9.9 \pm 1.2	1.8 \pm 0.2	17.8 \pm 2.1	41.4 \pm 5.0
TDCP	<	<	<	<	<	<	<	<	<
TCEP	<	1.8 \pm 0.2	3.4 \pm 0.4	<	4.8 \pm 0.5	3.8 \pm 0.4	<	<	<
TPP	1.7 \pm 0.1	<	<	<	5.9 \pm 0.5	<	2.2 \pm 0.2	<	<
Σ OPFRs	4.0 \pm 0.4	13.3 \pm 1.6	22.8 \pm 2.2	<	10.7 \pm 1.3	13.7 \pm 1.8	4.0 \pm 0.4	17.8 \pm 2.1	41.4 \pm 5.0
PBEB	<	<	<	<	<	<	<	<	<
HBB	<	<	<	<	<	<	<	<	<
DBDPE	1.1 \pm 0.1	3.2 \pm 0.3	4.5 \pm 0.5	<	4.8 \pm 0.5	7.9 \pm 1.1	1.2 \pm 0.1	6.7 \pm 0.6	<
BTBPE	1.4 \pm 0.2	4.3 \pm 0.4	5.5 \pm 0.5	<	3.2 \pm 0.3	<	1.7 \pm 0.1	3.5 \pm 0.4	4.5 \pm 0.6
Σ NBFRs	2.5 \pm 0.3	7.5 \pm 0.7	10 \pm 1.1	<	8 \pm 0.9	7.9 \pm 1.1	2.9 \pm 0.2	10.2 \pm 1.1	4.5 \pm 0.6
Σ FRs	6.5 \pm 0.7	20.8 \pm 1.5	32.8 \pm 1.7	<	18.7 \pm 1.3	21.6 \pm 1.8	6.9 \pm 0.8	28.0 \pm 1.7	45.9 \pm 2.1
% lw	-	5.1 \pm 0.2	4.7 \pm 0.2	-	4.5 \pm 0.2	6.4 \pm 0.3	-	5.3 \pm 0.3	4.9 \pm 0.2

lw: peso dei lipidi; dw: peso secco.

I ritardanti di fiamma sono stati determinati in tutti i campioni di pesce, con concentrazioni medie comprese nel range 18.7 \div 45.9 $\text{ng g}^{-1} \text{lw}$. Mentre per il macrobenthos, il range di variabilità è di 6.5 \div 6.9 $\text{ng g}^{-1} \text{dw}$; il campione prelevato in C5 risulta privo di questi contaminanti (tabella 10.1).

Per quanto riguarda il pesce, sono risultati più abbondanti gli OPFRs in tutte le specie prelevate nei tre i siti. Per gli OPFRs, si ha una abbondanza maggiore nel *Leuciscus c.* rispetto all'*Alburnus a.* Per gli NBFRs, invece, tale differenza, si inverte nel campione C3 (figura 10.4).

Le concentrazioni dei ritardanti di fiamma sono significativamente più alte nei campioni di pesce rispetto ai campioni di macrobenthos (figura 10.4); ciò potrebbe essere collegato ad una spiccata tendenza di queste sostanze a bioaccumularsi nella componente lipidica dei pesci.

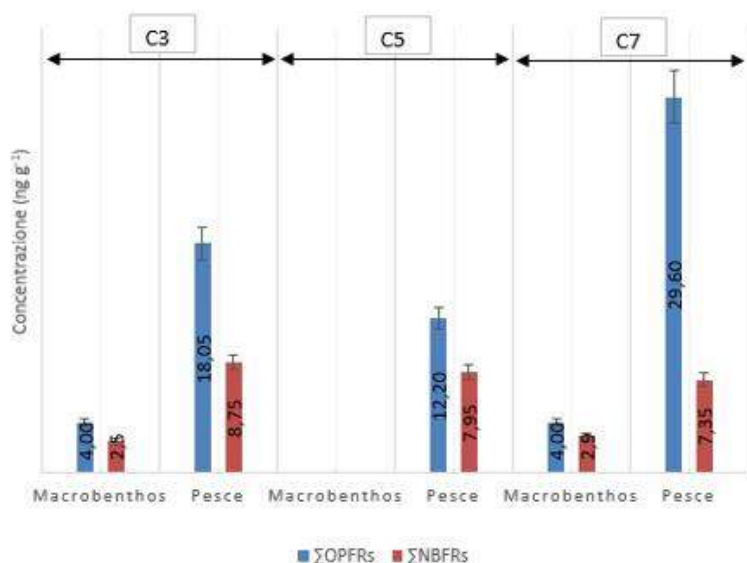


Figura 10.4: concentrazione dei ritardanti di fiamma nel macrobenthos (sostanza secca) e nel pesce (su peso di lipidi) nei tre siti di campionamento.

Tabella 10.2: Concentrazioni di FRs (PBDE e HN) e OPFR determinate in campioni di sedimento (ng/g dw) e biota (ng g⁻¹ lw) nel mondo (tabella da Giulivo et al., 2017 = "this study").

Site	Location	ΣPBDEs	ΣHNs	ΣOPFRs	Reference
<i>Sediment</i>					
Spain	Ebro river basin	nd-37.3	nq-3.74		Barón et al., 2014a
Spain	Llobregat river basin	1.50-44.3	0.02-3.68		Barón et al., 2014a
South Africa	Gauteng rivers	0.8-4			Olukunle et al., 2014
Netherlands	Western Scheldt estuary	0.01-111		<0.1-19.6	Brandsma et al., 2015
North Sea	Elbe river	nd-0.04	nd-0.05		Sühring et al., 2015
China	Pearl River estuary	17.7-43.5			Zhang et al., 2015
Vietnam	Bui Dau	100-350		nq-4.5	Matsukami et al., 2016
North Sea	Elbe river	nd-0.20	nd-0.01		Sühring et al., 2016
China	Pearl river delta			8.30-470	Tan et al., 2016
Greece	Evrotas river basin	nd-4.52	nd-2.30	10.5-248	This study
Italy	Adige river basin	0.26-10.8	nd-3.67	11.5-549	This study
Slovenia	Sava river basin	nq-16.7	nd-2.80	0.31-310	This study
<i>Biota</i>					
China	Taihu	1.13-97.5			Su et al., 2014
Tanzania	Tanzania lakes	nd-34	0.09-27		Polder et al., 2014
Netherlands	Western Scheldt estuary			<0.06-17 ^a <0.06-17 ^b	Brandsma et al., 2015
Belgium	Flanders	94 ^c		673 ^c	Malarvannan et al., 2015
Italy	Po river	94.9-821			Viganò et al., 2015
China	Pearl river	3.88-59.8	0.18-6.88		Sun et al., 2015
Spain	Llobregat river basin			nq-2423	Santín et al., 2016
China	Pearl river delta	6.9-690			Sun et al., 2016
Vietnam	Bui Dau			<5-300	Matsukami et al., 2016
Greece	Evrotas river basin	9.32-116	nd	34.1-55.5	This study
Italy	Adige river basin	18.6-187	nq-19.7	50.6-650	This study
Slovenia	Sava river basin	11.9-461	nq-3.80	14.4-196	This study

^a Concentrations expressed in ng/g wet weight (ww) for benthic fish.

^b Concentrations expressed in ng/g ww for pelagic fish.

^c Mean values.

Il *pattern* dei ritardanti di fiamma è simile a quello ritrovato in studi precedenti su campioni di biota prelevati in differenti siti nel mondo (Van Leeuwen and de Boer, 2008; Van Ael et al., 2013; Santín et al., 2013; Ben Ameer et al., 2011).

Focalizzandoci sui dati pubblicati negli ultimi 6 anni (Tabella 10.2), i livelli di concentrazione riscontrati nel presente studio si collocano all'interno dei *range* ottenuti sia in siti più a monte del fiume Adige, sia in altri siti europei (Malarvannan et al., 2015; Viganò et al., 2015) e cinesi (Su et al., 2014; Sun et al., 2015, 2016).

È stato determinato il fattore di assorbimento dal sedimento al biota (*Biota to sediment accumulation factors* = BASF). I BASF sono stati calcolati in base alle concentrazioni di peso lipidico nei pesci, rispetto alle concentrazioni riscontrate nel sedimento normalizzate al contenuto di carbonio organico (tabella 10.2). Per il macrobenthos le concentrazioni sono riferite al peso secco. Ovviamente, è stato possibile determinare i valori dei BASF solo per quegli analiti rilevati sia nel biota che nei sedimenti.

Tabella 10.2: concentrazione dei ritardanti di fiamma (in ng g⁻¹ dw) e del Carbonio Organico (% p/p) nei sedimenti prelevati nelle stesse tre stazioni di campionamento del biota.

	S3	S5	S7
TCPP	0.10±0.01	<	<
TDCPP	0.07±0.01	<	0.06±0.01
TCEP	0.08±0.01	0.12±0.01	0.08±0.01
TPP	0.14±0.01	0.14±0.01	0.08±0.01
∑OPFRs	0.25±0.02	0.12±0.01	0.14±0.02
PBEB	<	<	<
HBB	<	0.07±0.01	<
DBDPE	0.07±0.01	0.08±0.01	0.09±0.01
BTBPE	0.11±0.01	0.08±0.01	0.09±0.01
∑NBFRs	0.18±0.01	0.23±0.01	0.18±0.01
∑FRs	0.43±0.01	0.35±0.03	0.32±0.03
C.O.	53.0±1.6	18.0±0.5	9.0±0.3

La Fig. 10.5 mostra i BASF per la sommatoria degli NBFRs e degli OPFRs, determinati nel tratto planiziale del fiume Adige (tre siti di campionamento, due specie di pesci e il macrobenthos).

Per tutti i campioni, gli OPFRs hanno BASF superiori a quelli degli NBFRs. Questo a conferma di quanto già riportato in studi precedenti che evidenziavano una maggiore tendenza degli OPFRs ad essere bioaccumulati nel biota.

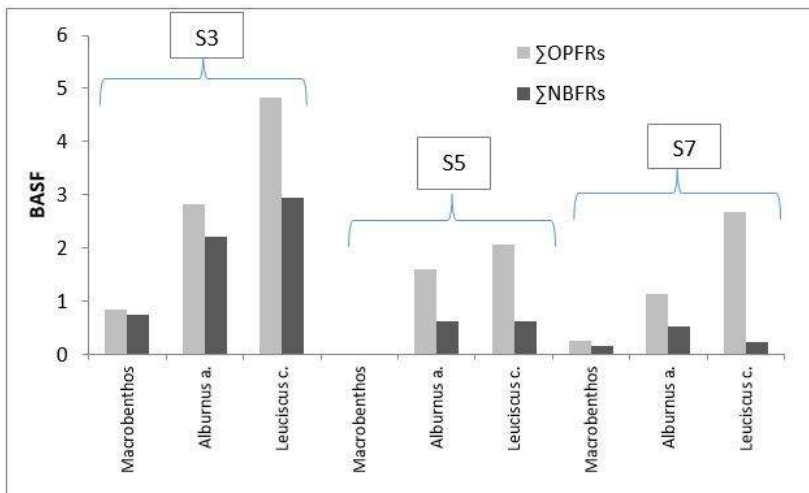


Figura 10.5: BASF per NBFRs e OPFRs nel macrobenthos e nel pesce.

I ritardanti di fiamma nell'ambiente acquatico fluviale derivano dall'input degli scarichi dalle industrie e dagli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP), che causano l'inquinamento delle acque superficiali e sotterranee a vari livelli. Gli inquinanti dall'acqua possono essere trasferiti nell'atmosfera attraverso la volatilizzazione. D'altra parte, gli FRs possono essere rilasciati nell'ambiente dai siti di trattamento, ma possono anche entrare nell'ambiente acquatico attraverso lo scambio aria-acqua e la deposizione secca/umida, ovvero il trasferimento dall'atmosfera al suolo attraverso le precipitazioni (Muresan et al., 2010).

La produzione, l'uso e le emissioni di FRs ne determinano la loro dispersione nei vari comparti ambientali. La relazione tra gli organismi acquatici, quali i pesci ed il benthos, con l'inquinamento dell'acqua e l'associazione tra gli organismi terrestri come gli animali di allevamento e l'inquinamento del suolo, devono essere tenuti in seria considerazione, in quanto rappresentano la fonte di contatto più importante degli FRs per i consumatori umani (figura 10.6).

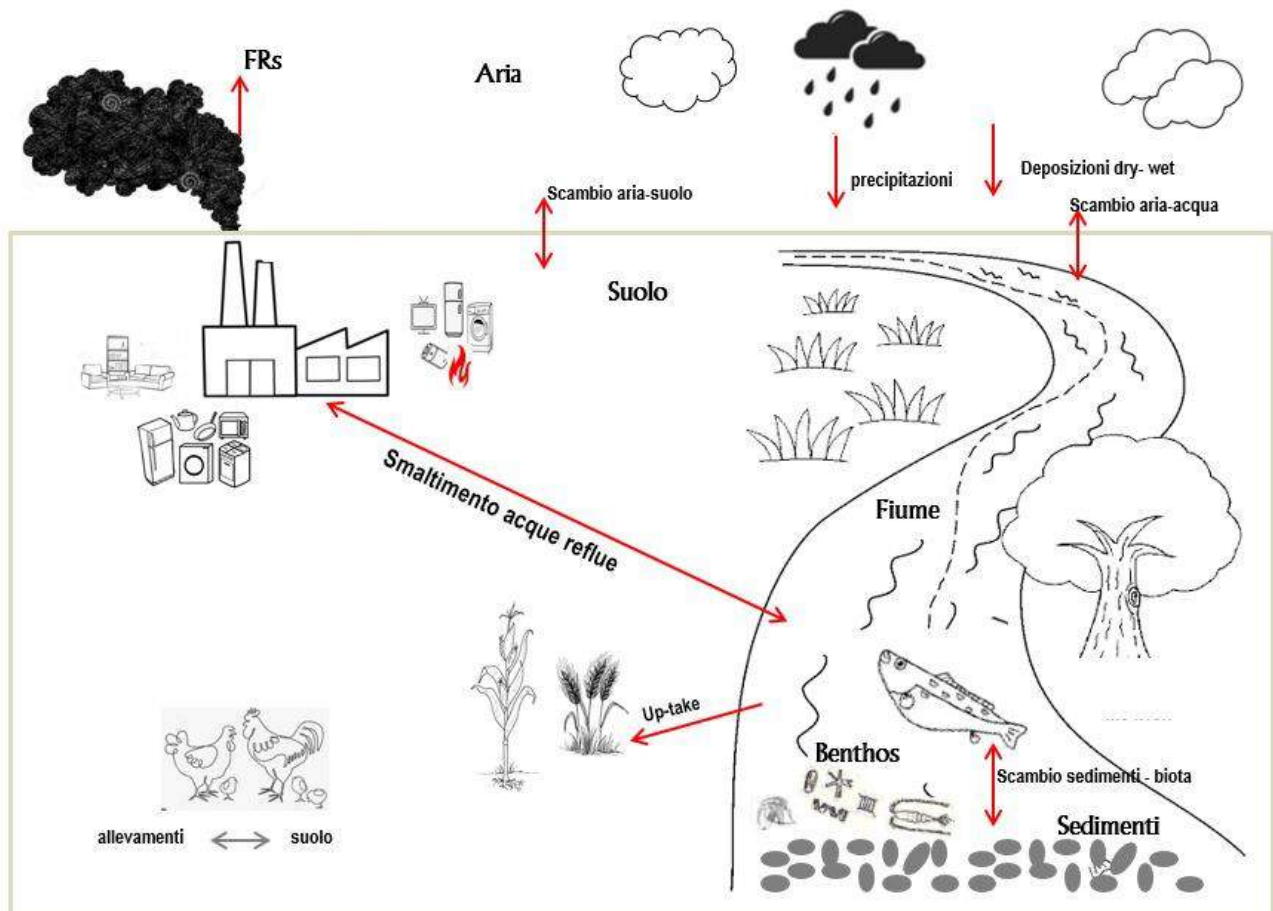


Figura 10.6: Schema proposto delle principali sorgenti e vie di trasporto dei ritardanti di fiamma (FRs) nell'ambiente.

