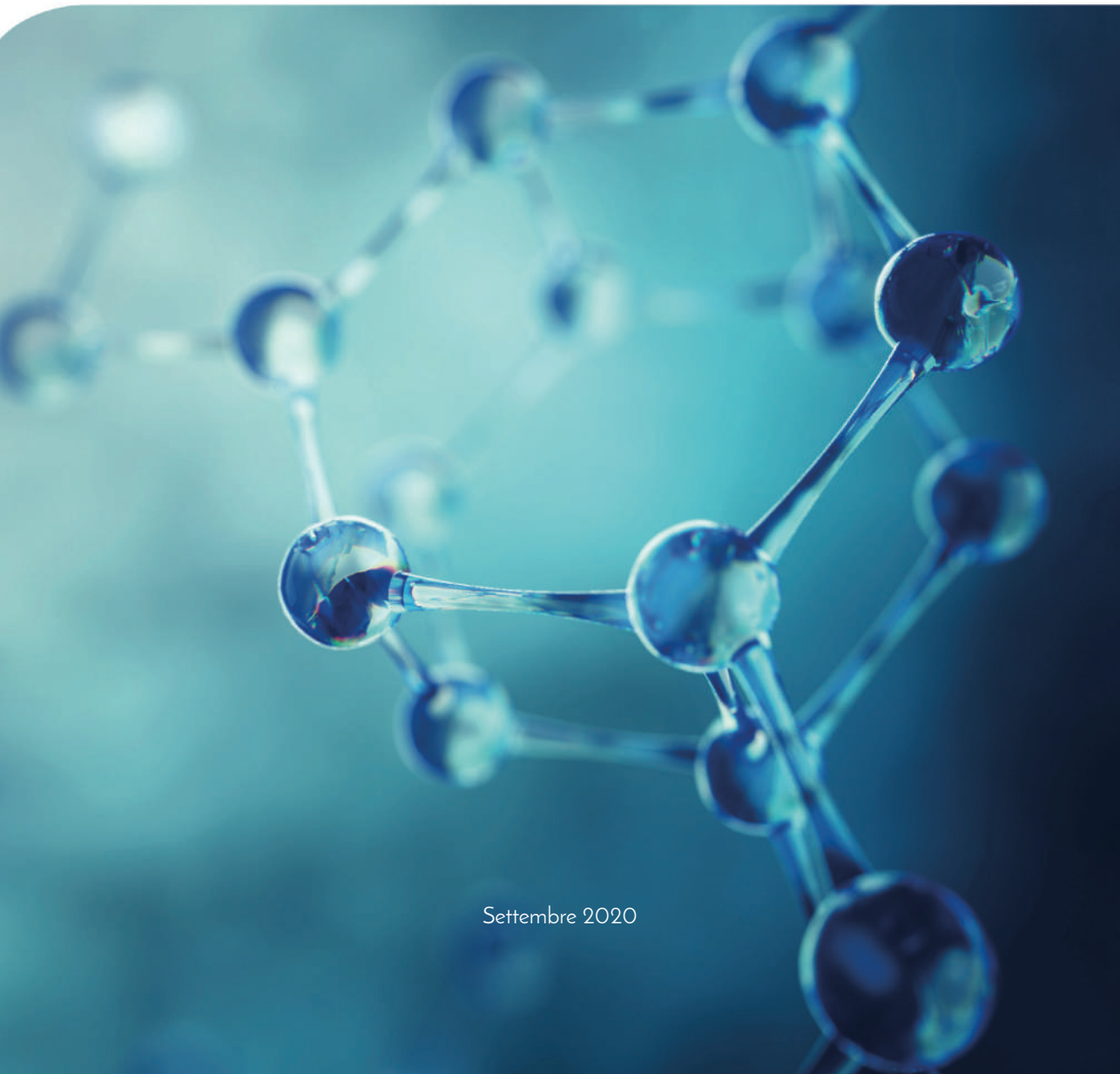
LE2C
LOMBARDY ENERGY CLEANTECH CLUSTER

Rapporto del Gruppo di Lavoro-MIE

INQUINANTI EMERGENTI

Quadro delle conoscenze sulla presenza, le tecnologie di contenimento e lo stato della ricerca su microinquinanti e microplastiche nei comparti acquatici lombardi



