



Gli inquinanti emergenti e le microplastiche nella Laguna di Venezia

Prof. Andrea Gambaro,

Dip.to di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari Venezia

Inquinanti Emergenti

Secondo la Direttiva 2013/39/CE, che modifica le direttive 2000/60/CE (Direttiva Quadro Acque) e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque, essi possono essere definiti come **“inquinanti attualmente non inseriti nei programmi di monitoraggio di routine a livello di Unione, ma che potrebbero presentare un rischio significativo tale da renderne necessaria la regolamentazione, in base ai loro potenziali effetti ecotossicologici e tossicologici oltre che alle loro concentrazioni nell’ambiente acquatico”**.

I contaminanti emergenti non sono necessariamente composti chimici di nuova formulazione, ma molto spesso sono sostanze in uso da decenni ma che solo negli ultimi anni hanno destato preoccupazione per la loro diffusione in ambiente ed i loro possibili effetti tossici per la salute dell’uomo e di altri organismi in generale. La pericolosità di queste sostanze è legata principalmente alla capacità di generare, individualmente e in miscela, effetti a lungo termine.

WATCH LIST

In ambito europeo è stata prevista la predisposizione di un elenco di controllo «**dinamico**», in periodico aggiornamento basato su diversi monitoraggi.

Sono state prodotte una prima ***Watch List*** seguita da una seconda: che **comprendono contaminanti emergenti di diversa tipologia e origine, quali estrogeni naturali e sintetici, pesticidi, sostanze farmaceutiche, composti chimici usati in cosmetica, alimenti e materiali.**

Oltre alle sostanze incluse nella *Watch List*, altri contaminanti emergenti hanno destato recentemente preoccupazione a causa della loro diffusione nell'ambiente acquatico, quali i PFAS, le fragranze e le microplastiche.

EU Watch List
2015/495

EU Watch List
2018/840

Substance	Class	WL 2015	WL 2018
17 α -Ethinylestradiol (EE2)	synthetic hormone	✓	✓
17 β -Estradiol (E2)	natural hormone	✓	✓
Estrone (E1)	natural hormone	✓	✓
Diclofenac	nonsteroidal anti-inflammatory drug	✓	
Amoxicillin	β -lactam antibiotic		✓
Ciprofloxacin	fluoroquinolone antibiotic		✓
Erythromycin	macrolide antibiotic	✓	✓
Clarithromycin	macrolide antibiotic	✓	✓
Azithromycin	macrolide antibiotic	✓	✓
Imidacloprid	neonicotinoid pesticide	✓	✓
Clothianidin	neonicotinoid pesticide	✓	✓
Thiacloprid	neonicotinoid pesticide	✓	✓
Thiamethoxam	neonicotinoid pesticide	✓	✓
Acetamiprid	neonicotinoid pesticide	✓	✓
Methiocarb	carbamate pesticide	✓	✓
Oxadiazon	oxadiazole herbicide	✓	
Metaflumizone	semicarbazone insecticide		✓
Triallate	thiocarbamate herbicide	✓	
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	antioxidant	✓	
2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EHMC)	UV filter	✓	

Microplastiche

Cosa sono?

ECHA 2019

«Materiali costituito da particelle solide che contengono polimeri»

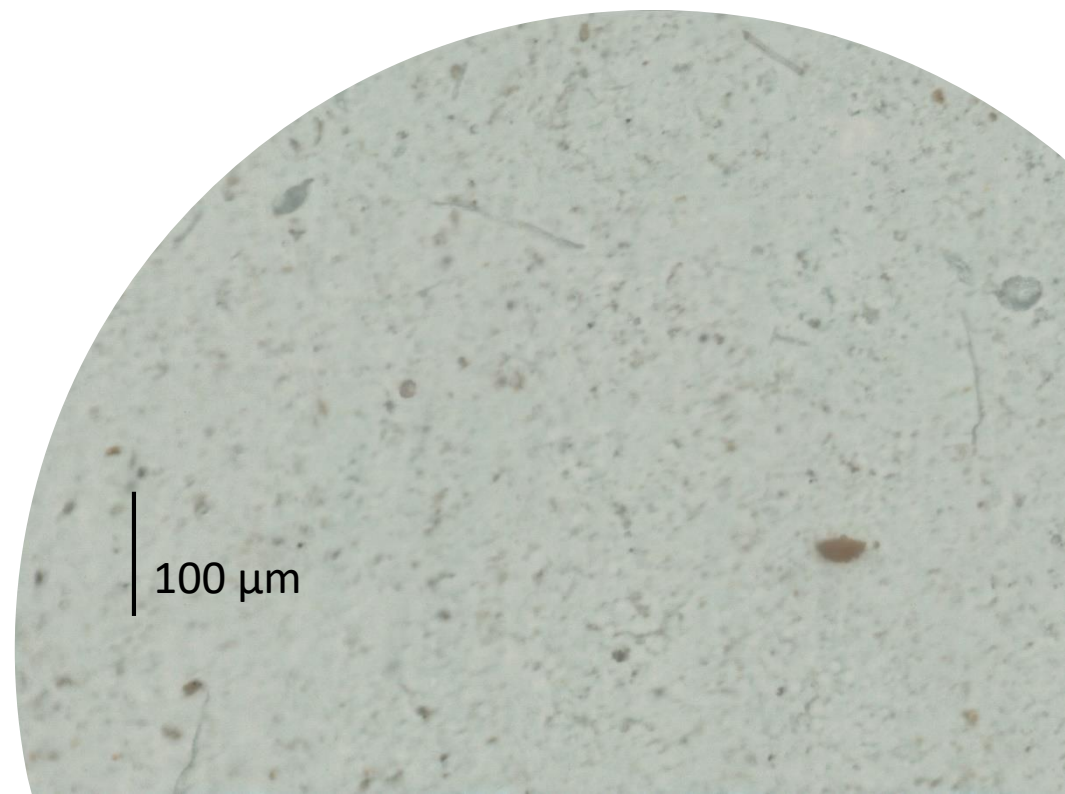


Particles: 1nm- 5mm

Fibers: 3nm- 15mm

SMALL MICROPLASTICS < 100 μm

MACROPLASTICA	>2,5 cm
MESOPLASTICA	2,5 cm – 1mm
MICROPLASTICA	5 mm – 1 μm
NANOPLASTICA	1 μm – 1 nm



Microplastiche Inquinanti Emergenti (UNEP 2017)

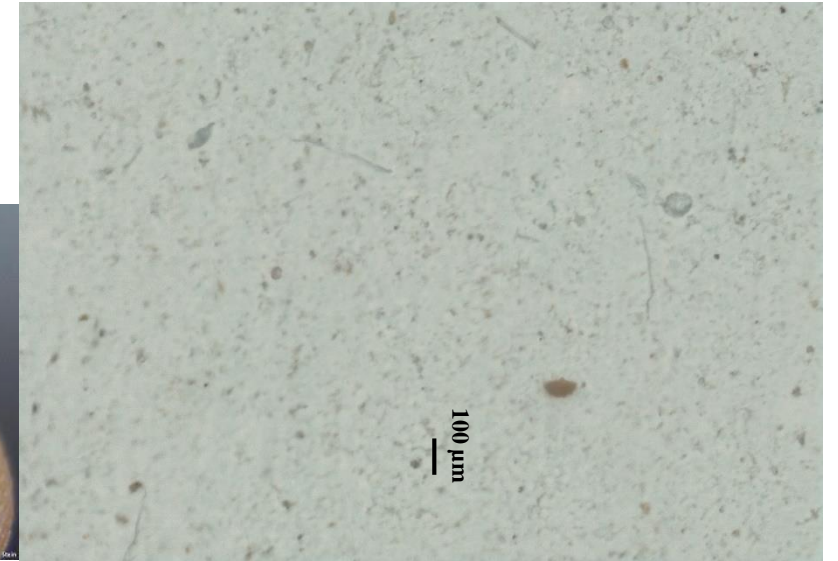
Macroplastiche



Mesoplastiche



Quanto piccole sono le microplastiche?