Alla luce di questi risultati e di quelli ottenuti negli studi di *upatke* del mais, si ritiene che siano necessari ulteriori studi per approfondire il trasferimento di questi ritardanti di fiamma alla catena alimentare, considerando anche altre specie di prodotti vegetali e di pesce.

10.4 Bibliografia

ANPA /2° Edizione, giugno 2003_ Manuale: I.F.F. INDICE DI FUNZIONALITÀ FLUVIALE

ARPA Veneto. Qualità delle acque superficiali correnti a supporto degli usi irrigui. Biennio 2015-2016. Maggio 2017

Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2012. Analytical method for the determination of halogenated norbornene flame retardants in environmental and biota matrices by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1248, 154–160.

Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2014b. Gas chromatography/tandem mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 19 brominated compounds in environmental and biological samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 7667–7676.

Ben Ameer, W., Ben Hassine, S., Eljarrat, E., El Megdiche, Y., Trabelsi, S., Hammami, B., Barceló, D., Driss, M.R., 2011. Polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated analogs in mullet (*Mugil cephalus*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Mar. Environ. Res.* 72, 258–264.

Braioni M.G., Dall’O’ M. – Rapporto tra inquinamento e tutela della biodiversità – Convegno: Lo stato delle acque in provincia di Verona 1/02/2014. *Il Carpino terra viva, Legambiente.*

Buffagni A., Moruzzi E., Belfiore C., Bordin F., Cambiaghi M., Erba S., Galbiati L. & R. Pagnotta. Macroinvertebrati acquatici e Direttiva 2000/60/EC (WFD) - Parte d. Metodo di campionamento per i fiumi non guadabili. CNR-IRSA, Notiziario dei metodi analitici n° 1/2007.

GHETTI P.F., 1997 - Indice Biotico Esteso (I.B.E.). I macroinvertebrati nel controllo della qualità degli ambienti di acque correnti. Manuale di applicazione. Prov. Autonoma di Trento, APPA.

Giulivo, M., Capri, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2016. Analysis of organophosphorus flame retardants in environmental and biotic matrices using on-line turbulent flow chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1474, 71–78.

Giulivo M, Capri E, Kalogianni E, Milacic R, Majone B, Ferrari F, Eljarrat E, Barceló D. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins. *Sci Total Environ.* 2017 May 15;586:782-791. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.056.

Malarvannan, G., Belpaire, C., Geeraerts, C., Eulaers, I., Neels, H., Covaci, A., 2015. Organophosphorus flame retardants in the European eel in Flanders, Belgium: occurrence, fate and human health risk. *Environ. Res.* 140, 604–610.

Muresan, B., Lorgeoux, C., Gasperi, J., Moilleron, R., 2010. Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France). *Water Sci. Technol.* 62, 822–828.

Santín, G., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Emerging and historical halogenated flame retardants in fish samples from Iberian rivers. *J. Hazard. Mater.* 263 (Pt 1), 116–121.

Su, G., Saunders, D., Yu, Y., Yu, H., Zhang, X., Liu, H., Giesy, J.P., 2014. Occurrence of additive brominated flame retardants in aquatic organisms from Tai Lake and Yangtze River in eastern China, 2009–2012. *Chemosphere* 114, 340–346.

Sun, R., Luo, X., Tang, B., Li, Z., Wang, T., Tao, L., Mai, B., 2016. Persistent halogenated compounds in fish from rivers in the Pearl River Delta, South China: geographical pattern and implications for anthropogenic effects on the environment. *Environ. Res.* 146, 371–378.

Sun, Y.X., Zhang, Z.W., Xu, X.R., Hu, Y.X., Luo, X.J., Cai, M.G., Mai, B.X., 2015. Bioaccumulation and biomagnification of halogenated organic pollutants in mangrove biota from the Pearl River estuary, South China. *Mar. Pollut. Bull.* 99, 150–156.

Van Ael, E., Covaci, A., Das, K., Lepoint, G., Blust, R., Bervoets, L., 2013. Factors influencing the bioaccumulation of persistent organic pollutants in food webs of the Scheldt estuary. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11221–11231.

Van Leeuwen, S.P.J., de Boer, J., 2008. Brominated flame retardants in fish and shellfish levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD. *Mol. Nutr. Food Res.* 52, 194–203.

Viganò, L., Mascolo, G., Roscioli, C., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22, 14050–14066.

11. Saggi ecotossicologici e genotossici

11.1 Saggi ecotossicologici a lungo termine

Gli scarichi degli impianti industriali e degli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) (Eljarrat et al., 2007; Meyer e Bester, 2004; Ricklund et al., 2009), i rilasci da materiali (Birgul et al., 2012; Brommer et al., 2012), la deposizione atmosferica (Melymuk et al., 2011; Regnery e Püttmann, 2010a) e il runoff (Regnery e Püttmann, 2010b) sono indicati come le fonti principali di rilascio dei ritardanti di fiamma, dei prodotti per la cura personale e degli idrocarburi nell'ambiente. Di conseguenza, diverse tipologie di ritardanti di fiamma, prodotti per la cura personale e idrocarburi policiclici aromatici potrebbero coesistere nell'ambiente acquatico e la loro concentrazione relativa nell'acqua o nei sedimenti dipendere dalla loro produzione/uso/scarico, nonché dalle loro proprietà di persistenza e ripartizione.

Come è stato dimostrato nei capitoli precedenti, queste sostanze sono state rilevate nei sedimenti, nei terreni golenali e nelle acque del fiume Adige.

Possono essere utilizzati vari strumenti per valutare il rischio ecologico e correlarlo con le concentrazioni ambientali di queste sostanze (EC, 2003). È noto che gli organismi nell'ambiente naturale sono sempre esposti a vari contaminanti con diverse modalità di azione, ciascuno dei quali contribuisce a un effetto negativo complessivo finale. In certe situazioni può risultare difficile e poco pratico valutare in modo completo tutte le potenziali sostanze chimiche tossiche presenti nei siti contaminati. Di conseguenza, l'integrazione dell'analisi chimica con i marcatori di risposta biologica è fortemente raccomandata per valutare lo stato di salute generale degli ecosistemi acquatici (Brack et al., 2016; Wadhia e Thompson, 2007).

La tossicità delle sostanze chimiche, anche se presenti a basse concentrazioni, può produrre comunque effetti significativi quando si trovano in miscela (Backhaus et al., 2011; Barata et al., 2007; Payne et al., 2001; Silva et al., 2002). Per valutare il rischio e definire dei criteri di qualità dell'acqua si devono studiare gli effetti combinati.

L'obiettivo di questa parte dello studio è quello di aumentare la conoscenza degli effetti tossici di miscele di sostanze prioritarie ed emergenti presenti nell'ambiente fluviale. Per questo scopo, sono stati monitorati i sedimenti e l'acqua del tratto pianiziale del fiume Adige, il quale è sottoposto a diverse pressioni antropogeniche (agricola, industriale, urbana).

I vantaggi dell'uso combinato dell'analisi chimica e delle risposte delle specie sentinella all'esposizione di contaminanti ambientali negli ecosistemi acquatici sono stati dimostrati in alcuni studi (Matozzo et al., 2012). Allo scopo, un organismo molto utilizzato negli studi ecotossicologici è il crostaceo cladocero platonico *Daphnia magna*.

La *D. magna* è uno zooplancton d'acqua dolce molto diffuso. Per il suo breve ciclo di vita, la facilità di manutenzione in laboratorio e l'elevata sensibilità a vari inquinanti, la *Daphnia magna* è

ampiamente utilizzata come specie modello nelle valutazioni del rischio degli inquinanti acquatici (EPA US, 2002). Proprio per questo suo ruolo importante negli ecosistemi acquatici, è stato scelto nella presente indagine come organismo di prova per valutare gli effetti tossici combinati dei vari contaminanti presenti nel tratto planziatile del fiume.

Le risposte degli organismi a livello trascrizionale forniscono spesso i segnali di allarme più precoci, in particolare l'espressione del gene coinvolto nel sistema di detossificazione quando esposto agli inquinanti ambientali.

L'HR96 nella *Daphnia magna* è un recettore nucleare promiscuo attivato da numerose sostanze endogene ed esogene (Karimullina et al., 2012), simile al recettore X del pregnano (PXR) nei mammiferi, responsabile della regolazione di molti geni coinvolti nei processi di detossificazione.

Negli invertebrati il Cyp 360 è il parente più stretto della famiglia CYP3 nei mammiferi, ed è coinvolto nel metabolismo di sostanze xenobiotiche ed endobiotiche (Baldwin et al., 2009).

La vitellogenina (Vtg) è una proteina presente nelle uova di invertebrati e vertebrati ovipari, all'interno delle quali viene immagazzinata per poi essere utilizzata durante lo sviluppo embrionale. Recentemente, sono state condotte indagini anche negli invertebrati, e più in particolare nei molluschi bivalvi, dal momento che questi animali sono sessili, filtratori e pertanto candidati ideali per essere utilizzati come specie sentinella per rilevare uno stato di inquinamento ambientale (Matozzo et al., 2008).

Per determinare eventuali effetti tossici dei sedimenti, è stata valutata l'espressione genica associata alla detossificazione, crescita e riproduzione della *D. magna* esposta all'elutriato dei sedimenti.

Si intende quindi:

- (1) indagare la tossicità dei sedimenti sulla crescita e sulla riproduzione degli organismi testati e
- (2) analizzare la risposta dei geni correlati alla detossificazione e alla riproduzione come il recettore nucleare promiscuo (DHR96), il sistema di trasformazione degli xenobiotici (CYP360A8), il sistema di difesa antiossidante (GST), la pompa molecolare (P-gp) e la sintesi dell'ormone della muta (CYP314) in *D. magna*.

11.1.1 Materiali e metodi

Preparazione del campione

Sono stati preparati gli elutriati dei campioni di sedimenti identificati con le sigle S1, S4 e S6, secondo la procedura prevista dalla norma ASTM, 1998 – “*Standard guide for conducting sediment toxicity test with freshwater invertebrates*”, che prevede la diluizione 1:4 peso secco/volume del sedimento con acqua ultrapura tipo UHQ. La miscela è stata agitata per 30 minuti e lasciata

sedimentare al buio, garantendo un tempo di contatto tra matrice solida e acqua di 24 ore. L'elutriato è stato prelevato, filtrato a 0.45 µm e sottoposto a prove di tossicità.

Bioassay test

Sono state utilizzate femmine partenogenetiche di *Daphnia magna*, provenienti da forme durature (efippi) della ECOTOX, coltivate in acqua dolce artificiale nelle condizioni descritte nelle linee guida dell'Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico per la sperimentazione di sostanze chimiche (OECD, 2008). L'acqua artificiale (*medium*) è stata preparata in accordo alla norma ISO 10706:2000. In breve, 58.5 mg di CaCl₂*2H₂O, 24.7 mg di MgSO₄ 2H₂O, 13.0 mg di NaHCO₃ e 1.2 mg of KCl sono stati aggiunti ad 1 L di acqua deionizzata. Tale soluzione è stata aerata per 24 h, così da permettere la dissoluzione dei Sali e la stabilizzazione del mezzo. Le caratteristiche del *medium* sono: il pH 7.7±0.1, la durezza [Ca²⁺] + [Mg²⁺] = 0.5 mM e la concentrazione di carbonio organico disciolto <0.2 mg L⁻¹.

Le *daphnie* gravide sane sono state raccolte e trasferite in un mezzo preparato di fresco per produrre neonati (<24 h) per i test di esposizione, seguendo le linee guida OECD (OECD, 2004).

Per il test cronico a 21 giorni sono state utilizzate 3 soluzioni diluite di elutriato (0%, 25% e 50%) e un controllo (acqua di filtrazione utilizzata per lavare la sabbia di quarzo). Ogni neonato, posto in beakers da 50 mL con 20 mL del *medium* è stato esposto a differenti proporzioni di elutriato. Sono state eseguite 10 repliche per ciascuna diluizione. Durante il periodo di trattamento, le larve di *D. magna* sono state nutrite quotidianamente con microalghe, avendo cura di rinnovare sempre le soluzioni.

Giornalmente sono stati registrati i parametri fisiologici relativi alla sopravvivenza, la crescita e la riproduzione della *D. magna*, incluso il numero totale di mute per adulto, i giorni dalla prima produzione di uova, il numero di uova nella prima covata ed il numero totale di uova per femmina.

I neonati prodotti sono stati rimossi subito dal *medium*.

Alla fine del periodo del test, è stata misurata la lunghezza del corpo di ogni *daphnia*. Il tasso intrinseco di aumento naturale (*r*) è stato calcolato con l'equazione di Eulero-Lotka (Van Leeuwen et al., 2007).

Misura dell'espressione genica

Sei neonati (età <24 h) sono stati esposti alle varie diluizioni previste per il test cronico. Per ciascun trattamento sono state eseguite tre repliche. I neonati, dopo 48 h, sono stati raccolti per l'analisi dei geni, prima risciacquandoli con acqua distillata e poi ponendoli in tubi da centrifuga da 2 mL *RNase-free*, per l'estrazione con reagente Triazolo (Invitrogen, USA). È stata eseguita una trascrizione inversa utilizzando il Kit PrimeScript™ RT (Takara, Japan).

Quantitative real-time PCR

I *patterns* di espressione genica della *D. magna* sono stati determinati mediante RT-PCR, utilizzando dei primer specifici per sette geni target descritti da altri autori (Liu et al., 2017). Come controllo interno è stato utilizzato il gene della β -actina (Houde, 2013). L'efficienza di amplificazione dei primer variava tra il 95% e il 105%. I livelli di espressione di DHR96, CYP360A8, GST, P-gp, CYP314, EcR e Vtg sono stati quantificati mediante qPCR con Bio-Rad CFX96 Manager.

11.1.2 Risultati

Effetti tossici dell'elutriato sulla crescita e riproduzione di *Daphnia magna*

I dati della crescita e della riproduzione della *D. magna* esposta all'elutriato dei sedimenti prelevati nel fiume Adige nelle stazioni S1, S4 e S6, sono riportati in tabella 11.1.

Rispetto al controllo, non sono state osservate differenze degli elutriati, tranne che per l'elutriato 4 non diluito per tutti i parametri valutati, ad eccezione della lunghezza del corpo delle *Daphnie*.

Per il numero di uova della prima produzione e per il numero totale di uova prodotte per femmina, si è osservata una differenza significativa anche per l'elutriato diluito al 20%.

Effetto dell'elutriato sull'espressione dei geni di DHR96, CYP360a, GST e P-gp

L'espressione dei geni di DHR96 è inibita per esposizione all'elutriato non diluito del sedimento S4 (65% rispetto al controllo), mentre per GST e CYP360a l'espressione è inibita per esposizione sia all'elutriato non diluito sia a quello con diluizione al 20% del sedimento S4. Per P-gp non vi è nessuna inibizione significativa rispetto al controllo (figura 11.2).