Settembre 2020

© LE2C – Lombardy Energy Cleantech Cluster – 2020

ISBN: 9788894555707

Il contenuto del documento è di proprietà di Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C).
Il documento è distribuito nei termini e nelle condizioni relativi alla licenza Creative Commons Attribuzione 4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Progettazione grafica e stampa a cura di creative-farm.it

Stampato su carta Fedrigoni Symbol Freelife Satin, composta da pura cellulosa ECF e da un elevato contenuto (superiore al 40%) di fibre di riciclo selezionate.

PUBBLICAZIONE
Rapporto delle attività del Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE), coordinato da Gianni Tartari e Giovanni Bergna per conto di Lombardy Energy Cleantech Cluster, sviluppate tra febbraio 2018 e aprile 2020.

Data pubblicazione: **settembre 2020**.

CURATORI DEL VOLUME
Documento edito a cura di: Gianni Tartari (CNR-IRSA/LE2C), Giovanni Bergna (Lariana Depur), Anna Rizzo (LE2C), Francesca Lazzari (LE2C), Marco Lietti (LE2C), Chiara Brioschi (LE2C).

AUTORI
Il volume è stato realizzato grazie al contributo degli Esperti che hanno partecipato ai lavori del GdL-MIE, i cui nomi sono riportati nell'Appendice 5, e da altri Esperti esterni che hanno collaborato nei Sottogruppi di Lavoro (SdL): 1) *Gruppo Elaborazione ed Interpretazione dei Dati* (GID); 2) *Tecnologie*; 3) *Microplastiche*, coordinati rispettivamente da: Arianna Azzellino, Manuela Antonelli e Francesca Malpei (Politecnico di Milano-DICA) e Valeria Mezzanotte (Università degli Studi di Milano Bicocca).
Gli Autori delle sintesi dei risultati degli SdL sono indicati all'inizio di ciascuno dei tre capitoli che formano la sezione "Microinquinanti e microplastiche nelle acque lombarde". Le restanti parti del volume sono state preparate dai Curatori del volume in collaborazione con i Coordinatori dei SdL.

In caso di citazione del Rapporto si suggerisce di indicare la fonte come qui riportato.

Citazione dell'intero volume:

GdL-MIE. 2020. *Inquinanti Emergenti*. A cura di: Tartari G., Bergna G., Lietti M., Rizzo A., Lazzari F. e Brioschi C. Lombardy Energy Cleantech Cluster, Milano. 249 pp.

Citazione dei risultati dei Sottogruppi di Lavoro riportati nei capitoli 1-3:

Azzellino A, Antonelli M., Cantoni B., Castiglioni S., Di Guardo A., Giglioli S., Guzzella L., Malacrida C., Polesello S., Tani S. 2020. *Raccolta, elaborazione ed interpretazione dei dati dei microinquinanti emergenti nelle acque lombarde*. In: GdL-MIE. *Inquinanti Emergenti*. A cura di: Tartari G., Bergna G., Lietti M., Rizzo A., Lazzari F. e Brioschi C. Lombardy Energy Cleantech Cluster, Milano: 64-113.

Antonelli M., Benzoni S., Bergna G., Bernardi M., Bertanza G., Cantoni B., Delli Compagni R., Gugliandolo M.C., Malpei F., Mezzanotte V., Pannuzzo B., Porro E. 2020. *Contaminazione e rimozione di microinquinanti emergenti in acque reflue e in acque destinate al consumo umano*. In: GdL-MIE. *Inquinanti Emergenti*. A cura di: Tartari G., Bergna G., Lietti M., Rizzo A., Lazzari F. e Brioschi C. Lombardy Energy Cleantech Cluster, Milano: 116-162.