Microplastiche primarie



Microplastiche secondarie

ECHA 2019



Particelle: 1nm- 5mm
Fibre: 3nm- 15mm

Effetti e tossicità per gli esseri viventi

INGESTIONE:

BLOCCANO APPENDICI DI ALIMENTAZ.
OSTACOLO IL PASSAGGIO DEL CIBO
PSEUDO-SAZIETA'

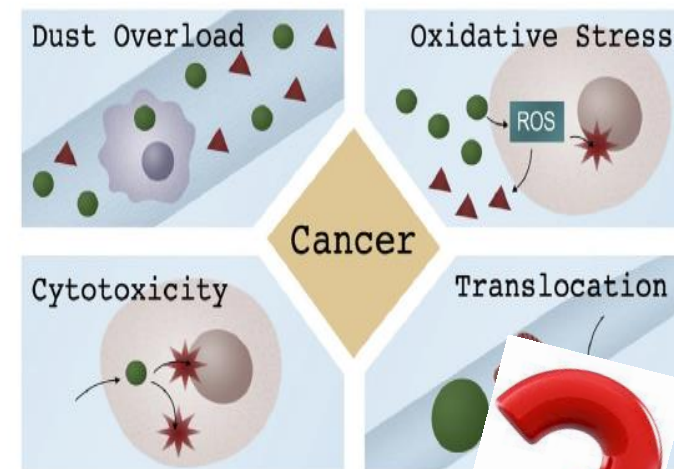
LEACHING:

ADDITIVI E
INQUINANTI
ORGANICI ADSROBITI

ENTRANO NELLA
CATENA TROFICA

EFFETTI SULL'UOMO:

INGESTIONE, INALAZIONE,
CONTATTO DERMICO



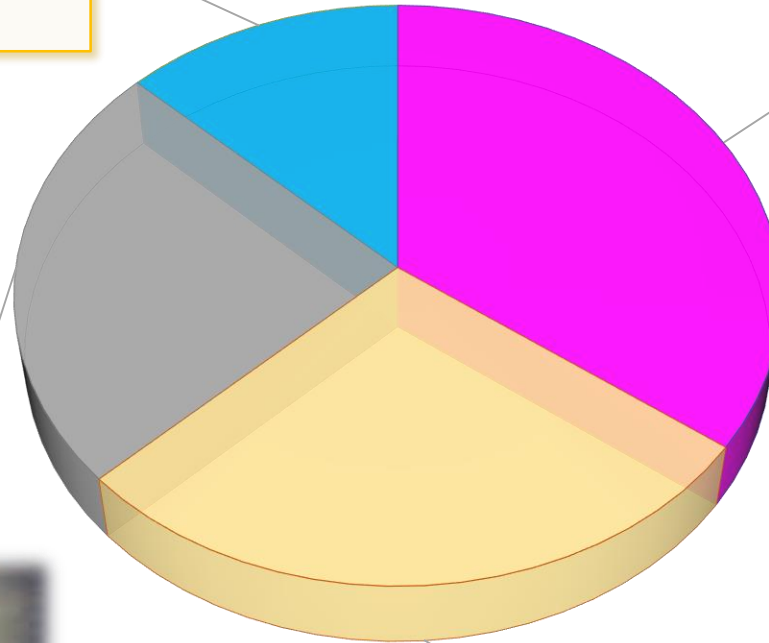
Le SMPs di dimensioni più piccole sono quindi le più pericolose perché possono essere ingerite da macro e micro invertebrati