Effetto dell'elutriato sulla espressione dei geni di EcR, CYP314 e Vtg

L'espressione dei geni di Vtg è inibita per esposizione all'elutriato non diluito del sedimento S4 (55% rispetto al controllo), mentre per CYP314 l'espressione è inibita per esposizione all'elutriato non diluito e con diluizione al 20% del sedimento S4. Per EcR non vi è nessuna inibizione significativa rispetto al controllo (figura 11.3).

Tabella 11.1: Dati di riproduzione e crescita della *Daphnia magna* nei 21 giorni di esposizione a differenti diluizioni di elutriati.

Sedimento	diluizione (%)	frequenza di mute per adulto (n)		Giorni alla prima covata (d)		Giorni alla prima produzione di uova (d)		Numero di uova prima produzione (n)		Numero totale di uova prodotte per femmina (n)		Numero totale di covate per femmina (n)		Lunghezza del corpo (mm)	Tasso di crescita intrinseco		
C	0	7.6	± 0.41	5.2	± 0.51	7.4	± 0.70	20.9	± 6.02	37.8	± 3.02	3.5	± 1.01	3.65	± 0.05	0.183	± 0.04
S1-1	50	7.7	± 0.37	5.3	± 0.59	7.5	± 0.72	21.1	± 5.78	35.4	± 3.31	3.2	± 0.98	3.62	± 0.04	0.181	± 0.03
S1-2	35	7.8	± 0.45	5.1	± 0.52	7.4	± 0.75	20.7	± 5.93	39.4	± 3.34	3.1	± 0.87	3.61	± 0.05	0.177	± 0.03
S1-3	20	7.7	± 0.51	5.1	± 0.55	7.2	± 0.68	20.5	± 5.54	39.7	± 3.15	3.4	± 1.12	3.65	± 0.06	0.175	± 0.02
S1-4	0	7.9	± 0.38	5.2	± 0.54	7.6	± 0.72	20.8	± 5.67	40.2	± 3.47	3.4	± 1.09	3.66	± 0.05	0.184	± 0.05
S4-1	50	7.7	± 0.43	5.4	± 0.56	7.5	± 0.71	20.1	± 5.94	37.8	± 4.01	3.3	± 1.04	3.61	± 0.06	0.179	± 0.02
S4-2	35	7.5	± 0.55	5.2	± 0.51	7.2	± 0.74	19.7	± 5.54	37.5	± 4.51	3.5	± 0.99	3.61	± 0.05	0.181	± 0.04
S4-3	20	8.3	± 0.60	6.3	± 0.56	8.1	± 0.84	<u>14.1</u>	± 4.48	<u>32.3</u>	± 4.85	3.1	± 0.88	3.63	± 0.04	0.182	± 0.03
S4-4	0	<u>9.3</u>	± 0.71	<u>8.9</u>	± 1.12	<u>10.8</u>	± 1.42	<u>9.8</u>	± 3.47	<u>27.1</u>	± 5.32	<u>2.0</u>	± 1.21	3.62	± 0.07	<u>0.132</u>	± 0.02
S6-1	50	7.7	± 0.47	5.4	± 0.44	7.3	± 0.71	20.1	± 5.87	36.4	± 3.21	3.2	± 1.11	3.64	± 0.08	0.179	± 0.04
S6-2	35	7.8	± 0.43	5.1	± 0.54	7.4	± 0.70	20.5	± 5.76	35.3	± 3.45	3.2	± 0.87	3.63	± 0.06	0.184	± 0.02
S6-3	20	8.1	± 0.44	5.3	± 0.42	7.6	± 0.75	20.5	± 5.92	38.7	± 3.35	3.4	± 0.91	3.64	± 0.07	0.181	± 0.03
S6-4	0	8.6	± 0.55	5.6	± 0.78	8.4	± 0.79	19.9	± 5.32	33.8	± 4.23	2.9	± 1.09	3.65	± 0.06	0.177	± 0.03

Note: i valori rappresentano le medie ± SD (n=8). Per la comparazione statistica con il controllo è stato utilizzato il test di Tukey ($p \leq 0.05$). I dati sottolineati indicano una significativa differenza con il controllo.

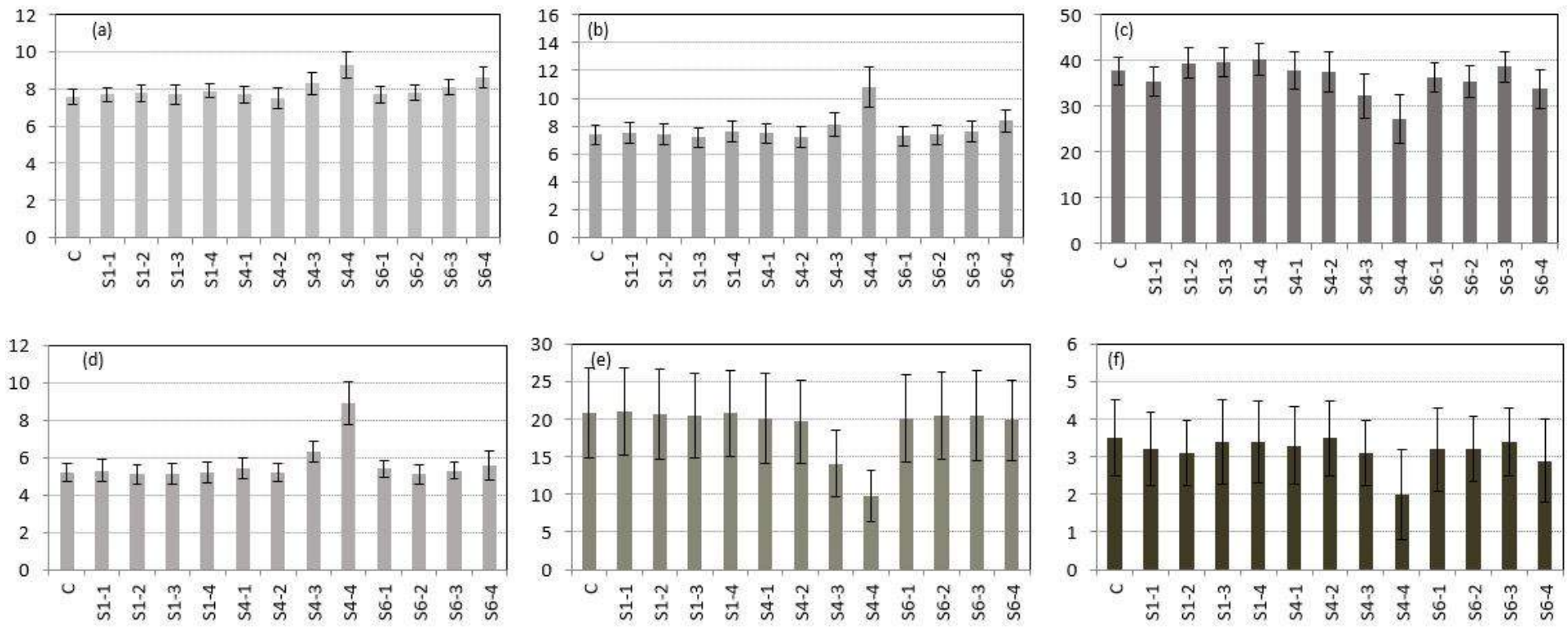


Figura 11.1: Rappresentazione grafica dei dati di riproduzione crescita della *Daphnia magna* nei 21 giorni di esposizione a differenti diluizioni di elutriati. Medie \pm SD (n=8). (a) frequenza di mute per adulto -n; (b) Giorni alla prima produzione di uova -d; (c) Numero totale di uova prodotte per femmina -n; (d) Giorni alla prima covata -d; (e) Primo numero di produzione di uova -n; (f) Numero totale di covate per femmina -n.

Tabella 11.2: Dati di *Relative expression* dei geni DHR96, CYP360A8, GST e P-gp della *Daphnia magna* nei gruppi trattati a differente diluizione degli elutriati (0%, 20%, 35% e 50%) e nel controllo dopo esposizione a 48 h. I dati rappresentano la media e la SEM di due esperimenti indipendenti, ciascuno con repliche indipendenti di PCR. La sottolineatura indica differenze significative tra il controllo ed il gruppo trattato ($p < 0.05$).

Sedimento	diluizione (%)	DHR96		CYP360A8			GST			P-gp		
C	0	0.99	± 0.05	1.00	± 0.05	0.99	± 0.06	1.02	± 0.05			
S1-1	50	0.94	± 0.09	1.02	± 0.04	0.97	± 0.07	0.98	± 0.08			
S1-2	35	0.91	± 0.08	1.03	± 0.06	0.94	± 0.05	0.95	± 0.04			
S1-3	20	0.93	± 0.07	0.99	± 0.04	1.01	± 0.06	1.01	± 0.07			
S1-4	0	0.92	± 0.06	0.96	± 0.07	0.96	± 0.08	0.99	± 0.06			
S4-1	50	0.88	± 0.10	1.05	± 0.07	0.97	± 0.07	0.97	± 0.05			
S4-2	35	0.92	± 0.07	0.98	± 0.05	0.94	± 0.09	0.95	± 0.07			
S4-3	20	0.85	± 0.11	<u>0.79</u>	± 0.06	<u>0.79</u>	± 0.08	0.98	± 0.08			
S4-4	0	<u>0.64</u>	± 0.08	<u>0.67</u>	± 0.08	<u>0.61</u>	± 0.11	1.01	± 0.05			
S6-1	50	0.88	± 0.12	0.97	± 0.06	0.97	± 0.06	1.03	± 0.04			
S6-2	35	0.91	± 0.09	1.02	± 0.04	0.95	± 0.08	1.05	± 0.08			
S6-3	20	0.93	± 0.06	1.01	± 0.05	0.98	± 0.07	0.98	± 0.07			
S6-4	0	0.94	± 0.05	0.94	± 0.07	1.01	± 0.09	0.94	± 0.09			

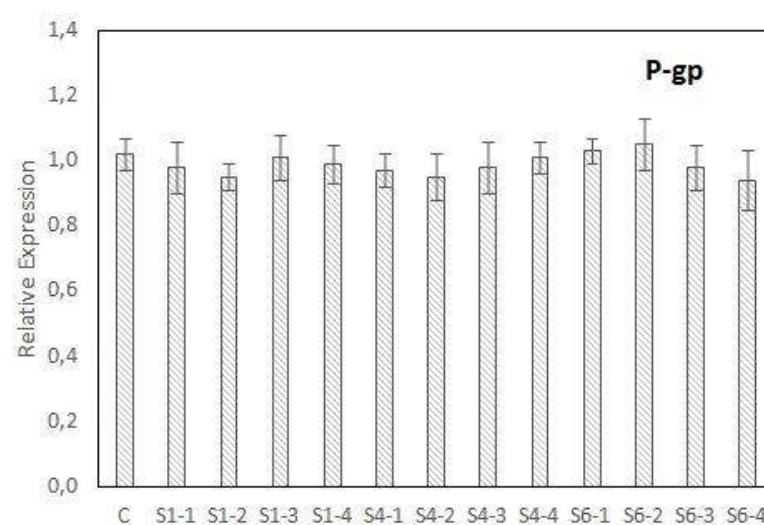
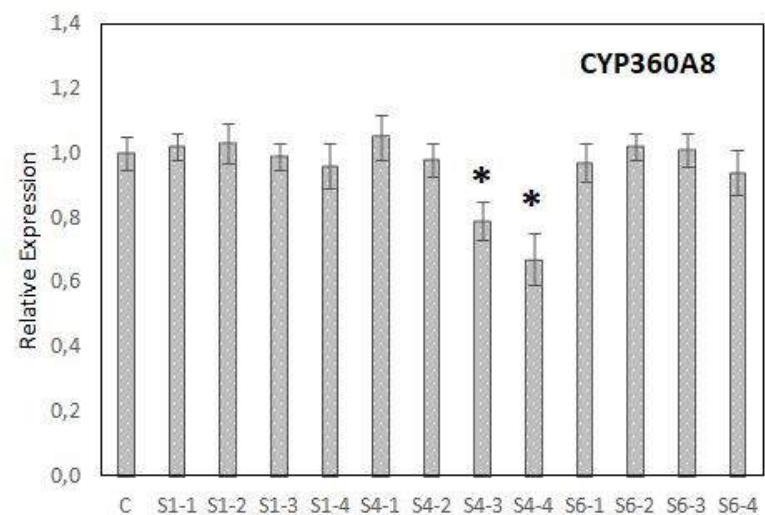
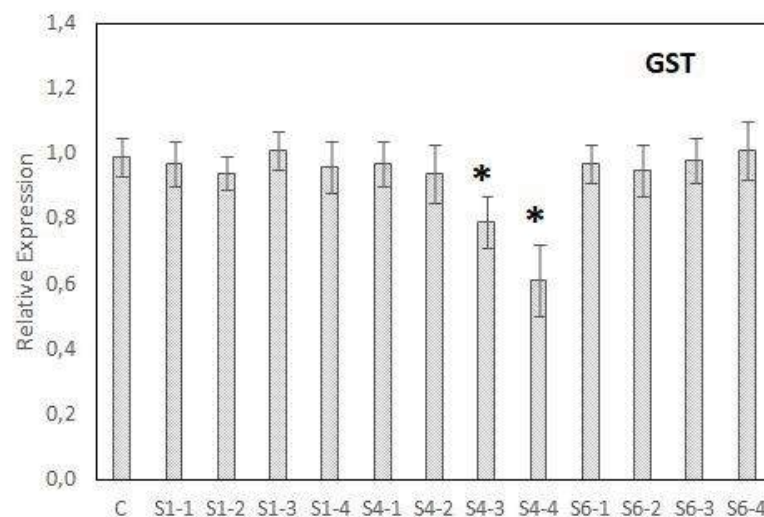
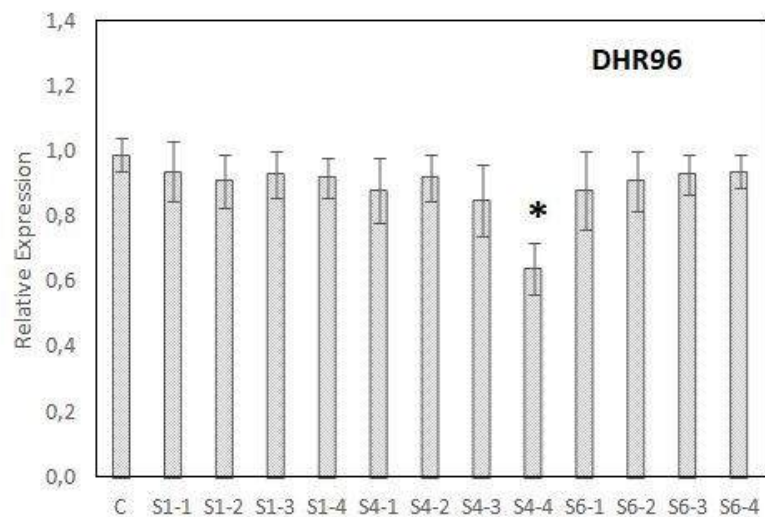


Figura 11.2: *Relative expression* dei geni DHR96, CYP360A8, GST e P-gp della *Daphnia magna* nei gruppi trattati a differente diluizione degli elutriati (0%, 20%, 35% e 50%) e nel controllo dopo esposizione a 48 h. I dati rappresentano la media e la SEM di due esperimenti indipendenti, ciascuno con repliche indipendenti di PCR. L'asterisco indica differenze significative tra il controllo ed il gruppo trattato ($p < 0.05$).

Tabella 11.3: Dati di *Relative expression* dei geni EcRb, CYP314 e Vtg della *Daphnia magna* nei gruppi trattati a differente diluizione degli elutriati (0%, 20%, 35% e 50%) e nel controllo dopo esposizione a 48 h. I dati rappresentano la media e la SEM di due esperimenti indipendenti, ciascuno con repliche indipendenti di PCR. La sottolineatura indica differenze significative tra il controllo ed il gruppo trattato ($p < 0.05$).