Malpei F., Antonelli M., Bergna G., Bernasconi M., Binelli A., Depero L.E., Di Guardo A., Federici S., Gabrielli M., Galafassi S., Gugliandolo M.C., Magni S., Malacrida C., Mossotti R., Pedrazzani R., Sala A., Stefanoni M., Terzaghi E., Volta P. 2020. *Microplastiche nel comparto acquatico*. In: GdL-MIE. *Inquinanti Emergenti*. A cura di: Tartari G., Bergna G., Lietti M., Rizzo A., Lazzari F. e Brioschi C. Lombardy Energy Cleantech Cluster, Milano: 164-210.

RINGRAZIAMENTI

Il Cluster LE2C ringrazia tutti gli Enti, i partecipanti al GdL-MIE e gli Esperti esterni che, nel periodo febbraio 2018-Aprile 2020, hanno contribuito alla realizzazione di questo documento. Un ringraziamento particolare va a Viviane Iacone e a Marco Parini, Regione Lombardia, Direzione Generale Territorio e Protezione Civile, che hanno sostenuto, agevolato e indirizzato il lavoro del GdL-MIE.

Il GdL-MIE rivolge un ringraziamento particolare anche alla Commissione Internazionale per la Protezione delle acque Italo-Svizzere (CIPAIS) per aver concesso l'uso dei dati di monitoraggio delle campagne condotte sulle acque superficiali, sui sedimenti e i comparti biologici oggetto delle azioni volte alla salvaguardia della qualità dei Laghi Maggiore e Lugano.

Infine, i Curatori del volume e gli Autori ringraziano Carmen Disanto, Direttrice del Cluster LE2C, per aver creato le condizioni per l'avvio del GdL-MIE, creduto fin dall'inizio e sostenuto con grande determinazione in corso d'opera gli obbiettivi del Gruppo di Lavoro, nonché garantito rapporti super partes con e tra gli Enti e le Istituzioni coinvolte nel progetto.

PREFAZIONE

Perseguire obiettivi di tutela delle risorse idriche implica lo sviluppo di politiche complesse. Occorre infatti incidere su un insieme eterogeneo di fenomeni che sono all'origine della compromissione dello stato ecologico della risorsa e far convergere sugli obiettivi la consapevolezza di una platea frammentata di soggetti che hanno competenze negli usi delle acque e del territorio. È necessaria, cioè, un'azione caratterizzata da grande pervasività. È onesto riconoscere che si tratta di un cammino denso di difficoltà che deve passare anche da un'evoluzione culturale, che ad esempio veda lo spostarsi dal concetto di diritto all'uso a quello della sua sostenibilità. Non ha aiutato il fatto che l'obiettivo di tutela delle risorse idriche non sia stato, se non occasionalmente, in posizione di rilievo nelle scale di priorità delle politiche pubbliche, un po' a tutti i livelli. La direttiva quadro acque (2000/60/CE) ha dato un impulso e un indirizzo rilevante in questa direzione, ma ancora molto è da fare.

Chi opera in questo ambito sa che, per procedere con efficacia, è essenziale potersi poggiare su basi conoscitive approfondite e adeguate, che permettano di capire il degrado, le fonti, i fenomeni di diffusione, i processi di evoluzione, i rischi per la salute e l'ambiente, lo sviluppo delle tecnologie per contenere gli impatti e ripararvi.

Pur se siamo in una fase in cui ancora, anche nella nostra regione, non si sono vinte tutte le battaglie più tradizionali e basilari finalizzate al contenimento delle pressioni che impattano sulla qualità delle acque, si è però consapevoli dell'esistenza di ampi ambiti di problematicità che in parte sono nuovi, originati ad esempio da nuovi materiali che entrano nei cicli produttivi, in parte sono solo una nuova consapevolezza, come ad esempio il tema delle micro plastiche.