SORGENTI: PRIMARIE E SECONDARIE



vernici, cosmetici, pilling, scrubs,
plastic pellets
13%

SORGENTI PRIMARIE



Lavatrici
35%



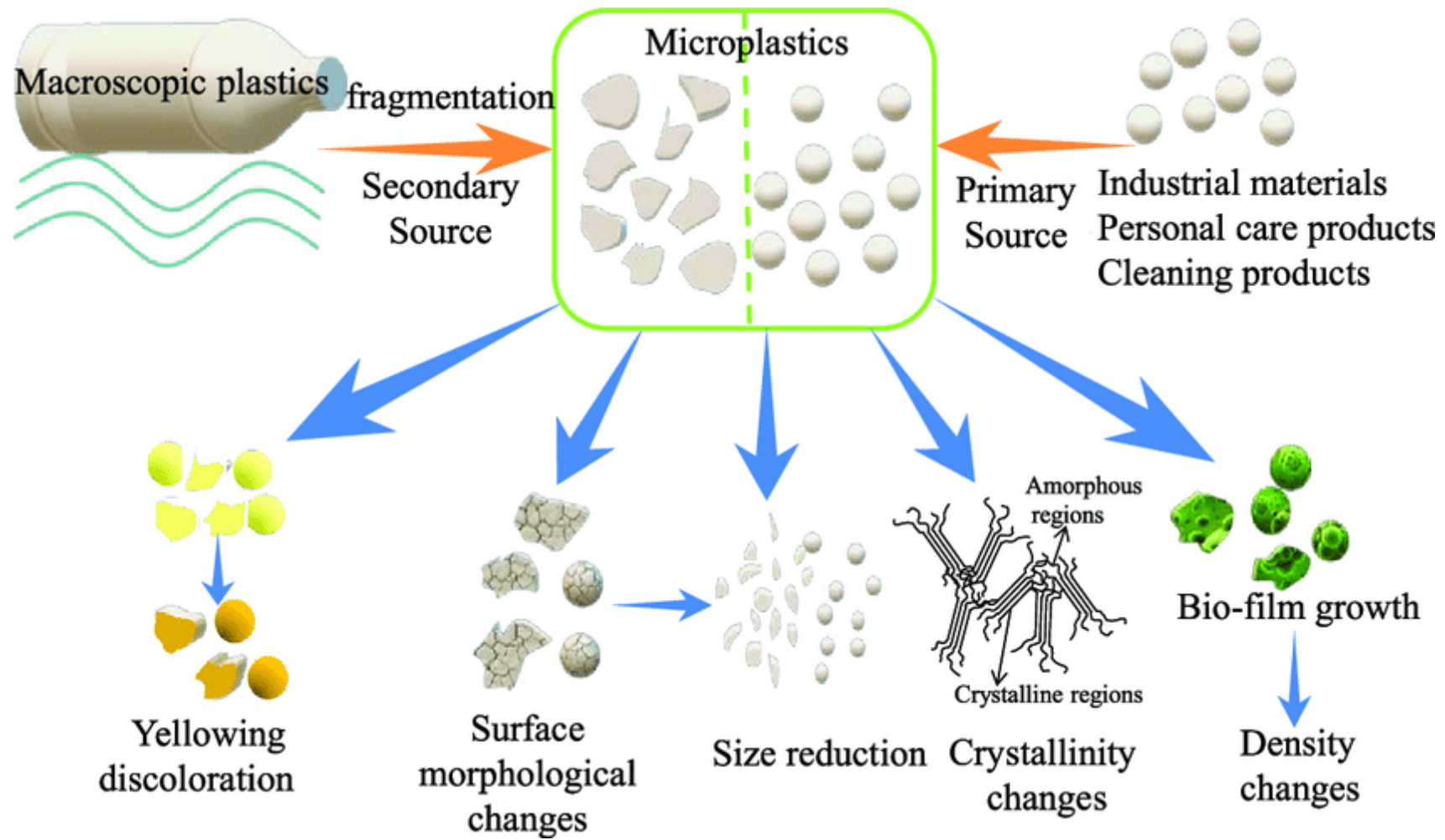
City dust
24%



Usura
pneumatici
28%



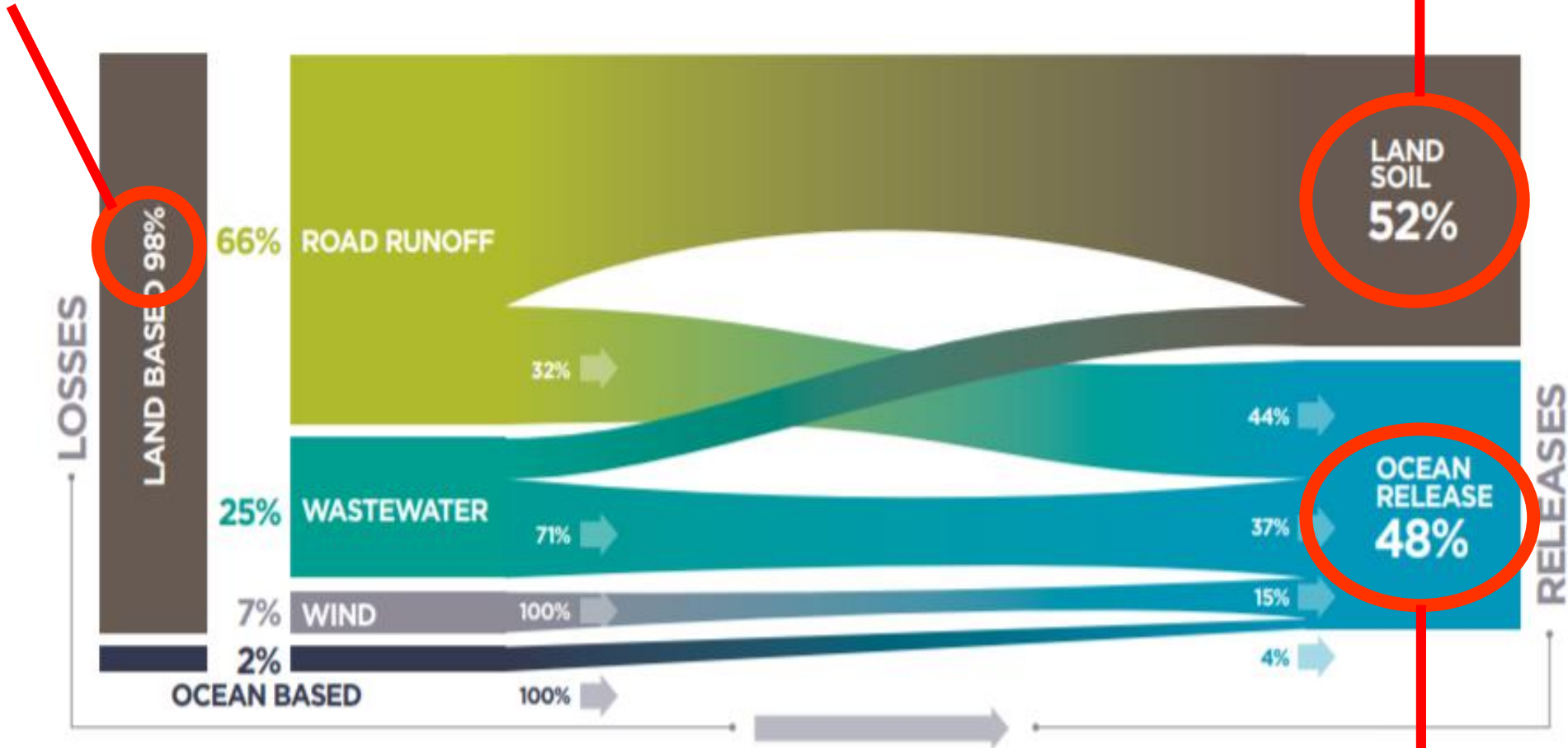
MICROPLASTICHE SECONDARIE



DISTRIBUZIONE E TRASPORTO NELL'AMBIENTE

98% DELLE PERDITE È GENERATA NEL SUOLO

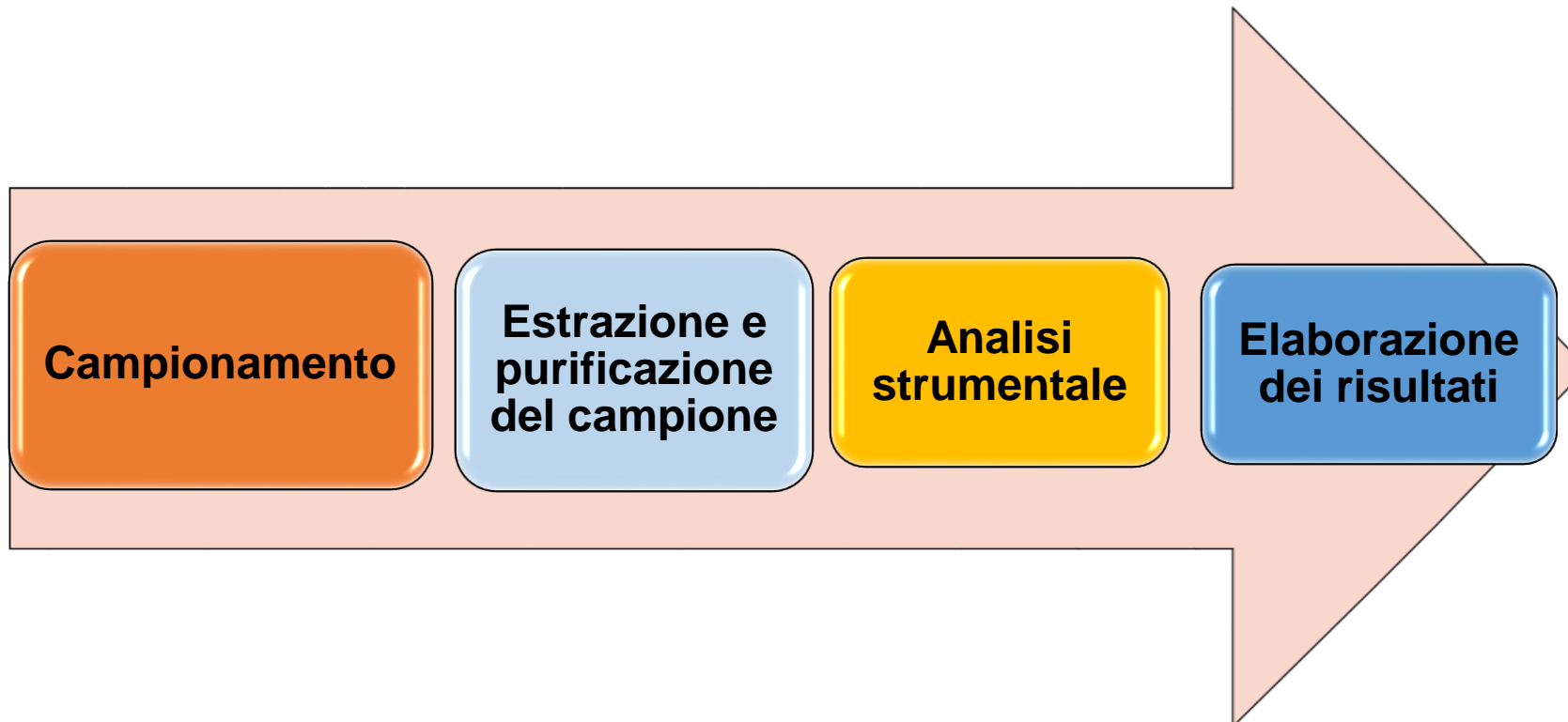
52% DEL RILASCIO AVVIENE NEL SUOLO



48% DEL RILASCIO AVVIENE NEGLI OCEANI

Determinazione delle Small Microplastics (SMPs, <math><100\mu\text{m}</math>)

Non esistono ancora metodi standardizzati e materiali di riferimento per l'analisi delle microplastiche



1) Campionamento

in letteratura il limite inferiore delle particelle analizzate è spesso definito dalle tecniche di campionamento; per questo motivo, le particelle più piccole sono molto spesso trascurate.

Contaminazione

Aspetto **molto importante** perché può portare ad una sovrastima o ad una sottostima elevata delle SMPs nel campione