Sedimento	diluizione (%)	EcRb			Vtg			CYP314		
C	0	1,01	±	0,05	0,99	±	0,05	1,02	±	0,06
S1-1	50	1,02	±	0,09	1,03	±	0,04	1,01	±	0,07
S1-2	35	1,02	±	0,08	1,02	±	0,06	0,95	±	0,05
S1-3	20	0,98	±	0,07	0,98	±	0,04	1,02	±	0,06
S1-4	0	0,97	±	0,06	0,96	±	0,07	0,94	±	0,08
S4-1	50	0,99	±	0,10	1,04	±	0,07	0,97	±	0,07
S4-2	35	1,01	±	0,07	0,98	±	0,05	0,95	±	0,09
S4-3	20	0,94	±	0,11	0,95	±	0,06	<u>0,68</u>	±	0,08
S4-4	0	0,99	±	0,08	<u>0,80</u>	±	0,07	<u>0,55</u>	±	0,09
S6-1	50	0,95	±	0,12	0,95	±	0,06	1,02	±	0,06
S6-2	35	1,05	±	0,09	1,03	±	0,04	0,99	±	0,08
S6-3	20	1,03	±	0,06	1,02	±	0,05	0,98	±	0,07
S6-4	0	0,94	±	0,08	0,96	±	0,07	1,02	±	0,09

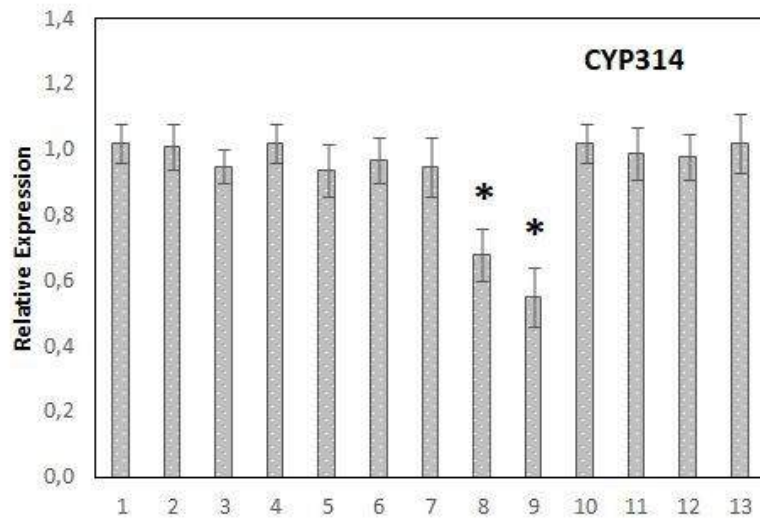
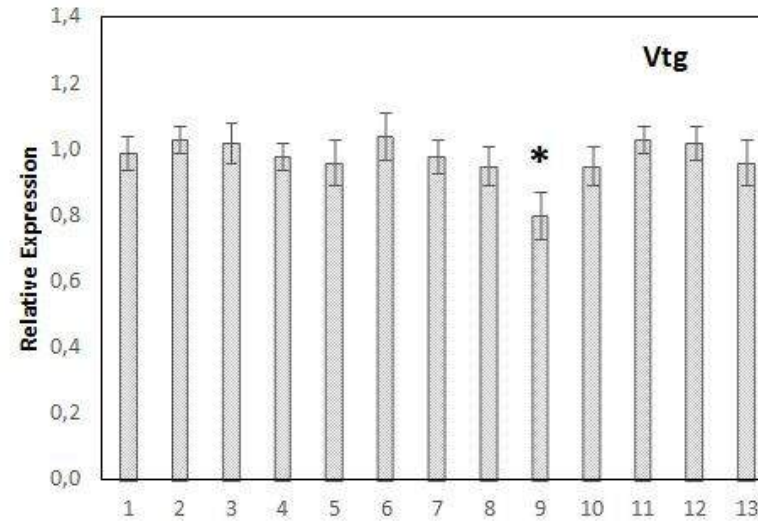
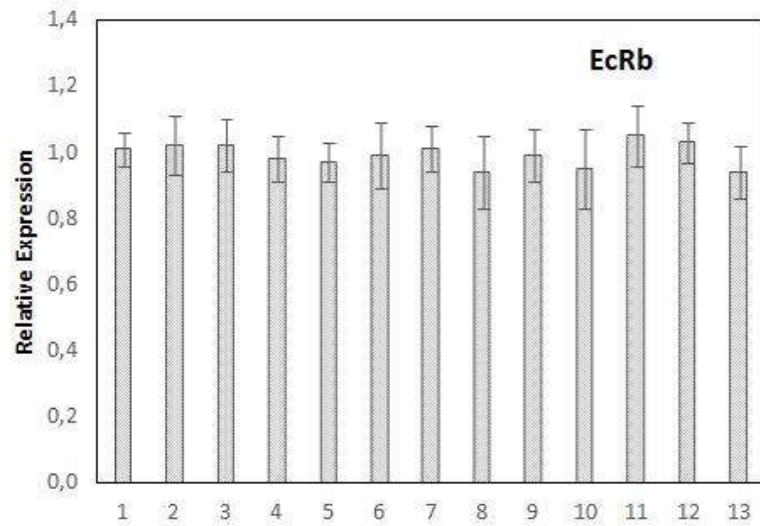


Figura 11.3: *Relative expression* dei geni EcRb, CYP314 e Vtg della *Daphnia magna* nei gruppi trattati a differente diluizione (0%, 20%, 35% e 50%) degli elutriati e nel controllo dopo esposizione a 48 h. I dati rappresentano la media e la SEM di due esperimenti indipendenti, ciascuno con repliche indipendenti di PCR. L'asterisco indica differenze significative tra il controllo ed il gruppo trattato ($p < 0.05$).

Tabella 11.4: elenco dei geni *target* per la RT-PCR

Geni	Descrizione
CYP360a	Famiglia Citocromo P450 3
CYP314	Famiglia Citocromo P450 314
GST	<i>Glutathione transferase gene</i>
P-gp	Glicoproteina-P
HR96	Ormone recettore 96
EcR	Recettore Ecdysone
Vtg	Vitellogenina

11.2 Saggi ecotossicologici a breve termine

Una metodologia pratica per definire la qualità delle acque superficiali è quella che è stata validata su un certo numero di campioni di acqua del fiume Po (Galassi *et al.*, 1992; Galassi *et al.*, 2004) e su acque del bacino del lago di Como (Bettinetti *et al.*, 2014), utilizzando come organismo crostaceo *Daphnia magna* (Guzzella *et al.*, 2014).

Molti contaminanti possono essere estratti da campioni di acqua mediante tecnica di estrazione in fase solida SPE (*solid-phase extraction*) utilizzando cartucce LiChrolut (Dagnault *et al.*, 1998); sfruttando questa possibilità, il test proposto permette di caratterizzare grandi volumi di acqua in tempi brevi allo scopo di valutare effetti sinergici di queste sostanze sull'organismo *Daphnia magna*.

11.2.1 Materiali e metodi

Per lo studio ecotossicologico, sono stati prelevati 12 campioni di acqua, 3 per ognuno dei punti C1, C3, C5 e C7, a distanza di due settimane l'uno dall'altro, a partire dal 15 giugno 2020, ciascuno di 16 litri, mediante idoneo dispositivo e trasferiti in bottiglie di vetro scuro da 2,5 L, stoccate a 4 °C fino all'analisi.

In laboratorio, i campioni d'acqua sono stati fatti eluire attraverso una cartuccia LiChrolut EN (500 mg, Merck, Darmstadt, Germany), con l'ausilio di una pompa da vuoto a 8 mL/min. Le cartucce sono state preventivamente condizionate con 10 mL di metanolo, 10 mL acetone e 100 mL di acqua *Milli-Q* (4 L per ogni 500 mg di cartuccia; 4 cartucce per ogni campione). Una volta asciutte, sono state eluite con 10 mL di acetone. Il solvente è stato ridotto ad un volume finale di 20 µL ed aggiunto al *medium* acquoso descritto in precedenza, a costituire la "stock solution". Tale soluzione viene diluita poi per ottenere differenti fattori di concentrazione (CF) tra 2,5x e 80x. Il CF rappresenta il rapporto tra la concentrazione dell'estratto dei microinquinanti organici presenti

nei campioni ricostruiti usati nei test ecotossicologici e la loro concentrazione nei campioni di acqua originari, assumendo un recupero quantitativo.

Il test acuto con *Daphnia magna* è stato eseguito in accordo alla linea guida OECD 202. I neonati, derivanti da partenogenesi (età < 24h), sono stati esposti alle soluzioni a differenti CF in 4 repliche (25 mL). Per ciascuna replica sono stati utilizzati 5 individui ed è stata valutata l'immobilizzazione dopo 48 h (*endpoint*). Sono stati eseguiti dei test di controllo, uno con la sola acqua del *medium* e uno con il *medium* e acetone (0,25 mL L⁻¹).

Infine, è stato eseguito un test in bianco, facendo eluire 5 mL di acetone attraverso la cartuccia e concentrando l'estratto a 20 µL. Per i controlli, non sono stati osservati effetti tossici.

11.2.2 Analisi dei dati

La concentrazione di effetto (EC) per il test a 48 h con *Daphnia magna* (48 h EC₅₀) è stata stimata mediante analisi dei *probit* utilizzando il software messo a disposizione dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente americana (EPA); come dati di input, sono stati utilizzati i fattori di concentrazione. Per valutare la significatività delle varianze tra ciascun *endpoint* ed il controllo è stata applicata l'analisi ANOVA ad una via (livello $\alpha = 0,05$), seguita dal test *post hoc* di Dunnett, utilizzando il pacchetto STATISTICA 8 (StatSoft) (Sokal et al., 1981).

11.2.3 Risultati e discussione

Poiché in nessuno dei campioni d'acqua l'esposizione ha influito sulla mobilità di *D. magna*, si possono escludere effetti acuti diretti (Fent et al., 2006).

Il criterio di validità del test acuto della *Daphnia magna* è stato rispettato, poiché la concentrazione di ossigeno disciolto alla fine del test è risultata superiore a 2 mg L⁻¹ e nessun daphnide è risultato immobilizzato nel controllo.

I risultati del test acuto della *Daphnia magna* (figura 11.4) indicano risposte simili in tutti e 4 i campioni di acqua di fiume.

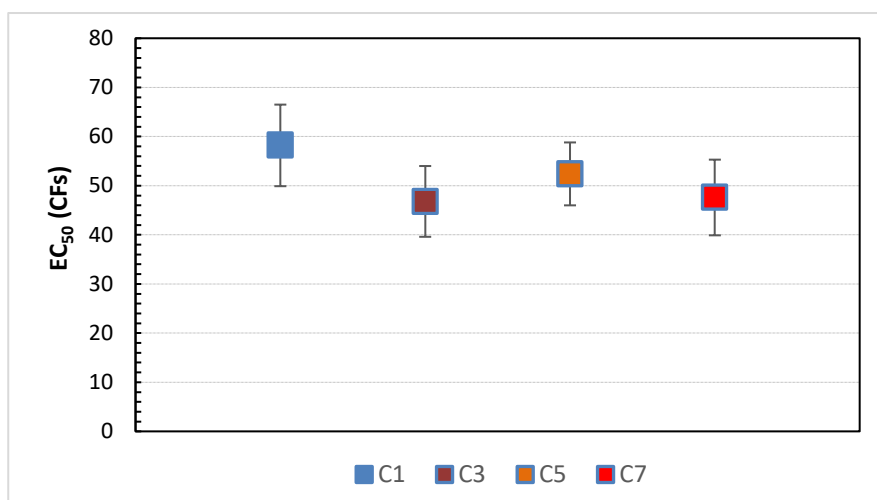


Fig. 11.4: Valori di EC₅₀ (95% limiti di confidenza) per il test acuto con *Daphnia magna*. CF si riferisce ai fattori di concentrazione.

11.3 Saggi di genotossicità

La genotossicità è l'azione di un agente genotossico (Chatterjee, 2017), cioè un agente o un processo che modifica la struttura, il contenuto o il significato di informazioni, ovvero la biochimica del DNA. La generazione di queste alterazioni può non avere alcun impatto sulla vita della cellula in cui avvengono grazie ai meccanismi di riparazione del DNA (Ciccia 2010; Ball et al. 2017). Tuttavia, se non riparati, possono portare a cambiamenti permanenti, trasmissibili al materiale genetico delle cellule determinando delle mutazioni. La genotossicità è strettamente associata ad eventi cancerogeni tanto da esserne considerata un precursore. Il cancro è una malattia alimentata dall'instabilità genomica e infatti la maggioranza dei tumori maligni è caratterizzata da alterazioni numeriche o strutturali dei cromosomi, mutazioni puntiformi, o da instabilità dei micro satelliti. Molti composti chimici sono responsabili direttamente o indirettamente di effetti genotossici e mutageni nelle cellule e la loro classificazione come sostanze mutagene o cancerogene avviene secondo i criteri indicati nel regolamento 1272/2008 (CLP). In particolare, per le sostanze mutagene e cancerogene vengono effettuati dei test specifici. Le tipologie e i protocolli dei test sono specificati nei regolamenti 440/2008 e 735/2017 che sono diretta attuazione del Reg. 1907/2006 (REACH). L'indicazione contenuta nel regolamento REACH è anche quella di ridurre al minimo le prove su animali e di sviluppare metodi alternativi che non ne facciano uso. Gli approcci alternativi possono anche tenere in considerazione proprietà chimiche, previsioni e modelli (Q)SAR e prove in vitro su cellule o tessuti con tecnologie attuali o nuove, incluse la genomica e la proteomica. In generale, l'indicazione è di promuovere lo sviluppo dei test in vitro e di limitare al minimo i test in vivo. In questo lavoro si è inteso testare la validità di un metodo di analisi dei micronuclei in un sistema vegetale in vivo, come test di screening nei confronti di sostanze contenute in matrici ambientali.

La genotossicità si manifesta a diversi livelli e può essere distinta in genotossicità diretta, che agisce direttamente sulla molecola del DNA con effetti sulla struttura e sui processi di replicazione e trascrizione, e indiretta, che non agisce direttamente sul DNA, ma con le proteine nucleari, il fuso mitotico, le fasi del ciclo cellulare e con altri metaboliti della cellula inducendo effetti sulle normali funzioni del metabolismo o attivando molecole DNA reattive (Magdolenova et al. 2017).

La valutazione del risultato derivante dall'interazione tra organismi e agenti xenobiotici ha l'obiettivo di identificare molecole o miscele capaci di esercitare effetti nocivi che in particolare possono avere effetti tossici o mutageni. Gli effetti tossici sono generalmente associati all'esposizione a concentrazioni elevate di sostanze che, a livello di cellule proliferanti, possono inibire la progressione del ciclo cellulare e la mitosi o provocare la mortalità cellulare e dell'organismo. Concentrazioni relativamente basse di xenobiotici possono invece avere effetti mutageni che non causano cambiamenti immediatamente visibili, ma effetti tardivi come ad esempio la trasformazione neoplastica, l'aumento del rischio di sviluppo di cancro, la riduzione del tempo di vita e danni al DNA delle cellule germinali e mutazioni (Rapporto Istisan 13/27). Il rilevamento del potenziale genotossico di una sostanza o di una miscela di sostanze rappresenta un importante strumento per la tutela della salute umana, soprattutto a causa della diretta correlazione tra mutazioni somatiche acquisite e lo sviluppo del cancro. È importante sottolineare che il potenziale genotossico di uno xenobiotico rivela la sua capacità di produrre alterazioni alla macromolecola del DNA ma non fornisce indicazioni sul risultato finale dei processi che seguono, responsabili della trasformazione del danno al DNA in mutazione. Le piante sono un eccellente modello per il monitoraggio della genotossicità e molti metodi sviluppati su modelli vegetali sono un utile sistema di pre screening negli studi di cancerogenesi (Hu et al., 2016).