Siamo oggi certi che per raggiungere risultati evidenti negli obiettivi di tutela delle risorse idriche occorre accelerare i tempi di crescita del sistema delle conoscenze che sono alla base delle politiche. E' da qui che abbiamo da subito considerato con grande interesse il progetto di lavoro formulato a inizio 2018 da Lombardy Energy Cleantech Cluster, con l'ipotesi di costituire un Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti e Prioritari che, passo dopo passo, costruisse e rafforzasse una rete di soggetti che, oltre i confini disciplinari e organizzativi consolidati, operassero come un "laboratorio aperto", costruendo una prassi e un modello di piena circolarità di informazioni e conoscenze, che fossero da input a un accrescimento delle potenzialità di conoscenza, comprensione e propositività.

Non era una scommessa dall'esito scontato, nel nostro Paese prevale ancora una cultura della separatezza e della frammentazione, sia in ambito scientifico che operativo, e collocarsi su nuove traiettorie implica impegno, perseveranza e una forte focalizzazione sugli obiettivi di sistema. Ma il lavoro che qui si presenta è la dimostrazione del successo che questa iniziativa ha avuto, che si basa sul fatto che tutti i partecipanti hanno condiviso la centralità dei problemi, la loro complessità e l'intenzionalità di accelerare i tempi di crescita della conoscenza per porsi su nuovi paradigmi e vincere le sfide. Non scoraggia il percorso impervio se si è adeguatamente attrezzati per percorrerlo. L'inizio è sempre più difficoltoso, ma riteniamo si sia sulla buona strada!

25 maggio 2020

Viviane Iacone
D.G. Territorio e protezione civile - Regione Lombardia

All'inizio del 2018 l'Area di Competenza *Water Energy Nexus* di Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C) ha proposto a Regione Lombardia l'avvio di un Gruppo di Lavoro sui "Microinquinanti emergenti e prioritari" (GdL-MIE) con il duplice obiettivo di rivelare lo stato dell'arte sulla presenza, diffusione e pericolosità dei MIE nelle acque lombarde ed, al contempo, contribuire alla diffusione di informazioni dettagliate che possano essere di stimolo per l'implementazione di azioni di monitoraggio e contenimento coerenti.

Il GdL-MIE ha da allora focalizzato la propria attenzione su dati, modalità di raccolta, luoghi di campionamento, comparti oggetto di misura, ecc. disponibili sui microinquinanti emergenti misurati negli ambienti acquatici (acque naturali e potabili) in Lombardia. Con il coinvolgimento di un ampio numero di attori regionali è stata avviata una proficua collaborazione tra settori della ricerca e delle università e imprese del settore, impegnate sia nelle tecnologie di misurazione di microinquinanti e microplastiche che di trattamento delle acque reflue.

Il lavoro è stato ulteriormente valorizzato dalla collaborazione con il *Joint Research Centre* (JRC) di Ispra (Varese) che ha consentito l'accesso ai dati resi disponibili nella piattaforma IPCHEM (*Information Platform for Chemical Monitoring*), voluta dalla Commissione Europea e sviluppata dallo stesso JRC per la condivisione dei dati a scala europea nei settori del monitoraggio ambientale, bio-monitoraggio umano, alimenti e mangimi, prodotti e aria all'interno degli edifici.

Questo rapporto rappresenta la sintesi delle attività svolte nell'arco di un biennio da 14 Enti e oltre 50 ricercatori e tecnici. Un gruppo di lavoro affiatato, entusiasta e caratterizzato da un elevato grado di interdisciplinarietà che ha permesso di raccogliere ed analizzare un ampio spettro di informazioni oltre che di mettere a punto un approccio analitico utile anche in altre circostanze. La finalizzazione di questo documento è coincisa con i mesi di inizio della pandemia da SARS-CoV-2 ed è quindi doveroso, da parte mia, ricordare l'impegno di ricercatori e aziende del Servizio Idrico Integrato, associate al Cluster LE2C e partecipanti al GdL-MIE, profuso nella primavera 2020 per comprendere se le acque naturali, destinate al consumo umano e reflue, possano essere uno strumento di tracciabilità dei virus con un approccio di collaborazione aperta nella quale si riconoscono i tratti caratteristici della missione dei cluster tecnologici.