La contaminazione durante il campionamento e in laboratorio può derivare:

dal materiale utilizzato per campionare, dagli indumenti degli operatori, dall'ambiente di laboratorio, reagenti e strumenti utilizzati.



**Clean Room (ISO 7)
plastic free**

IMPORTANZA DEI BIANCHI PROCEDURALI IN CAMPO E IN LABORATORIO

2) ESTRAZIONE DEL CAMPIONE: Step necessario soprattutto per matrici complesse (come sedimenti, suoli e biota).

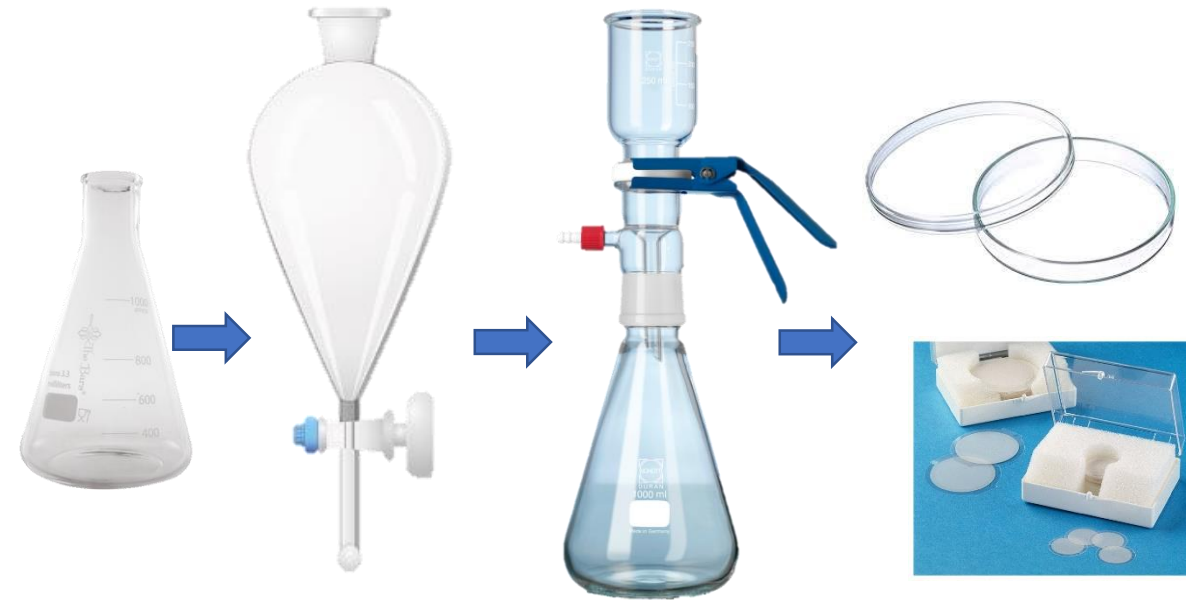
Presenza di **materiale di diversa origine (particolato, polvere, materiale biologico)** in grado di interferire con l'analisi ed indurre la formazione di aggregati.



SOTTOSTIMA DELLE SMPs E INTERFERENZE NELL'IDENTIFICAZIONI POLIMERICHE

Diverse procedure possono essere utilizzate: DIGESTIONI ENZIMATICHE, FLOTTAZIONI, OLEOESTRAZIONI, ACIDI ecc..

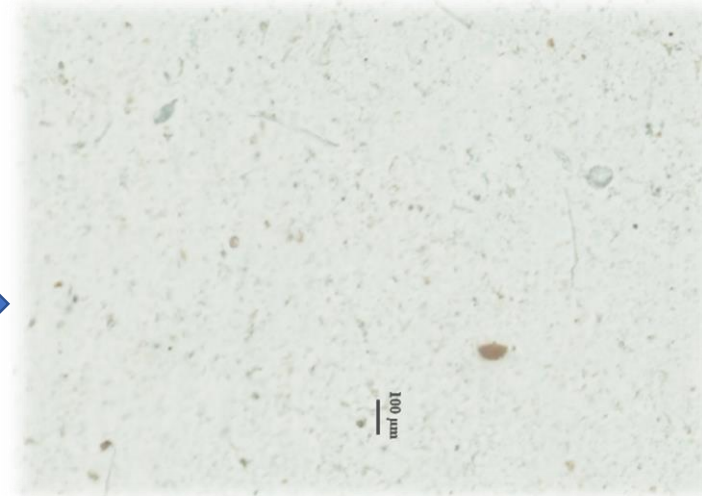
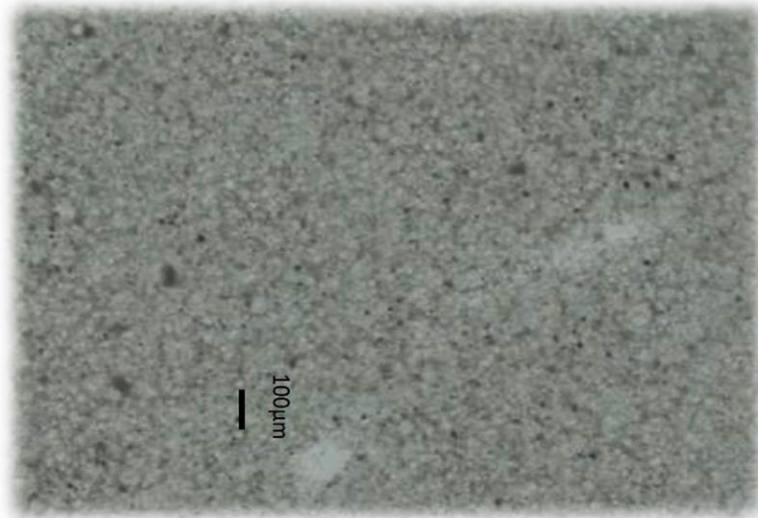
PURIFICAZIONE DEL CAMPIONE: step necessario per eliminare eventuali interferenze sulla superficie delle SMPs durante la filtrazione