Vicia faba è considerata un ottimo modello genetico per il monitoraggio della genotossicità poiché offre la rilevazione di danni al DNA o anomalie nella divisione cellulare. Il test dei micronuclei è un sistema veloce, e a basso costo per ricercare agenti mutageni in molti tipi di matrici e ha mostrato livelli di sensibilità comparabili con altri test di mutagenesi come Somatic Mutation And Recombination Test (SMART), Sister Chromatid Exchange. Sono stati ottenuti risultati simili anche con il test sui linfociti umani utilizzando sostanze come insetticidi, fungicidi, erbicidi, e acaricidi (Iqbal 2017).

Il test con *Vicia faba* per i micronuclei è stato molto utilizzato per studiare i danni al DNA da derivati del petrolio, tossine, nano particelle e scarichi industriali; offre anche la possibilità di valutare diversi parametri e di testare agenti che possono essere classificati come citotossici/genotossici/mutageni.

Classi di agenti chimici genotossici esogeni

Gli agenti chimici genotossici possono essere distinti in agenti ad azione diretta o indiretta e di provenienza endogena (cioè creati dal metabolismo cellulare) o esogena (provenienti

dall'esterno).

Tra gli agenti chimici genotossici esogeni si annoverano:

- agenti alchilanti: sono prodotti principalmente da componenti della dieta, fumo di tabacco, combustione di biomasse, lavorazione industriale e agenti chemioterapici. Sono molecole elettrofile che reagiscono con le porzioni nucleofile del DNA sostituendo gruppi alchilici;
- ammine aromatiche: sono prodotte principalmente dal fumo di sigaretta, da carburanti, carbone, coloranti industriali, pesticidi e cotture dei cibi ad alte temperature. Dopo l'attivazione da parte del citocromo P450 le ammine aromatiche sono convertite in agenti alchilanti che attaccano il DNA;
- idrocarburi policiclici aromatici (PAH): sono generalmente noti per essere cancerogeni. Si trovano principalmente nel fumo di tabacco, nello scarico delle automobili, nel cibo carbonizzato e nella combustione incompleta di materia organica e combustibili fossili. Nell'organismo vengono metabolizzati dal fegato per l'eliminazione in forma solubile ad opera del citocromo P450 che però crea intermedi di reazione che reagiscono direttamente con il DNA;
- tossine: costituiscono una classe di composti genotossici e cancerogeni, normalmente utilizzati da microrganismi o funghi per la loro difesa. L'uomo e gli animali sono esposti mediante cereali contaminati, semi oleosi, spezie, noci, latte e prodotti lattiero-caseari.

Molte di queste classi di sostanze sono comunemente presenti nell'ambiente e quindi particolarmente disponibili al contatto con uomo e animali. Pertanto, il potenziale genotossico di queste matrici deve essere valutato utilizzando test standardizzati (Moser and Rombke, 2009).

Test dei micronuclei in *Vicia faba*

I micronuclei sono piccoli corpi di cromatina extranucleare circondati da involucro nucleare; si formano nelle cellule che si dividono a partire da frammenti di cromosomi centrici o interi cromosomi che si perdono durante l'anafase e non vengono inclusi nei nuclei delle cellule figlie durante la telofase. Essi rappresentano mutazioni del genoma o cromosomiche e sono frequentemente usati come il risultato di un test di genotossicità. Il meccanismo che porta alla formazione dei micronuclei è stato chiarito da anni: gli agenti clastogeni provocano la formazione di frammenti di cromosomi e gli agenti aneugenici interferiscono con l'apparato mitotico e favoriscono una scorretta segregazione di interi cromatidi o cromosomi durante la mitosi. In entrambi i casi la cromatina non è correttamente distribuita nei nuclei delle cellule figlie e nel citoplasma rimane un micronucleo (Kirsch-Volders et al. 2011). Il test dei micronuclei è usato di routine per studiare l'attività clastogena o aneugenica delle sostanze chimiche e le guide OECD (Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico) lo indicano come appropriato strumento per i test di genotossicità. I micronuclei sono ampiamente impiegati nel biomonitoraggio umano come indicatori di instabilità genomica e sono note diverse associazioni tra la frequenza dei micronuclei nell'uomo e il rischio di cancro nella popolazione (Hintzsche et al. 2017). La presenza dei micronuclei è infatti segno di un disequilibrio genetico fissato nella cellula che può risolversi in vari modi: estrusione, reicorporazione, degradazione o persistenza (Hintzsche et al 2017). Tutti

questi fenomeni portano alla modifica del genoma cellulare, cioè ad una instabilità genomica che può risultare nello sviluppo del cancro (Kirsch-Volders 2011).

Il test dei micronuclei è usato da tempo per quantificare i danni cromosomici e attualmente è riconosciuto come uno dei test più affidabili e di successo per i carcinogeni genotossici (Rim et al. 2015), data anche la sua buona riproducibilità (Hayashi 2016).

11.3.1 Materiali e metodi

Le piante superiori sono riconosciute come un eccellente modello genetico per la ricerca in citogenetica o mutagenesi e sono usate frequentemente negli studi di monitoraggio ambientale. Il test in *Vicia faba* è stato usato per studiare i danni al DNA come ad esempio aberrazioni cromosomiche e nucleari indotte da composti metallici, pesticidi, miscele complesse, derivati del petrolio, tossine, nano particelle e scarichi industriali. I principali vantaggi nell'utilizzare la *Vicia faba* sono la disponibilità durante tutto l'anno, l'economicità e la facilità nella coltivazione. Non richiede condizioni di sterilità, il ritmo di divisione cellulare è veloce, i cromosomi sono facili da identificare e, rispetto ad altri test a breve termine, è più sensibile. Il test in *Vicia faba* offre la possibilità di valutare diversi parametri e di testare agenti che possono essere classificati come citotossici, genotossici e mutageni. Consente, inoltre, di comprendere il meccanismo d'azione dell'agente e se questo è clastogeno o aneugenico in natura (Iqbal M 2016).

Il procedimento qui utilizzato si basa sul protocollo previsto dall'Istituto Superiore di Sanità (Rapporto Istisan 13/27).

In breve, una volta fatti germinare i semi delle piantine, viene stimolata la crescita delle radici secondarie, le quali vengono esposte all'agente mutageno.

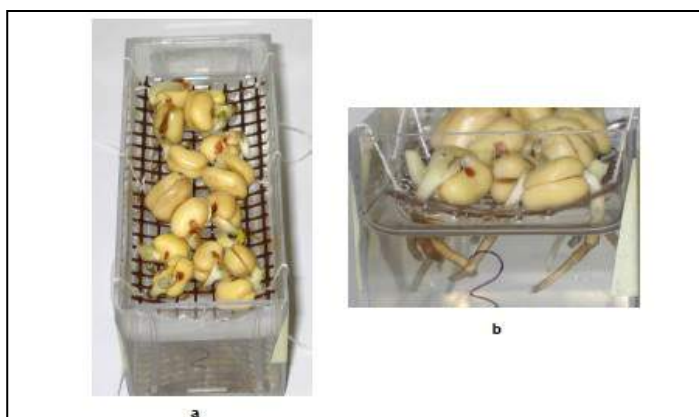


Figura 11.5: immagine della *Vicia faba* durante il test.

La modalità di esposizione è funzionale alle informazioni che si intendono ottenere:

- trattamento breve (circa 4 ore) a cui segue un periodo di recupero di 24, 48 e di 72h. In questo modo si consente all'agente mutageno di manifestare il suo effetto sia in modo immediato (dopo una divisione cellulare – 24h – in cui si può apprezzare l'effetto

clastogeno diretto), che ritardato (dopo 48 o 72h, in cui si può apprezzare l'effetto clastogeno indiretto).

- trattamento terminale (trattamento prolungato nel tempo per 24, 48 o 72h che mima l'esposizione cronica). Questo può determinare un effetto mutageno lieve ed essere compatibile o meno con la vita della pianta, anche in funzione della dose.

La durata dell'intervallo di tempo che passa tra l'esposizione all'agente mutageno e la comparsa dei micronuclei dipende dalla durata del ciclo cellulare che in *Vicia faba* è di circa 22h.

Le radici esposte, una volta raccolte, vengono fissate in una soluzione di etanolo/acido acetico in rapporto 3:1 e conservate a + 4°C fino al momento della colorazione e dell'allestimento dei preparati microscopici. La colorazione viene effettuata con il metodo Feulgen, scelto per la sua elevata specificità per il DNA. Una volta colorate le radichette, gli apici vengono tagliati e posizionati su vetrini porta oggetto dove vengono schiacciati con i vetrini copri oggetto per creare un unico strato di cellule e congelati a - 20°C in attesa del montaggio definitivo.

Il montaggio viene eseguito, dopo aver eliminato il copri oggetto, con un montante per preparati istologici commerciale. Una volta preparati i vetrini, è possibile effettuare le osservazioni al microscopio a 1000X in immersione. Viene valutato l'indice mitotico (n. di mitosi/n. totale delle cellule cioè n. mitosi/n. interfasi+n. mitosi) e si contano almeno 1000 cellule per apice. La stima di questo parametro è importante per questo tipo di test in quanto lo stato proliferativo delle cellule esaminate influenza il numero di cellule con micronuclei che si possono osservare.



Figura 11.6: schema del processo analitico (Iqbal M., 2016).

I micronuclei si presentano al microscopio come piccoli nuclei dentro il compartimento citoplasmatico accanto al nucleo principale e il loro diametro non deve superare 1/3 del diametro del nucleo principale. Le regole per la loro corretta identificazione sono:

- avere una colorazione uguale a quella del nucleo principale
- avere una forma rotondeggiante o ovale e un contorno regolare

- essere separato dal nucleo
- risultare chiaramente incluso all'interno della cellula.

La frequenza dei micronuclei si valuta analizzando almeno 10000 cellule per ogni apice radicale e per ogni punto sperimentale si analizzano almeno 10 apici radicali per un totale di almeno 100000 cellule.

L'allestimento è stato realizzato considerando un campione non esposto (bianco), un campione esposto a noto mutageno (CTR +) l'Idrazide maleica e i campioni di acqua prelevati dal fiume Adige in 3 giorni diversi.

Le radichette delle piantine sono state esposte per un periodo breve ed è stato predisposto un tempo di recupero a 24 e uno a 72h per entrambe le esposizioni (acqua e idrazide maleica $10^{-4}M$).

Per l'elaborazione statistica dei dati ottenuti sulle frequenze dei micronuclei sono stati utilizzati test non parametrici.

11.3.2 Risultati

Le operazioni di preparazione delle colture delle piantine e di trattamento sono state eseguite nell'arco di tre settimane, per dare il tempo ai semi di germinare e alle radici secondarie di crescere fino alla misura corretta. Dopo il contatto con le soluzioni di trattamento, sono stati prelevati gli apici delle radici secondarie e una volta fissati e colorati sono stati posizionati e montati su vetrini portaoggetto, sui quali sono state fatte le osservazioni al microscopio. La lettura dei vetrini è risultata agevole ed è risulta molto chiara l'identificazione dei nuclei, sia in interfase che nei vari stadi del ciclo cellulare e delle eventuali aberrazioni, confermando quanto riportato in letteratura (Iqbal M., 2016).

Tabella 11.5: Frequenze di indice mitotico, micronuclei e anomalie rilevate nei campioni di acqua. CTR è il controllo.

		Punto Sperimentale	Indice mitotico (su 1000 cellule)	Micronuclei (su 1000)	Anomalie nucleari (su 1000)
		Bianco 24 h	6.56	0.42	1.95
		CTR + 24 h	9.25	0.90	3.45
		Bianco 72 h	12.11	0.40	1.94
		CTR + 72 h	9.00	1.61	5.21
data	22-giu-20	campione C3 a 24 h	7.02	0.28	1.42
	25-giu-20	campione C5 a 24 h	6.89	0.40	1.54
	29-giu-20	campione C7 a 24 h	7.12	0.45	1.89
	22-giu-20	campione C3 a 72 h	11.78	0.35	1.89
	25-giu-20	campione C5 a 72 h	11.45	0.40	1.45
	29-giu-20	campione C7 a 72 h	10.98	0.64	2.89

Rispetto ai campioni non trattati (bianco), i controlli positivi mostrano, sia a 24 che a 72 h, un aumento della frequenza dei micronuclei e di altre anomalie nucleari come cellule binucleate, nuclei necrotici o con forme anomale (tabella 11.5). La frequenza dei micronuclei e delle anomalie nucleari è maggiore a 72 h in quanto i cicli replicativi sono ormai 3 e si sono potuti accumulare più effetti genotossici.

Per i campioni di acqua del fiume Adige si nota un leggero aumento della frequenza dei micronuclei e di altre anomalie nucleari come cellule binucleate, nuclei necrotici o con forme anomale (figura 11.7).

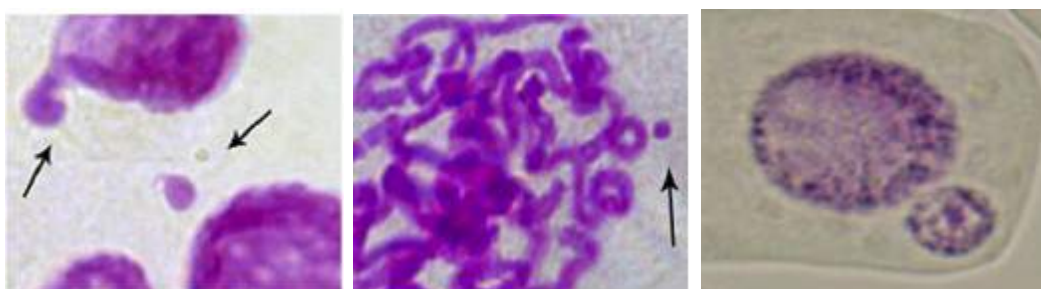


Figura 11.7: Micronuclei indicati dalle frecce.

11.4 Discussione

In relazione ai risultati dei test a lungo termine e della valutazione delle risposte dei geni correlati alla detossificazione, condotti con *Daphnia magna*, si possono fare le seguenti considerazioni. I test sono stati condotti sull'elutriato tal quale e diluito (20%, 35% e 50%). La distribuzione dei contaminanti tra i sedimenti (si veda capitolo 6) e la fase acquosa dipenderà dalle proprietà chimico fisiche delle sostanze stesse e da altri fattori ambientali, quali, per esempio, il TOC (Chen et al., 2011). È riportato in letteratura che il materiale particolato (<0.3 mm) nell'acqua adsorbe una grande quantità di sostanze chimiche idrofobiche (Breitholtz e Wollenberger, 2003).