LE2C, partendo dai risultati emersi dal lavoro del GdL-MIE, ne diffonderà i contenuti contribuendo così agli obiettivi della Strategia di Specializzazione Intelligente per la Ricerca e l'Innovazione (S3) della Regione Lombardia, valorizzerà il potenziale di innovazione del nostro territorio promuovendolo in Italia ed in Europa con l'obiettivo ultimo di avvicinarci ad un modello di sviluppo sostenibile per il nostro pianeta. Questa strada, come ben evidenziato dalla recente analisi di Asvis "L'impatto della crisi da Coronavirus sullo sviluppo sostenibile in Italia" (https://bit.ly/2Sa1XvO), è ancora più complessa. Per questo si auspica che, l'impegno, la dedizione e l'orientamento alla condivisione dei partecipanti del GdL-MIE sia di stimolo per ulteriori iniziative simili da valorizzare su scala nazionale e internazionale. Un ringraziamento particolare a tutto il gruppo di lavoro ed in particolare a Gianni Tartari e Giovanni Bergna, coordinatori dell'Area di Competenza Water Energy Nexus, per aver saputo interpretare il loro ruolo con un entusiasmo tale da coinvolgere sempre più esperti del settore e raggiungere alcuni dei traguardi previsti dal Piano Strategico LE2C 2017-20.

30 giugno 2020

Luca Donelli
Presidente Lombardy Energy Cleantech Cluster

INDICE

- **PREFAZIONE** **7**
- **INDICE** **12**
- **SINTESI DEL RAPPORTO** **15**
- **SUMMARY OF THE REPORT** **29**
- **PREMESSA** **43**
  - La costituzione del Gruppo di Lavoro MicroInquinanti Emergenti (GdL-MIE) 45
  - Definizioni 47
  - Obiettivi 48
  - Organizzazione del volume 49
  - Note editoriali 49
- **INTRODUZIONE** **51**
  - Il contesto scientifico in cui si muove il Rapporto GdL-MIE 52
  - Microinquinanti organici nei corpi idrici 54
  - La rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue 55
  - Microplastiche: un problema emergente 57
  - Il quadro normativo 58
  - Risultati attesi dal Rapporto 59
- **MICROINQUINANTI E MICROPLASTICHE NELLE ACQUE LOMBARDE** **61**
  - 1. RACCOLTA, ELABORAZIONE ED INTERPRETAZIONE DEI DATI DEI MICROINQUINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE LOMBARDE 63
  - 1.1 Introduzione 64
  - 1.2 Sorgente dei dati 64
    - 1.2.1 Il dataset di ARPA Lombardia 65
    - 1.2.2 Il dataset di MM 67
    - 1.2.3 Il dataset del Gruppo CAP 69
    - 1.2.4 Il dataset di BrianzAcque 69
    - 1.2.5 Il dataset del CNR-IRSA 70
    - 1.2.6 Il datset del CNR-IRSA/CIPAIS 71
    - 1.2.7 Il dataset dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri 73
  - 1.3 La copertura spaziale 73
  - 1.4 Metodologia di elaborazione 74
    - 1.4.1 Selezione dei parametri d'interesse per lo studio 74
    - 1.4.2 Analisi Esplorativa Univariata 75
    - 1.4.3 Analisi Multivariata 76
    - 1.4.4 Estrazione delle Componenti Principali 76
    - 1.4.5 La rotazione dei fattori 77
    - 1.4.6 Analisi dei Cluster 79
    - 1.4.7 Analisi Fattoriale e dei Cluster combinate 80
  - 1.5 La valutazione del rischio 81
  - 1.6 Risultati 81
    - 1.6.1 Individuazione dei parametri maggiormente frequenti e caratterizzati dal maggior rischio 81
    - 1.6.2 Distribuzione spaziale dei microinquinanti che mostrano il rischio più elevato 82
  - 1.7 Il caso di studio del Lago Maggiore (Analisi di dettaglio del dataset CNR-IRSA/CIPAIS) 87
    - 1.7.1 Trend temporali dei composti organici emergenti e non nel Lago Maggiore 88
    - 1.7.2 Confronto tra Lago Maggiore e Lago di Lugano 90
  - 1.8 Il caso di studio dei PFAS in Lombardia (Analisi di dettaglio del dataset CNR-IRSA) 94
    - 1.8.1 PFAS nelle acque potabili e sotterranee 94
    - 1.8.2 PFAS nelle acque fluviali 99
    - 1.8.3 PFAS nelle acque lacustri 101
    - 1.8.4 PFAS nella matrice biologica lacustre 102
    - 1.8.5 PFAS nelle acque reflue 108
  - 1.9 Il caso di studio dei farmaci in Lombardia: analisi di dettaglio del dataset Mario Negri 109