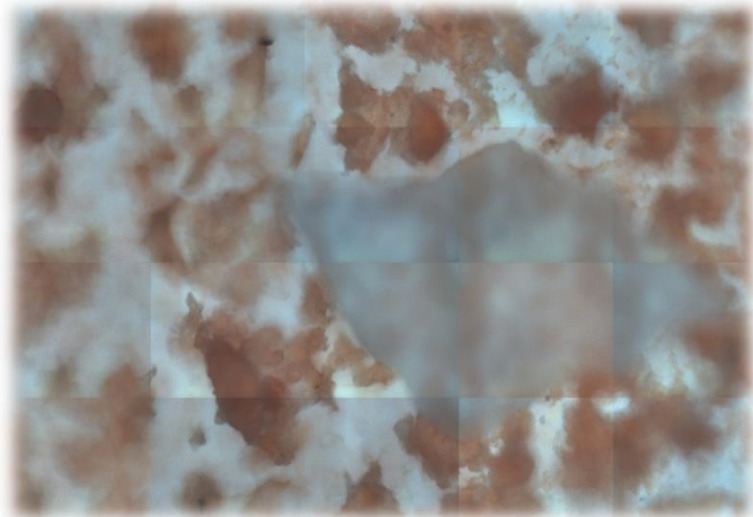
UTILIZZO DI SOLO MATERIALE IN VETRO O IN ACCIAIO

Esempio: Utilizzo di alcoli

Esempio di FILTRI PRIMA E DOPO UNA CORRETTA ESTRAZIONE E PURIFICAZIONE



Sedimento
Sacca Sessola-
Laguna di Venezia



Ostriche
Laguna di Venezia

3) Analisi strumentale

Oltre ad aver fornito una chiara definizione delle microplastiche l'ECHA (European Chemical Agency) ha evidenziato la necessità **dell'identificazione polimerica delle SMPs**



Tecniche microscopiche:

conta e classificazione per forma NO IDENTIFICAZIONE CHIMICA



Tecniche Spettroscopiche

Spettroscopia Infrarossa e Raman

Identificazione chimica delle particelle, additivi e gli interferenti della matrice

Se associata alla microscopia permette di valutarne forma e numero (limite : fino a 5 μm con il $\mu\text{-FT-IR}$; nanoplastiche con $\mu\text{-Raman}$)



Tecniche cromatografiche (Pyr-GC/MS)

Permettono di identificare chimicamente le particelle ma non di quantificarle o classificarle in base alla forma

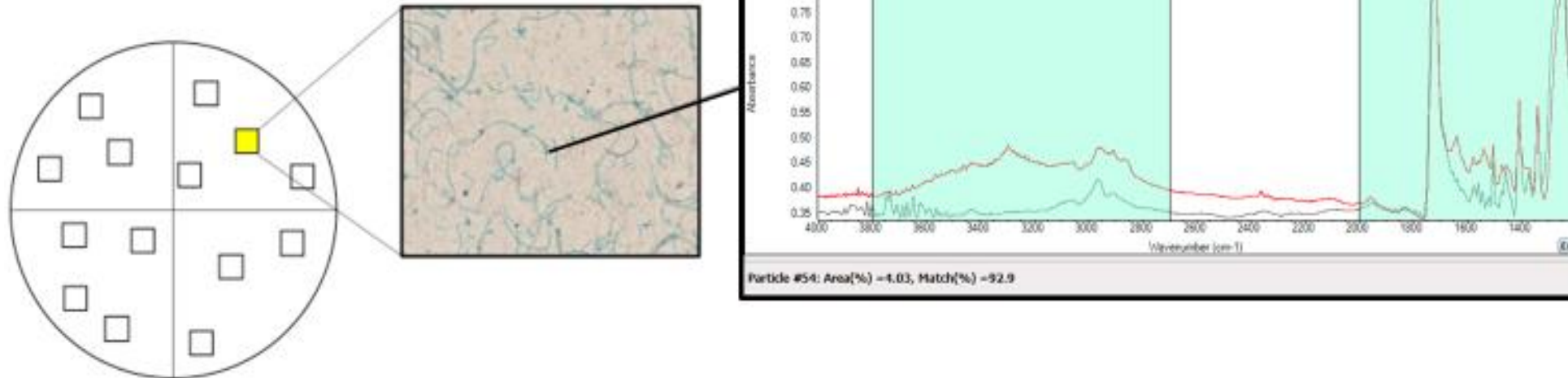
Permettono di identificare anche gli additivi e i contaminanti correlati

Simultanea QUANTIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DELLE SMPs (<100 μm)

Messa a punto del metodo di conta e identificazione con Micro FT-IR

QUANTIFICAZIONE ATTRAVERSO L'ANALISI DI CAMPI CONTA RANDOMIZZATI SUL FILTRO

- detector "cooled" MCT ad azoto liquido;
- modalità trasmissione
- ogni campo : 1300 μm x 1200 μm (area 1,560 mm^2)
- apertura di 100 μm x 100 μm
- risoluzione spaziale (step size scanning): 100 μm , spettrale: 4 cm^{-1}
- obiettivo ottico di 100x.