Il sedimento S4, rispetto ai sedimenti S1 e S6, presenta un contenuto più elevato di idrocarburi policiclici aromatici ($0.232 \mu\text{g kg}^{-1}$), di ritardanti di fiamma ($0.53 \mu\text{g kg}^{-1}$) e di prodotti per la cura personale ($11.7 \mu\text{g kg}^{-1}$), unito ad una concentrazione significativa di carbonio organico (34 g kg^{-1}). Il rame presente (7.4 mg kg^{-1}) è un metallo di transizione, redox attivo, che può partecipare alla produzione di radicali idrossilici ($\bullet\text{OH}$) attraverso reazioni tipo Fenton. Può potenzialmente determinare elevati livelli di specie ossigeno reattive (ROS), che possono comportare danni ossidativi, anche a basse concentrazioni. In aggiunta, la produzione di ROS mediata dal Cu può essere notevolmente incrementata dalla presenza anche di livelli bassi del fanantrocchinone (PHQ), un metabolita del fenantrene, che fa parte degli idrocarburi policiclici aromatici. La miscela di Cu e PHQ mostra un effetto tossico sinergico nei confronti della *D. magna* (Xie et al., 2006).

Ora, per il sedimento S4, non è chiaro, tra le sostanze presenti, quali di queste siano responsabili della inibizione della crescita e della riproduzione della *D. magna*, ma è ipotizzabile un loro effetto negativo.

La ridotta crescita e riproduzione dovute all'esposizione agli elutriati per il sedimento S4, si è riflessa anche sull'espressione genica, in particolare sui geni correlati ai processi metabolici della riproduzione e della detossificazione come Vtg, CYP360A8, GST, DHR96 e CYP314.

Nel presente studio, CYP360A8, un omologo del CYP3A che rappresenta una sotto classe nei mammiferi, è stato tipicamente indotto in modo dose dipendente (0%, 20%, 35%, 50% diluizione di elutriato) nel sedimento S4. Questo fatto suggerisce che il CYP360S svolge un ruolo nel metabolismo degli xenobiotici e nei processi di detossificazione, come già riportato in altri lavori (Baldwin et al., 2009).

Il GST è uno degli enzimi più importanti nel sistema antiossidante e detossifica direttamente i contaminanti con gruppi elettrofili e/o i prodotti intermedi di contaminanti (Ortiz-Rodríguez e Wiegand, 2010). La inibizione del GST in questo studio potrebbe essere collegata alla presenza di composti pro-ossidanti quali gli NBRs e il Cu.

Per quanto riguarda i test ecotossicologici condotti sui campioni di acqua, utilizzando il crostaceo *D. magna*, possiamo concludere quanto segue.

L'analisi chimica è un passo fondamentale nella valutazione dello stato di qualità delle acque superficiali secondo la direttiva quadro sulle acque. Tuttavia, anche quando tutti i livelli di contaminanti sono noti, gli effetti sugli organismi residenti possono essere non facilmente

prevedibili. Pertanto, i risultati complessivi del presente lavoro possono rappresentare un'indicazione dell'utilità dell'applicazione standard dei test di ecotossicità di laboratorio nella valutazione della qualità dell'ecosistema e nella classificazione dei pericoli dei corpi idrici che ricevono il deflusso delle acque reflue urbane.

Per quanto riguarda i test di genotossicità, *Vicia faba* è considerata un ottimo modello genetico poiché permette la rilevazione di danni al DNA o anomalie nella divisione cellulare. Il test dei micronuclei è un sistema veloce e a basso costo per ricercare agenti mutageni in molti tipi di matrici e ha mostrato livelli di sensibilità comparabili con altri test di mutagenesi come Somatic Mutation And Recombination Test (SMART), Sister Chromatid Exchange. Questo test consente di comprendere il meccanismo d'azione di un composto (Iqbal 2016) e questo lo rende molto attuale e ancora più utile come scelta.

Tra i campioni di acqua sottoposti a questo test (C3, C5 e C7), il C7 dopo trattamento a 72 h, ha evidenziato un aumento significativo sia del numero di micronuclei che delle anomalie nucleari rispetto al controllo.

Alla luce dei risultati ottenuti, di fronte a sistemi complessi quali i sedimenti e le acque dei corsi d'acqua, i biomarcatori possono rappresentare un utile sistema di allerta precoce e sensibile di certe fonti di pressione sull'ambiente.

11.5 Bibliografia

Backhaus T, Porsbring T, Arrhenius A, Brosche S, Johansson P, Blanck H. Single-substance and mixture toxicity of five pharmaceuticals and personal care products to marine periphyton communities. *Environ Toxicol Chem* 2011;30:2030–40.

Baldwin, W.S., Marko, P.B. & Nelson, D.R. The cytochrome P450 (CYP) gene superfamily in *Daphnia pulex*. *BMC Genomics* 10, 169 (2009). <https://doi.org/10.1186/1471-2164-10-169>

Ball NS and Hollnagel HM. Use of Genetic Toxicity Data in GHS Mutagenicity Classification and Labeling of Substances. *Environmental and Molecular Mutagenesis* (2017)

Barata C, Baird DJ, Nogueira AJA, Agra AR, Soares AMVM. Life-history responses of *Daphnia magna* Straus to binary mixtures of toxic substances: pharmacological versus ecotoxicological modes of action. *Aquat Toxicol* 2007;84:439–49

Bettinetti, R.; Ponti, B.; Quadroni, S. An Ecotoxicological Approach to Assess the Environmental Quality of Freshwater Basins: A Possible Implementation of the EU Water Framework Directive? *Environments* 2014, 1, 92-106.

Bhagat Jacky. Combinations of genotoxic tests for the evaluation of group 1 IARC carcinogens. *J Appl Toxicol* 1-19 (2017)

Birgul A, Katsoyiannis A, Gioia R, Crosse J, Earnshaw M, Ratola N, et al. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom. *Environ Pollut* 2012;169:105–11.

Bolognesi C, Castaldi AF, Crebelli R, Barthélémy E, Maurici D, Wolfe D, Volk K, Castle L. Genotoxicity Testing Approaches for the Safety Assessment of Substance Used in Food Contact Materials Prior to Their Authorization in the European Union. *Environmental and Molecular Mutagenesis* (2017)

Brack W, Ait-Aissa S, Burgess RM, Busch W, Creusot N, Di Paolo C, Escher BI, Mark Hewitt L, Hilscherova K, Hollender J, Hollert H, Jonker W, Kool J, Lamoree M, Muschket M, Neumann S, Rostkowski P, Ruttkies C, Schollee J, Schymanski EL, Schulze T, Seiler TB, Tindall AJ, De Aragão Umbuzeiro G, Vrana B, Krauss M. Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments--An in-depth overview. *Sci Total Environ.* 2016 Feb 15;544:1073-118.

Breitholtz, M., Wollenberger, L., 2003. Effects of three PBDEs on development, reproduction and population growth rate of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Aquat. Toxicol.* 64, 85–96.

Brommer S, Harrad S, Van Den Eede N, Covaci A. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples. *J Environ Monitor* 2012;14:2482–7.

Carere, M.; Dulio, V.; Hanke, G.; Polesello, S. Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *TrAC* 2012, 36, 15–24.

Chatterjee N and Walker GC. Mechanism of DNA Damage, Repair and Mutagenesis. *Environmental and Molecular Mutagenesis* (2017)

- Chen, M.Y., Yu, M., Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., 2011. The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 29–35.
- Chen SJ, Feng AH, He MJ, Chen MY, Luo XJ, Mai BX. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: comparison with historical data. *Sci Total Environ* 2013;444:205–11.
- Ciccia A, Elledge SJ. The DNA Damage Response: Making It Safe to play with Knives. *Molecular Cell*, 40 (2010)
- Corvi R, Madia F, Worth A and Whelan M. EURL ECVAM Strategy to Avoid and Reduce Animal Use in Daignault, S.A.; Noot, D.K.; Williams, D.T.; Huck, P.M. A review of the use of XAD Resins to concentrate organic compounds in water. *Water Res.* 1988, 22, 803–810.
- Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of PBDEs, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. *J. Chromatogr. A* 2013.
- Dearfield KL, Gollapudi BB, Bemis JC et al. Next Generation Testing Strategy for Assessment of Genomic Damage: A Conceptual Framework and Considerations. *Environmental and Molecular Mutagenesis* (2016)
- Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro.
- EC. European Commission. Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances, Commission Regulation (EC) no 1488/94 on risk assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II; 2003.
- Eljarrat E, De La Cal A, Raldua D, Duran C, Barcelo D. Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain). *Environ Sci Technol* 2004;38:2603–8.
- Eljarrat E, Labandeira A, Marsh G, Raldúa D, Barceló D. Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park. *Chemosphere* 2007;69:1278–86
- Eschke, H.-D., 1994. Organische Xenobiotika und Schwermetalle in Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr. In: *Ruhrwassergüte 1994*. Ruhrverband, Essen, Germany, pp. 62–68.
- Eschke, H.-D., Dibowski, H.-J., Traud, J., 1994b. Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten, 2. Mitteilung: Befunde in Oberflä"chen-, Abwa"ssern und Fischen sowie in Waschmitteln und Kosmetika. *UWSF-Z. Umweltchem. O8kotoxikol.* 7, 131–138.
- European Union. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- Fent, K.; Weston, A.A.; Caminada, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 2006, 76, 122–159.

Franke, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M., Francke, W., 1995. Organic compounds as contaminants of the River Elbe and its tributaries, part II: GC/MS screening for contaminants of the Elbe water. *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 3949.

Galassi, S.; Guzzella, L.; Mingazzini, M.; Viganò, L.; Capri, S.; Sora, S. Toxicological and chemical characterization of organic micropollutants in River Po waters (Italy). *Water Res.* 1992, 26, 19–27.

Galassi, S.; Guzzella, L.; Croce, V. Screening organic micropollutants in surface waters by SPE extraction and ecotoxicological testing. *Chemosphere* 2004, 54, 1619–1624.

Guidance Document No. 25 on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, Luxembourg, 2010.

Gini G, Franchi AM, Manganaro A et al. ToxRead: A tool to assist in read across and its use to assess mutagenicity of chemicals. *Environmental Research* Vol 25, n. 12, 999-1011. (2014)

Gustavino B, Caciolli S, Mancini L (Ed) Linea guida del test per i micronuclei in *Vicia faba* per la valutazione di effetti mutageni in acque dolci e sedimenti. Roma: Istituto Superiore di Sanità; (2013) - ISS 1123-3117 – (Rapporti ISTISAN 13/27)

Guzzella, L.; Mingazzini, M. Biological assaying of organic compounds in surface waters. *Water Sci. Technol.* 1994, 30, 113–1124.

Goodson III w, Lowe L, Carpenter DO et al. Assessing the carcinogenic potential of low-dose exposures to chemical mixtures in the environment: the challenge ahead. *carcinogenesis* 36, S254-S296 (2015)

Hayashi M. The micronucleus test – most widely used in vivo genotoxicity test. *Genes and Environment* 38:18 (2016)

Hendriks G., van de Water B, Schoonen W et al. Cellular-signaling pathways unveil the carcinogenic potential of chemicals. *Journal of Applied Toxicologi*, 33, 399-409 (2013)

Hintzsche H, Hemmann U, Poth A et al. Fate of micronuclei and micronucleated cells. *Mutatin research* 771, 85-98 (2017)

Houde M, Carter B, Douville M. Sublethal effects of the flame retardant intermediate hexachlorocyclopentadiene (HCCPD) on the gene transcription and protein activity of *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol.* 2013 Sep 15;140-141:213-9. doi: 10.1016/j.aquatox.2013.06.008.

Hu Y, Tan L, Zhang S et al. Detection of genotoxix effects of drinking water disinfection by-products using *Vicia faba* bioassay. *Environ Sci Pollut res* (2016)

Iqbal M. *Vicia faba* biomassa for environmental toxicity monitoring: A review. *Chemosphere* 144 785-802 (2016)

Liu Y, Wang L, Pan B, Wang C, Bao S, Nie X. Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol.* 2017 Feb;183:104-113. doi: 10.1016/j.aquatox.2016.12.020.

Karimullina E, Li Y, Ginjupalli GK, Baldwin WS. *Daphnia* HR96 is a promiscuous xenobiotic and endobiotic nuclear receptor. *Aquat Toxicol.* 2012 Jul 15;116-117:69-78. doi: 10.1016/j.aquatox.2012.03.005.

Kirsch-Volders M, Plas G, Elhajouji A et al. The in vitro MN assay in 2011: origin and fate, biological significance, protocols, high throughput methodologies and toxicological relevance. *Arch Toxicol* 82, 873-899 (2011)

Magdolenova Z, Collins AR, Kumar A et al. Mechanisms of genotoxicity. Review of recent in vitro and in vivo Studies with Engineered nanoparticles. *Nanotoxicology* (2017)

Matozzo V, Gagné F, Marin MG, Ricciardi F, Blaise C. Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates: a review. *Environ Int.* 2008 May;34(4):531-45. doi: 10.1016/j.envint.2007.09.008.

Matozzo V., Binelli A., Parolini M., Previato M., Masiero L., Finos L., Bressan M., Marin M. G.. Biomarker responses in the clam *Ruditapes philippinarum* and contamination levels in sediments from seaward and landward sites in the Lagoon of Venice. *Ecological Indicators* Volume 19, August 2012, Pages 191-205

Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Sitka A, Scharf S, Gans O. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria. *Sci Total Environ* 2007;388:290–9.

Melymuk L, Robson M, Diamond ML, Bradley LE, Backus S. Wet deposition loadings of organic contaminants to Lake Ontario: assessing the influence of precipitation from urban and rural sites. *Atmos Environ* 2011;45:5042–9

Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. *J. Environ. Monitor.* 2004;6:599–605.

Moser H, Rombke J. *Ecotoxicological Characterization of Waste Results and experiences of an International Ring Test.* Springer Science+Business Media, LLC (2009)

OECD. OECD Guidelines for Testing Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems. In Test No. 202: *Daphnia* sp. Acute Immobilization Test; OECD: Paris, France, 2004; p. 12.

Payne J, Scholze M, Kortenkamp A. Mixtures of four organochlorines enhance human breast cancer cell proliferation. *Environ Health Perspect* 2001;109:391–7

Silva E, Rajapakse N, Kortenkamp A. Something from “nothing”—eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ Sci Technol* 2002;36:1751–6

Regnery J, Püttmann W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Res* 2010a;44:4097–104.

Regnery J, Püttmann W. Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. *Chemosphere* 2010b;78:958–64.

REGOLAMENTO (CE) N. 440/2008 DELLA COMMISSIONE del 30 maggio 2008 che istituisce dei metodi di prova ai sensi del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) definisce quali sono i test di laboratorio che devono essere effettuati e validati per definire una sostanza tossica e degli altri effetti sulla salute.

Regolamento (UE) 2017/735 della Commissione, del 14 febbraio 2017, recante modifica del regolamento (CE) n. 440/2008 che istituisce dei metodi di prova ai sensi del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), al fine di adeguarlo al progresso tecnico

REGOLAMENTO (CE) N. 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006

REGOLAMENTO 1907/2006 (CE) N.DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE

Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan MS, Wahlberg C. Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. *Chemosphere* 2009;74:389–94

Rybacka A, Rudén C, Andersson PL. On the Use of In Silico Tools for Prioritising Toxicity Testing of Low-Volume Industrial Chemicals in REACH. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 115, 77-87 (2014)

Rim K and Kim S A review on mutagenicity testing for hazard classification of chemicals at work: focusing on in vivo micronucleus test for allyl chloride. *Safety and Health at Work* 6,0184-191 (2015)

Rodil R, Quintana JB, Concha-Graña E, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 2012;86:1040–9.

Soeteman-Hernandez LG, Johnson GE, Slob W. Estimating the carcinogenic potency of chemicals from the in vivo micronucleus test. *Mutagenesis* 1-12 (2015)

Sokal, R.R.; Rohlf, F.J. *Biometry*; Freeman: New York, NY, USA, 1981.

Van Leeuwen , TG Vermeire. *Risk assessment of chemicals: an introduction* - 2007

Verbruggen EMJ, Rila JP, Traas TP, Posthuma-Doodeman CJAM, Posthumus R. Environmental risk limits for several phosphate esters, with possible application as flame retardant. RIVM report 601501024/2005; 2005.

Xie, F.L., Koziar, S.A., Lampi, M.A., Dixon, D.G., Norwood, W.P., Borgmann, U., Huang, X.D., Greenberg, B.M., 2006. Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to *Daphnia magna*: evidence for a reactive oxygen mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2), 613–622.

Wadhia, K.; Thompson, K.C. Low-cost ecotoxicity testing of environmental samples using microbiotests for

potential implementation of the Water Framework Directive. *TrAC* 2007, 26, 300–307.

Zhiying J, Ball NS, LeBaron MJ. Global Regulatory Requirements for Mutagenicity Assessment in Registration of industrial Chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis* (2017).

12. Considerazioni conclusive

Il presente studio ha tra i suoi obiettivi quello di contribuire al più ampio progetto GLOBAQUA promosso dall'UE, che mira sia alla conoscenza delle relazioni esistenti tra più fattori di stress sia a migliorare le pratiche e le politiche di gestione dell'acqua, soprattutto alla luce della crescente scarsità della risorsa stessa.

E' noto alla comunità scientifica, infatti, che i sistemi di acqua dolce sono minacciati da una serie di fattori di stress (inquinamento organico e inorganico, aumento della cementificazione, estrazione dell'acqua, uso del suolo, ecc ...). Il verificarsi congiunto di molti di questi fattori di stress (chimici, geomorfologici, biologici), unitamente alla scarsità d'acqua, può produrre nuovi effetti sinergici, ad oggi sconosciuti, dalle conseguenze inaspettate. Una loro approfondita conoscenza può permettere a manager, stakeholders e responsabili politici di minimizzare gli impatti e migliorare le politiche gestionali.

GLOBAQUA si inserisce nel contesto della direttiva 2000/60/CE (Direttiva Quadro sulle Acque – DQA) che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque, la quale ha introdotto un approccio innovativo nella legislazione europea in materia, tanto dal punto di vista ambientale, quanto amministrativo-gestionale. Tale direttiva persegue obiettivi ambiziosi:

- ampliare la protezione delle acque, sia superficiali che sotterranee
- raggiungere lo stato di “buono” per tutte le acque
- gestire le risorse idriche sulla base di bacini idrografici indipendentemente dalle strutture amministrative
- procedere attraverso un'azione che unisca limiti delle emissioni e standard di qualità
- riconoscere a tutti i servizi idrici il giusto prezzo che tenga conto del loro costo economico reale
- rendere partecipi i cittadini delle scelte adottate in materia.

GLOBAQUA valuta gli effetti della scarsità d'acqua sugli ecosistemi acquatici concentrandosi su sei bacini fluviali (Adige, Anglian, Ebro, Evrotas, Sava e Souss Massa). Questi bacini comprendono un ricco insieme di condizioni socio-ecologiche e un'ampia copertura geografica.

L'Adige è il secondo fiume più lungo d'Italia, con una lunghezza di 410 km e una zona di drenaggio di 12000 km². La sua sorgente è vicina al confine con l'Austria e la Svizzera ed entra nel mare Adriatico a sud della laguna di Venezia.

Come si verifica nella maggior parte delle Alpi centrali e meridionali, il clima nel bacino del fiume Adige è caratterizzato da inverni secchi, scioglimento delle nevi in primavera ed estati umide con precipitazioni importanti. Proprio per la sua morfologia e il clima umido, il bacino fluviale è adatto per la produzione di energia idroelettrica, e ad oggi esistono 30 importanti dighe nel bacino, per una capacità di stoccaggio totale di 571106 m³ (8,5% del deflusso medio annuo a lungo termine). Questi serbatoi alimentano 34 grandi centrali idroelettriche, per una potenza totale installata di

983 MW, e una produzione potenziale di energia di oltre 4000 GWh/anno. A causa della produzione di energia idroelettrica, il flusso è alterato, in particolare nei regimi di flusso intermedio e basso. Un precoce scioglimento delle nevi sta già interessando il bacino del fiume Adige, riducendo la disponibilità di risorse idriche durante il periodo irriguo (all'incirca giugno-agosto), mentre si prevede che la maggiore temperatura registrata nei mesi estivi determinerà un aumento della domanda idrica in questo periodo. Questo aumenterà il deficit di risorse idriche in estate, quando gli usi agricoli e ricreativi raggiungeranno la domanda più elevata, acuendo i conflitti tra i diversi usi delle risorse idriche.

L'inquinamento diffuso dovuto all'agricoltura nella parte centrale e meridionale del fiume Adige rappresenta un significativo fattore di pressione ambientale, basti pensare all'utilizzo costante negli anni dei pesticidi nelle coltivazioni diffuse di meleti.

Inoltre, gli effetti collegati agli improvvisi e ripetuti rilasci di acqua a valle delle centrali (*hydropeaking*) possono determinare un aumento dei carichi di contaminanti trasportati nel flusso di acqua.

Un altro importante fattore di stress dell'ecosistema acquatico rilevante per la parte superiore del bacino è rappresentato dal rilascio di inquinanti persistenti (POPs) accumulati nei ghiacciai e dalla immissione nel corpo idrico degli inquinanti emergenti dagli impianti di depurazione, soprattutto quando il fiume attraversa la città di Trento, o la città di Verona.

In questo studio sono stati ottenuti dati chimici relativi a diversi microinquinanti organici riscontrati in matrici ambientali, sia abiotiche che biotiche, del fiume Adige. I campioni oggetto delle analisi sono stati raccolti durante diverse campagne di monitoraggio, condotte tra il 2018 e il 2020. In particolare, le matrici studiate sono state: acqua, sedimenti, terreni golenali, pesce e macrobenthos. Sono stati ricercati più di 100 microinquinanti organici, considerati e non dalla direttiva acque, quali prodotti per la cura personale, ritardanti di fiamma, inquinanti organici persistenti, ed è stata eseguita la caratterizzazione degli idrocarburi totali nei sedimenti.

L'occorrenza osservata e i modelli spaziali sono stati interpretati sia in termini di proprietà fisico-chimiche del composto, che di pressioni ambientali locali. Infine, è stato valutato il rischio ecotossicologico attraverso l'utilizzo di test con *Daphnia magna* e *Vicia faba*.

Per quanto riguarda i terreni golenali del fiume Adige, è stata riscontrata la presenza di:

- idrocarburi policiclici aromatici, con valori compresi tra $33.5 \pm 3.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $44.7 \pm 4.0 \mu\text{g kg}^{-1}$;
- prodotti per la cura personale (filtri UV e fragranze muschiate), con valori compresi tra $3.00 \pm 0.18 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $4.70 \pm 0.28 \mu\text{g kg}^{-1}$;
- ritardanti di fiamma (bromurati e fosforati), con valori compresi tra $0.18 \pm 0.01 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0.61 \pm 0.04 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Questi dati sono stati confrontati con quelli dei terreni campionati nelle aree golenali del fiume Fratta e del fiume Po e con terreni boschivi di aree della parte nord-est della Regione Veneto. In particolare, tali ultime aree sono state scelte perché prive, storicamente, di pressioni antropiche.

È emerso come i campioni a più elevato grado di contaminazione complessiva siano quelli del fiume Po e del fiume Fratta. In particolare, i campioni del fiume Po mostrano valori più elevati di PCPs (fino a $9.6 \mu\text{g kg}^{-1}$). In relazione agli idrocarburi policiclici aromatici, i valori più elevati sono stati riscontrati nei terreni del Fratta ($179\div 633 \mu\text{g kg}^{-1}$). Al riguardo, invece, dei ritardanti di fiamma, il valore più alto in assoluto è stato riscontrato in un terreno del fiume Fratta ($14.82 \mu\text{g kg}^{-1}$); a seguire, però ad un ordine di grandezza inferiore, un terreno del fiume Po ($1.78 \mu\text{g kg}^{-1}$). Per quanto riguarda i fiumi, i campioni del fiume Adige, Sile sono quelli che sembrano complessivamente i meno contaminati.

In tutti i terreni boschivi non sono stati verificati valori di concentrazione sopra il limite di quantificazione per quanto riguarda i prodotti per la cura personale e i ritardanti di fiamma. Per il fiume Adige, i valori più alti di ritardanti di fiamma e di prodotti per la cura personale rispetto alle aree boschive si possono spiegare con il fatto che tali contaminanti sono stati riscontrati anche nelle acque e nei sedimenti del fiume Adige, e che durante l'anno si verificano eventi di piena del fiume stesso che interessano proprio le aree golenali.

Uno dei risultati più evidenti è che i diversi boschi protetti sono variamente esposti all'inquinamento organico. I fiumi hanno una netta influenza sui contaminanti nelle pianure alluvionali: i campioni di suolo raccolti in prossimità dei due maggiori fiumi italiani, Po e Adige, e al fiume Fratta, hanno un andamento diverso rispetto ai campioni di Olmè, Storga e Cornuda, che sono indipendenti dalle deposizioni dei flussi fluviali. Tuttavia, i risultati delle pianure alluvionali prossime ai fiumi Piave e Sile, essendo molto a monte di importanti insediamenti industriali e urbani, riflettono la migliore qualità delle loro acque. La presenza di sostanze muschiate, sostanze filtri UV e FRs, insieme a livelli relativamente elevati di PAHs, sono caratteristiche distintive solo di alcune pianure alluvionali e sottolineano il ruolo delle fonti urbane e domestiche di inquinanti attraverso gli scarichi di acque reflue. Inoltre, i nostri risultati rappresentano la prima rilevazione di prodotti per la cura della persona nei suoli provenienti da boschi protetti, evidenziando come queste aree possano essere esposte a questi contaminanti finora non presi in considerazione.

Le diverse categorie di inquinanti possono aiutare a valutare l'evoluzione dei loro impatti sull'ambiente. I risultati di PAHs e HC indicano che non vi sono stati gravi episodi di contaminazione da fonti petrogeniche, essendo paragonabili ad altre aree boschive in tutto il mondo. Alcuni degli analiti rilevati nei campioni sono sostituti commerciali di generazioni di contaminanti precedentemente vietate, come gli FRs attualmente utilizzati, che hanno sostituito gli eteri di difenile polibromurato (PBDE), che sono stati inseriti nell'elenco della Convenzione di Stoccolma. Tuttavia anche inquinanti con limitazioni d'uso, come TCEP o nitromuschi, sono stati riscontrati nei terreni boschivi. Inoltre, la rilevazione sia dei composti policiclici che dei nitromuschi nei campioni di suolo indica che le fragranze sintetiche rappresentano attualmente uno dei tipi più rilevanti di contaminanti ambientali. Va notato che, oltre ai muschi, anche altre categorie di fragranze, in particolare i Salicilati, stanno emergendo come inquinanti significativi, essendo stati recentemente rilevati in diverse aree urbane e remote (Vecchiato et al., 2018, 2017b, 2016).

Gli effetti dei fiumi sui vicini boschi protetti dovrebbero essere studiati più in dettaglio, così come i potenziali meccanismi di rimozione della contaminazione dai fiumi stessi da parte di questi ecosistemi, contribuendo quindi al miglioramento della qualità dell'acqua. Inoltre, il carico di inquinanti sui suoli trasportati dai fiumi è anche motivo di preoccupazione per l'utilizzo dell'acqua per l'irrigazione dei terreni agricoli. In questo contesto, i risultati evidenziano anche la più ampia necessità di indagare sugli inquinanti che sono marcatori delle attività domestiche, come i prodotti per la cura della persona, che potenzialmente interessano le aree naturali incorporate in regioni intensamente antropizzate.

Anche per quanto riguarda i sedimenti, nel tratto pianiziale del fiume Adige è stata riscontrata la presenza di:

- idrocarburi policiclici aromatici sino a concentrazioni complessive (sommatoria di 41 PAH) di 0.25 mg kg^{-1} ;
- prodotti per la cura personale sino a $11.7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$;
- ritardanti di fiamma (di nuova generazione e prioritari) sino a $0.53 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$.

Questi risultati sono in linea con quanto descritto in lavori di altri autori relativamente a campioni prelevati nella parte superiore del fiume.

I campioni prelevati nelle varie stazioni distribuite lungo il tratto intermedio e finale del fiume Adige (circa 200 km), evidenziano un aumento significativo dei contaminanti nei sedimenti campionati dopo la città di Verona.

Inoltre, per la prima volta, sono stati rilevati alcuni ritardanti di fiamma bromurati di nuova generazione (BTBPE, DBDPE e HBB) e i alcuni prodotti per la cura personale (sommatoria delle fragranze fino a $5.5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ e sommatoria delle sostanze filtri UV fino a $6.2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$).

I sedimenti campionati nei tratti di Rovereto e Pescantina, per quanto riguarda il livello di contaminazione, mostrano caratteristiche molto simili tra loro, così come avviene per i sedimenti di Cavarzere e Cavanella d'Adige. Molto diversi tra di loro e rispetto a tutti gli altri sono i sedimenti di Zevio e Badia Polesine. In particolare, Zevio risulta il tratto di fiume con i valori più elevati degli analiti ricercati, soprattutto per la presenza di idrocarburi di possibile origine minerale. Zevio è una località che, rispetto allo scorrimento del fiume, si trova a valle delle città di Verona, uno dei più importanti centri abitati ed industriali della Regione Veneto, il quale evidentemente determina una pressione significativa delle attività antropiche sul fiume. I sedimenti del tratto di Badia Polesine hanno mostrato un contenuto di sostanza organica relativamente alto, riconducibile ad una probabile presenza di materiale fecale (ciò in particolare per gli elevati valori di coprostanolo).

Il peggioramento delle caratteristiche qualitative dei sedimenti nel tratto di fiume dopo la città di Verona è stato messo in evidenza anche dai test ecotossicologici condotti sulla specie *Daphnia magna*. Infatti, la ridotta crescita e riproduzione dovute all'esposizione agli elutriati per il sedimento prelevato nella stazione di Zevio, si è riflessa anche sull'espressione genica, in particolare sui geni correlati ai processi metabolici della riproduzione e della detossificazione come Vtg, CYP360A8, GST, DHR96 e CYP314.

È stato, infine, possibile ipotizzare l'origine degli idrocarburi dei sedimenti utilizzando opportuni indici descritti in letteratura, quali il *Carbon Preference Index*, determinati a partire dai valori di concentrazione di n-alcani.

Alcuni degli analiti sopra elencati, determinati sia nei terreni che nei sedimenti, sono stati ritrovati anche nelle matrici acqua e biota.

In relazione alla matrice acqua, la presenza di idrocarburi policiclici aromatici è stata rilevata su 16 dei 22 campioni totali prelevati nel sito di campionamento di San Martino di Venezze, posto in posizione baricentrica rispetto al tratto pianiziale del fiume. In termini di sommatoria di PAHs, il valore più alto che si è riscontrato è di 14,23 ng L⁻¹ (18 giugno), in corrispondenza di una netta diminuzione della portata del fiume (da 365 a 265 m³ s⁻¹). In questo campione, la classe di PAH più abbondanti è risultata essere quella con 3 anelli aromatici, seguita da quella con 4. Sempre in relazione al campione del 18 giugno, si osserva che il 90% dei 41 PAH totali è rappresentato dai 16 PAH generalmente ricercati negli screening proposti in letteratura.