**OGNI PARTICELLA SELEZIONATA VIENE IDENTIFICATA TRAMITE LA
RACCOLTA DEGLI SPETTRI**



All'interno del progetto:

Venezia 2021 **“Programma di ricerca scientifica per una laguna “regolata”**

Linea di ricerca: Linea 2.3

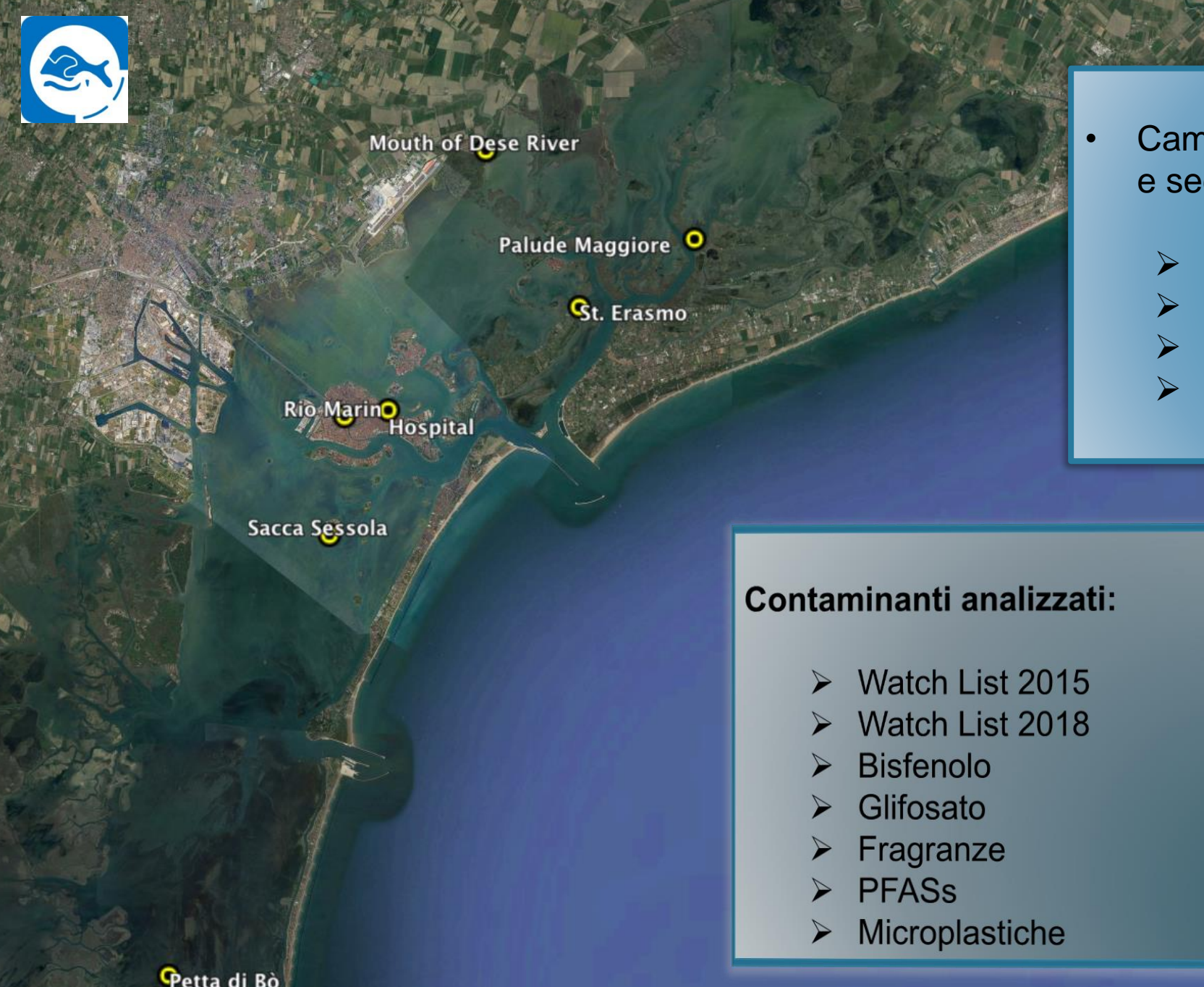
“Contaminanti emergenti in laguna, esposizione ed effetti”

Partner di progetto:

Dip. di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari

Dip.to di Biomedicina Comparata e Alimentazione, Università di Padova

Istituto di Scienze Polari (ISP), CNR



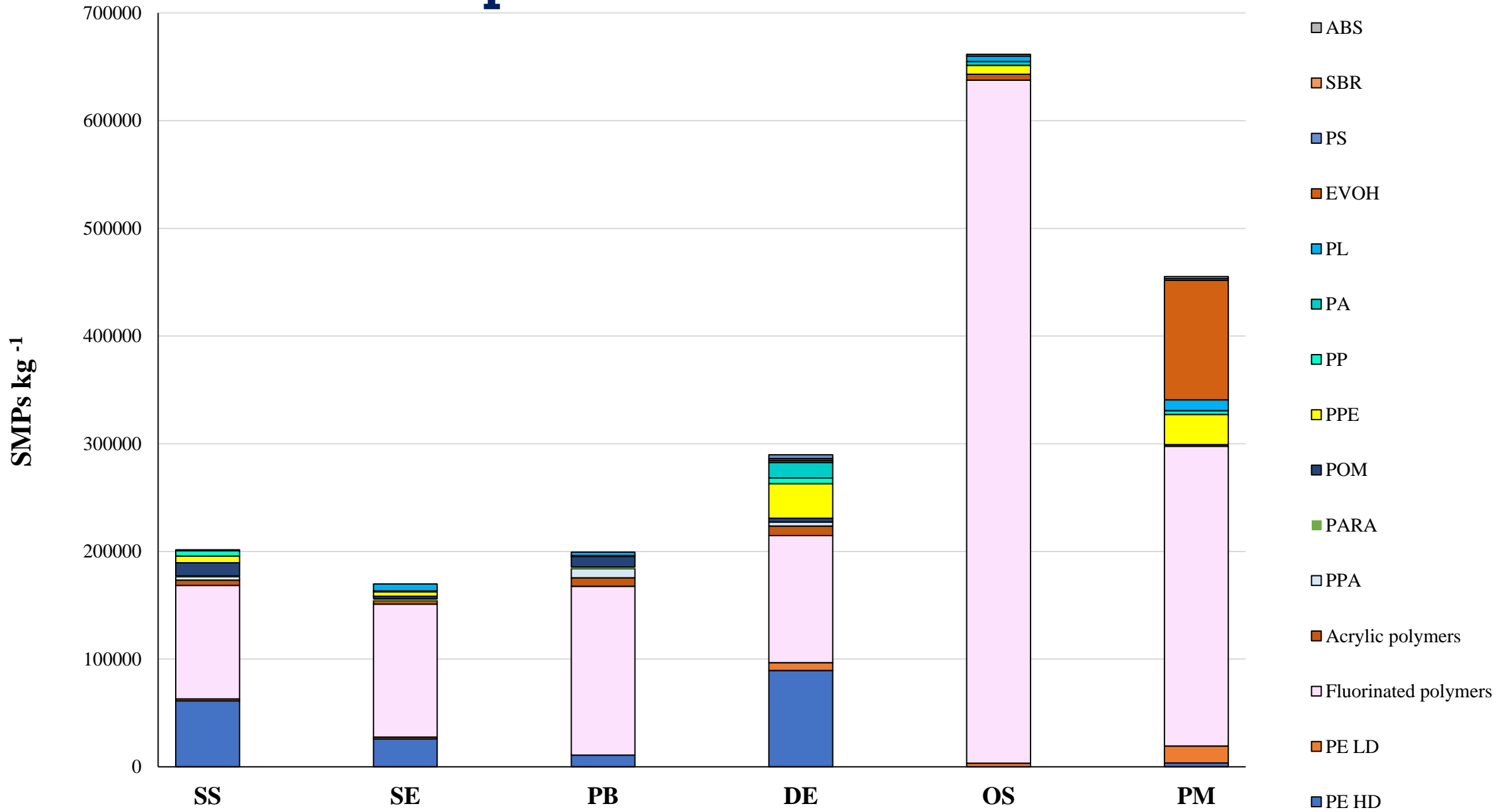
- Campagne di campionamento di acqua e sedimento:
 - Aprile-maggio 2019 - **primavera**
 - Ottobre-novembre 2019 - **autunno**
 - Luglio 2020 - **estate**
 - Gennaio 2021 – **inverno**