Se si confrontano i valori di concentrazione ottenuti con gli standard di qualità ambientale (SQA), stabiliti dal DM 260/10 Tabella 1/A Allegato 1, espressi come valore medio annuo, non si osserva nessun superamento. Per il naftalene, l'Indeno[1,2,3-c,d]pirene e il Benzo[g,h,i]perilene i valori riscontrati sono sempre stati inferiori al limite di *rilevabilità* del metodo. Mentre per la somma del benzo(b)fluorantene e del benzo(k)fluorantene, 17 campioni su 22 sono risultati avere valori inferiori al limite di rilevabilità del metodo, negli altri 5 sono risultati superiori.

Per quanto riguarda i pesticidi determinati nella matrice acqua, si osserva che le concentrazioni sono in linea con quanto riportato nell'ultimo rapporto ISPRA. Questa costante presenza negli anni è una ulteriore conferma che l'attività agricola è un importante fattore di pressione per il fiume Adige.

Come per gli idrocarburi policiclici aromatici, anche per i ritardanti di fiamma di nuova generazione vi è un aumento della concentrazione al diminuire della portata del fiume.

Per quanto riguarda i prodotti per la cura personale, nel 95% dei campioni di acqua prelevati nel periodo compreso tra il 16 aprile e il 29 giugno del 2018 è stata rilevata almeno una delle sostanze appartenenti a questa categoria. Tra queste, le più frequenti sono le fragranze muschiate. Nel periodo tra l'11 giugno ed il 29 giugno, rispetto ai campioni precedenti, si osserva un significativo incremento della concentrazione delle sostanze utilizzate come filtri UV (aumento del 390%).

Poiché per queste sostanze, da un punto di vista tossicologico e di destino ambientale, vi sono poche informazioni disponibili in letteratura, saranno necessari ulteriori studi.

Per concludere la parte relativa agli studi sulle matrici ambientali, una ricerca mirata ha permesso di rilevare la presenza dei ritardanti di fiamma (NBFRs e OPFRs), sia nei pesci (*Alburnus alburnus* e *Leuciscus cephalus*), sia nel macrobenthos campionati nelle stazioni di Zevio, San Martino di Venezze e Cavanella d'Adige. È quindi ipotizzabile un effetto di bioaccumulo di queste sostanze, con il trasferimento dai sedimenti e dall'acqua al biota.

Allo scopo di approfondire il possibile rischio di trasferimento alla catena alimentare dei ritardanti di fiamma si è ritenuto opportuno, vista la carenza di studi bibliografici, di condurre studi di assorbimento di queste sostanze da parte delle piante di mais, coltura molto diffusa nella Pianura Padana ed in particolare lungo la parte pianiziale del fiume Adige. I risultati ottenuti permettono di ipotizzare un assorbimento da parte delle radici del mais, con una velocità di *uptake* variabile tra un valore minimo di 0.12 e massimo di 0.84 $\mu\text{g g}^{-1}$ root DW d^{-1} , rispettivamente per il TPP e per il DBDPE. L'entità di assorbimento è risultata dipendere dalle caratteristiche chimico fisiche, quali il peso molecolare e il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua. La traslocazione di queste sostanze dalle radici alla parte superiore della pianta è ipotizzabile in quanto è stata riscontrata una concentrazione superiore ai limiti di quantificazione in tutti i campioni di germogli analizzati. La presenza dei ritardanti di fiamma nella matrice acqua può quindi determinare un rischio concreto di un loro trasferimento alla catena alimentare, attraverso l'irrigazione delle colture.

L'approccio integrato, utilizzato nel presente studio per la valutazione dello stato chimico del tratto pianiziale del fiume Adige, ad oggi poco o, per certi aspetti, per nulla investigato, ha permesso di mettere in luce la presenza di contaminanti prioritari ed emergenti. E, allo stesso tempo, ha reso evidente come sia necessario proseguire negli approfondimenti dei loro impatti, soprattutto a lungo termine, sugli ecosistemi e sulla salute umana, anche attraverso i nuovi strumenti di indagine messi a disposizione dall'ecotossicologia. Proprio per queste ragioni, anche allo scopo di salvaguardare la conservazione della biodiversità, si dovrà prevedere un monitoraggio ambientale continuo, con controlli e valutazioni soprattutto in quelle aree sottoposte a maggiore pressione antropica.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof. Rossano Piazza, supervisore di questa tesi, per avermi guidato nella stesura di questo elaborato, e l'azienda presso cui lavoro per avermi garantito le risorse ed i mezzi impiegati nell'attività di ricerca.



Università
Ca' Foscari
Venezia

DEPOSITO ELETTRONICO DELLA TESI DI DOTTORATO

DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELL'ATTO DI NOTORIETA'
(Art. 47 D.P.R. 445 del 28/12/2000 e relative modifiche)

Io sottoscritto Tiziano Bonato
nat. o. a San Martino di Venezze (prov. RO) il 07/04/1971
residente a San Martino di Venezze in via Papa Luciani n. 70
Matricola (se posseduta) 956370 Autore della tesi di dottorato dal titolo:
Contaminanti organici prioritari ed emergenti nel tratto pianiziale del Fiume Adige
Risultati dell'applicazione di un approccio integrato nello studio dello stato chimico
Dottorato di ricerca in in Scienze Ambientali
(in cotutela con)
Ciclo 33
Anno di conseguimento del titolo 2021

DICHIARO

di essere a conoscenza:

- 1) del fatto che in caso di dichiarazioni mendaci, oltre alle sanzioni previste dal codice penale e dalle Leggi speciali per l'ipotesi di falsità in atti ed uso di atti falsi, decado fin dall'inizio e senza necessità di nessuna formalità dai benefici conseguenti al provvedimento emanato sulla base di tali dichiarazioni;
- 2) dell'obbligo per l'Università di provvedere, per via telematica, al deposito di legge delle tesi di dottorato presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e di Firenze al fine di assicurare la conservazione e la consultabilità da parte di terzi;
- 3) che l'Università si riserva i diritti di riproduzione per scopi didattici, con citazione della fonte;
- 4) del fatto che il testo integrale della tesi di dottorato di cui alla presente dichiarazione viene archiviato e reso consultabile via Internet attraverso l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, oltre che attraverso i cataloghi delle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze;
- 5) del fatto che, ai sensi e per gli effetti di cui al D.Lgs. n. 196/2003, i dati personali raccolti saranno trattati, anche con strumenti informatici, esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presentazione viene resa;
- 6) del fatto che la copia della tesi in formato elettronico depositato nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto è del tutto corrispondente alla tesi in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, consegnata presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo, e che di conseguenza va esclusa qualsiasi responsabilità dell'Ateneo stesso per quanto riguarda eventuali errori, imprecisioni o omissioni nei contenuti della tesi;
- 7) del fatto che la copia consegnata in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, depositata nell'Archivio di Ateneo, è l'unica alla quale farà riferimento l'Università per rilasciare, a richiesta, la dichiarazione di conformità di eventuali copie;

Data 19/03/2021

Firma Tiziano Bonato

NON AUTORIZZO

l'Università a riprodurre ai fini dell'immissione in rete e a comunicare al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto la tesi depositata per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca.

DICHIARO

- 1) che la tesi, in quanto caratterizzata da vincoli di segretezza, non dovrà essere consultabile on line da terzi per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca;
- 2) di essere a conoscenza del fatto che la versione elettronica della tesi dovrà altresì essere depositata a cura dell'Ateneo presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze dove sarà comunque consultabile su PC privi di periferiche; la tesi sarà inoltre consultabile in formato cartaceo presso l'Archivio Tesi di Ateneo;
- 3) di essere a conoscenza che allo scadere del dodicesimo mese a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca la tesi sarà immessa in rete e comunicata al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto.

Specificare la motivazione:

- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e/o informazioni sensibili dell'Università Ca' Foscari di Venezia.
- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e informazioni di enti esterni o aziende private che hanno partecipato alla realizzazione del lavoro di ricerca relativo alla tesi di dottorato.
- dichiaro che la tesi di dottorato presenta elementi di innovazione per i quali è già stata attivata / si intende attivare la seguente procedura di tutela:

.....;

Altro (specificare):

.....

.....

.....

A tal fine:

- dichiaro di aver consegnato la copia integrale della tesi in formato elettronico tramite auto-archiviazione (upload) nel sito dell'Università; la tesi in formato elettronico sarà caricata automaticamente nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, dove rimarrà non accessibile fino allo scadere dell'embargo, e verrà consegnata mediante procedura telematica per il deposito legale presso la Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze;
- consegno la copia integrale della tesi in formato cartaceo presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo.

Data .19/03/2021..... Firma .. *Franco Bonato*

La presente dichiarazione è sottoscritta dall'interessato in presenza del dipendente addetto, ovvero sottoscritta e inviata, unitamente a copia fotostatica non autenticata di un documento di identità del dichiarante, all'ufficio competente via fax, ovvero tramite un incaricato, oppure a mezzo posta.

Firma del dipendente addetto

Ai sensi dell'art. 13 del D.Lgs. n. 196/03 si informa che il titolare del trattamento dei dati forniti è l'Università Ca' Foscari - Venezia.

I dati sono acquisiti e trattati esclusivamente per l'espletamento delle finalità istituzionali d'Ateneo; l'eventuale rifiuto di fornire i propri dati personali potrebbe comportare il mancato espletamento degli adempimenti necessari e delle procedure amministrative di gestione delle carriere studenti. Sono comunque riconosciuti i diritti di cui all'art. 7 D. Lgs. n. 196/03.

Abstract

Studente: Bonato Tiziano matricola: 956370

Dottorato: Scienze Ambientali

Ciclo: 33°

Titolo della tesi:

Contaminanti organici prioritari ed emergenti nel tratto pianiziale del Fiume Adige. Risultati dell'applicazione di un approccio integrato nello studio dello stato chimico.

Abstract:

Secondo una recente pubblicazione dell'Agenzia Europea dell'Ambiente (EEA), il prossimo decennio sarà cruciale per contrastare la crisi climatica e proteggere l'ambiente. È evidente che non è più rinviabile l'adozione di nuove strategie di crescita che prevedano il taglio netto delle emissioni. L'utilizzo delle risorse, nonché le politiche economiche, sociali e ambientali dovranno coesistere in un modello di sviluppo sostenibile. Non a caso il tema della tutela delle risorse idriche figura in due dei 17 Obiettivi di Sviluppo Sostenibile contenuti nell'Agenda 2030 delle Nazioni Unite. Basti pensare che secondo l'ultimo report del Joint Research Centre (JRC) della Commissione Europea, l'inquinamento chimico delle acque viene definito come uno dei principali problemi ambientali nel mondo. Sempre secondo il JRC, nel mondo ci sono oltre 131 milioni di sostanze chimiche registrate, ma solo 387.150 sono in qualche modo regolate nei mercati internazionali (CAS, 2017). Alcune sostanze sono definite per le loro caratteristiche di persistenza, bioaccumulo e tossicità (PBT). Queste sostanze, una volta immesse nell'ambiente acquatico, possono persistere anche per molti decenni, rappresentando quindi un rischio reale e significativo per la salute umana, duraturo nel tempo anche nel caso in cui queste siano state eliminate nei cicli produttivi o ne siano state ridotte le immissioni nell'ambiente. La presenza prolungata di molteplici sostanze negli ambienti acquatici, anche a basse concentrazioni, attraverso la complessità delle relazioni causali tra inquinamento chimico ed effetti ecologici, può determinare quello che viene definito un "effetto cocktail". In Europa, la Direttiva Quadro Acque prevede il monitoraggio da parte degli Stati membri di 45 sostanze definite "prioritarie in materia di acqua". Inoltre, la continua e rapida evoluzione tecnologica ha portato anche all'individuazione di contaminanti cosiddetti emergenti, per i quali gli effetti potenzialmente dannosi per l'ambiente e per la salute umana non sono ancora stati approfonditi e studiati a sufficienza. Con l'obiettivo di migliorare la conoscenza degli effetti diretti ed indiretti delle attività antropogeniche sulla risorsa acqua, il presente studio è stato condotto sull'Adige, il secondo fiume più lungo d'Italia. L'attenzione è stata posta sul medio e basso corso, in quanto sono i tratti meno studiati da questo punto di vista. I principali fattori di stress nel bacino dell'Adige sono rappresentati dallo scioglimento dei ghiacciai, dagli impianti di produzione di energia idroelettrica, dalle attività turistiche ed agronomiche. Questo lavoro vuole dare un contributo alla conoscenza dello stato chimico relativamente a diverse tipologie di sostanze riscontrate in campioni di matrici, sia abiotiche che biotiche (acqua, sedimenti, terreni golenali e pesce), raccolti durante numerose campagne condotte tra il 2018 e il 2020. Sono stati ricercati circa un centinaio di microinquinanti organici,

riscontando la presenza di idrocarburi policiclici aromatici, di prodotti per la cura personale (filtri UV e fragranze), di ritardanti di fiamma (bromurati e fosforati) in tutte le matrici analizzate. E proprio allo scopo di valutare eventuali effetti sinergici, sono stati condotti dei test ecotossicologici. Infine, riscontrata la presenza di alcuni ritardanti di fiamma "emergenti" nei campioni d'acqua, per questi composti sono stati condotti studi di uptake in piante di mais, al fine di valutarne l'eventuale trasferimento alla catena alimentare. Il mais, infatti, è una coltura molto diffusa nei terreni della bassa pianura Padana che vengono irrigati con l'acqua del fiume Adige.

According to a recent publication by the European Environment Agency (EEA), the next decade will be crucial in combating the climate crisis and protecting the environment. It is clear that the adoption of new growth strategies that provide for a net cut in emissions can no longer be postponed. The use of resources, as well as economic, social and environmental policies must coexist in a model of sustainable development. It is no coincidence that the issue of protecting water resources appears in two of the 17 Sustainable Development Goals contained in the United Nations 2030 Agenda. Suffice it to say that according to the latest report from the Joint Research Center (JRC) of the European Commission, chemical pollution of water is defined as one of the main environmental problems in the world. Also according to the JRC, there are over 131 million registered chemicals worldwide, but only 387,150 are somehow regulated in international markets (CAS, 2017). Some substances are defined by their characteristics of persistence, bioaccumulation and toxicity (PBT). These substances, once released into the aquatic environment, can persist even for many decades, thus representing a real and significant risk for human health, lasting over time even if they have been eliminated in the production cycles or have been reduced. emissions into the environment. The prolonged presence of multiple substances in aquatic environments, even at low concentrations, through the complexity of the causal relationships between chemical pollution and ecological effects, can determine what is called a "cocktail effect". In Europe, the Water Framework Directive provides for the monitoring by Member States of 45 substances defined as "water priorities". Furthermore, the continuous and rapid technological evolution has also led to the identification of so-called emerging contaminants, for which the potentially harmful effects for the environment and for human health have not yet been sufficiently investigated and studied. With the aim of improving knowledge of the direct and indirect effects of anthropogenic activities on the water resource, this study was conducted on the Adige, the second longest river in Italy. The focus was on the medium and low course, as they are the least studied features from this point of view. The main stressors in the Adige basin are represented by the melting of glaciers, hydroelectric power production plants, tourism and agronomic activities. This work aims to make a contribution to the knowledge of the chemical state in relation to different types of substances found in samples of both abiotic and biotic matrices (water, sediments, floodplains and fish), collected during numerous campaigns conducted between 2018 and 2020. About a hundred organic micropollutants were searched, finding the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons, personal care products (UV filters and fragrances), flame retardants (brominated and phosphorated) in all the matrices analyzed. And precisely in order to evaluate any synergistic effects, ecotoxicological tests were conducted. Finally, having found the presence of some "emerging" flame retardants in the water samples, uptake studies were conducted for these compounds in corn plants, in order to assess their possible transfer to the food chain. In fact, corn is a very widespread crop in the soils of the lower Po Valley which are irrigated with water from the Adige river.

27/2/2021

Firma