Contaminanti analizzati:

- Watch List 2015
- Watch List 2018
- Bisfenolo
- Glifosato
- Fragranze
- PFASs
- Microplastiche

Petta di Bò

Microplastiche: **SEDIMENTI**



Valutazione del rischio associato all'esposizione degli organismi lagunari a contaminanti emergenti

- Valutazione dell'esposizione degli organismi lagunari ai contaminanti di interesse per via modellistica attraverso:
 - Sviluppo di un **inventario delle emissioni** di questi contaminanti nell'area oggetto di studio integrando informazioni sulle quantità di vendita regionali con dati sulla distribuzione spaziale degli utilizzatori,
 - **Stima delle concentrazioni in acqua e sedimento** di queste sostanze attraverso l'applicazione di un **modello multi-compartimentale** di distribuzione e trasporto dei contaminanti nell'ambiente lagunare.

Inventario delle emissioni: Uso di strumenti GIS



Farmaci

Anti-infiammatori non steroidei

- Diclofenac (**DIC**)

Antibiotici penicillinici

- Amoxicillina (**AMO**)

Antibiotici chinolonici

- Ciprofloxacina (**CIP**)

Antibiotici macrolidi

- Eritromicina (**ERY**)
- Claritromicina (**CLA**)
- Azitromicina (**AZI**)

Ormoni

- 17-alfa-etinilestradiolo (**EE₂**)
- 17-beta-estradiolo (**E₂**)
- Estrone (**E₁**)

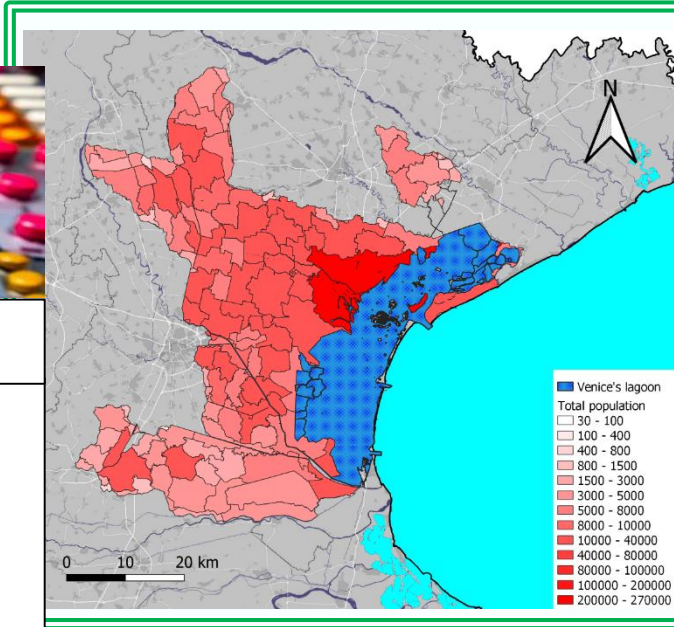
➤ Farmaci per **uso umano**

➤ Farmaci per **uso animale**

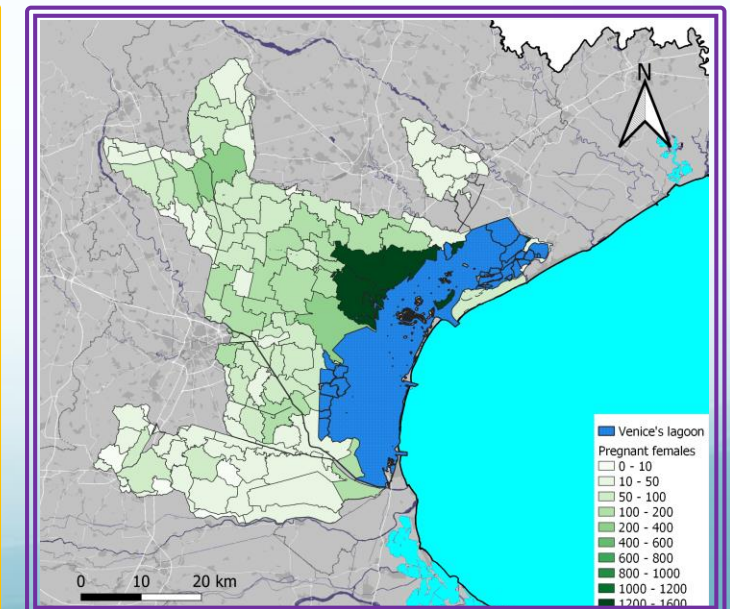
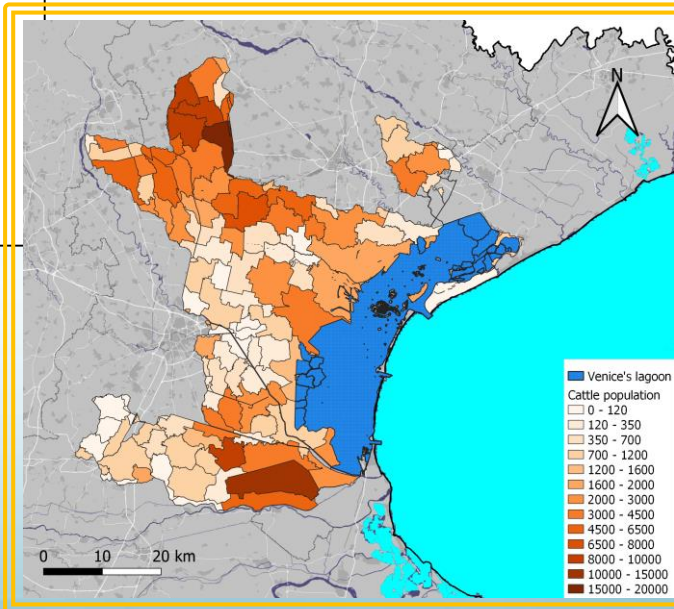
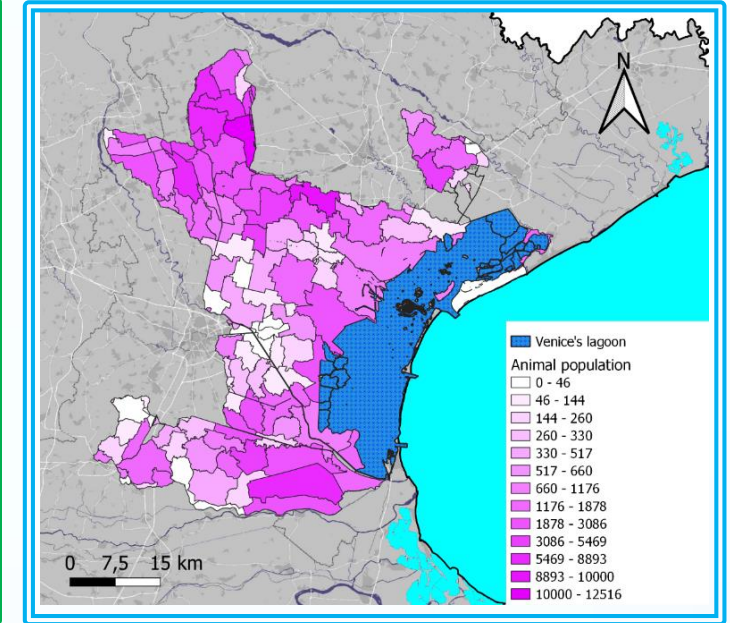
➤ Escrezione naturale di ormoni da

persone e animali

Popolazione umana



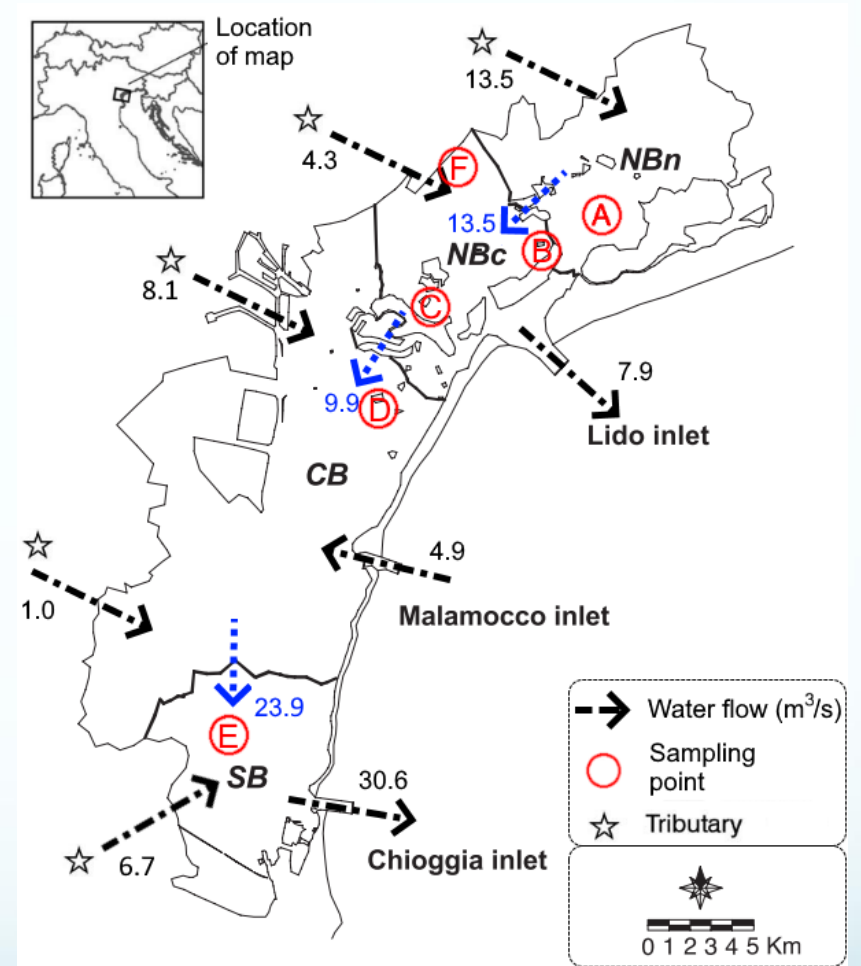
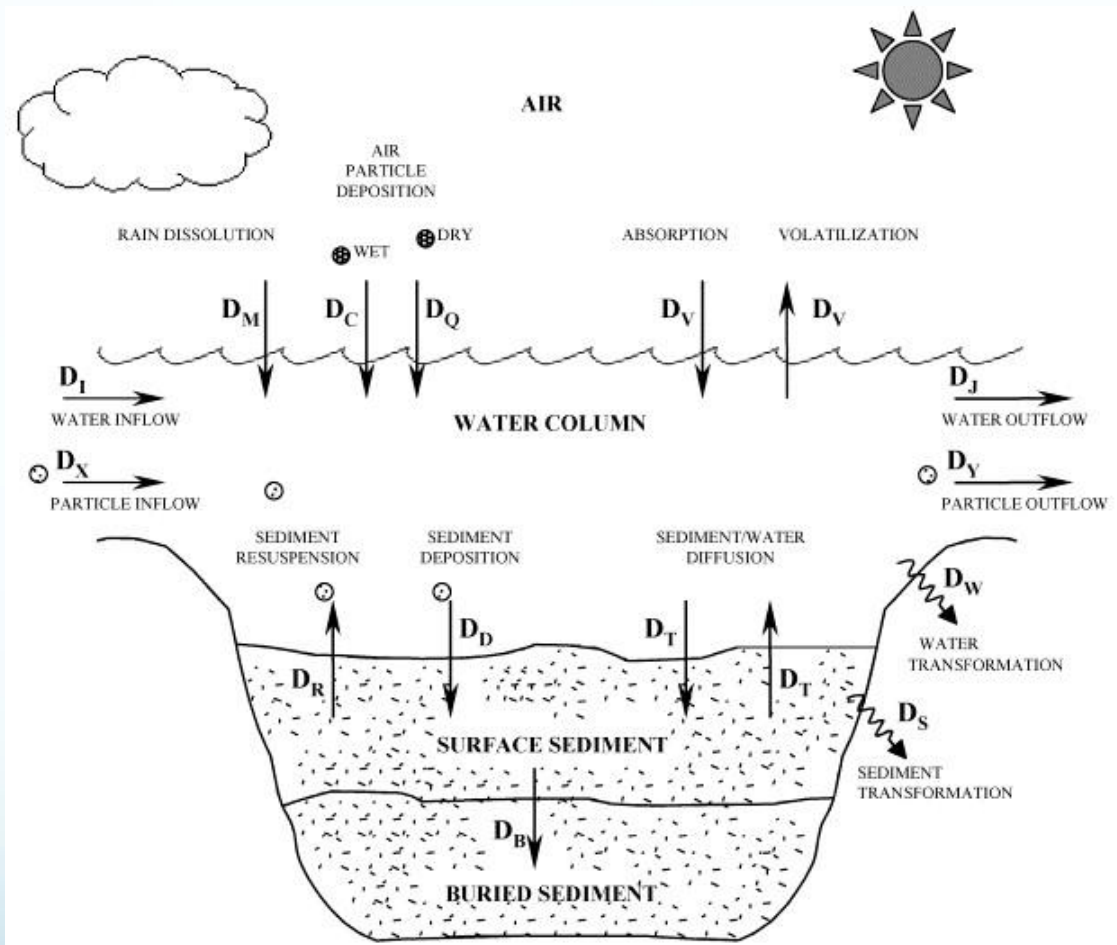
Popolazione animale



Popolazione di bovini

Popolazione di donne incinte

Modello multi-compartimentale



Il modello multi-compartimentale di distribuzione e trasporto dei contaminanti utilizza equazioni di bilancio di massa per descrivere i flussi dei contaminanti emergenti tra i compartimenti ambientali (ad esempio acqua, sedimenti e aria).

La laguna di Venezia è stata rappresentata considerandola suddivisa in quattro sottobacini.



Grazie per l'attenzione