- 2. CONTAMINAZIONE E RIMOZIONE DI MICROINQUINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE REFLUE E NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO 115
  - 2.1 Contesto e finalità 116
  - 2.2 La situazione conoscitiva in Lombardia: la depurazione 116
  - 2.3 Impostazione di filiere di trattamento per acque destinate al consumo umano e acque reflue 118
    - 2.3.1 Impianti di potabilizzazione 120
    - 2.3.2 Impianti di depurazione 120
  - 2.4 Processi biologici per la depurazione di acque reflue 121
    - 2.4.1 Principi del processo biologico 122
    - 2.4.2 Prestazioni del processo a fanghi attivi 123
    - 2.4.3 Prestazioni dei reattori biologici a membrana (MBR, Membrane BioReactor) 124
    - 2.4.4 Prestazioni dei sistemi a biomassa adesa, granulare e ibridi 125
  - 2.5 Processi avanzati di rimozione dei MIE: principi e fattori di influenza 125
    - 2.5.1 Adsorbimento su carbone attivo 126
    - 2.5.2 Processi di separazione su membrane in pressione 128
    - 2.5.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP) 129
  - 2.6 Acqua destinata al consumo umano: processi applicabili e relative rese di rimozione 130
    - 2.6.1 Adsorbimento su carbone attivo 131
    - 2.6.2 Processi di separazione su membrane in pressione 132
    - 2.6.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP) 133
    - 2.6.1 Considerazioni di sintesi 134
  - 2.7 Acque reflue: processi applicabili e relative rese di rimozione 136
    - 2.7.1 Adsorbimento su carbone attivo 136
    - 2.7.2 Processi di separazione su membrane in pressione 137
    - 2.7.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP) 138
    - 2.7.4 Considerazioni di sintesi 139
  - 2.8 I MIE nei fanghi di depurazione: un panorama introduttivo 140
  - 2.9 Indicazioni per il completamento del quadro conoscitivo in Lombardia 144
  - 2.10 La strategia svizzera 145
  - 2.11 Strumenti di supporto alla pianificazione 149
    - 2.11.1 Analisi di rischio 152
    - 2.11.2 Modellazione integrata 154
  - 2.12 Monitoraggio dei MIE e qualità tecnica del Servizio Idrico Integrato (SII) 155
    - 2.12.1 Descrizione generale macro-indicatori M (ARERA) 156
    - 2.12.2 Focus sul macro-indicatore M3 156
    - 2.12.3 Focus su macro-indicatore M6 158
    - 2.12.4 Impatto del monitoraggio dei MIE sui macro-indicatori ARERA 159
    - 2.12.5 Investimenti 160
- 3. MICROPLASTICHE NEL COMPARTO ACQUATICO 163
  - 3.1 Introduzione 164
  - 3.2 Definizione, classificazione e prospettive normative 169
    - 3.2.1 Definizione e classificazione 169
    - 3.2.2 Evidenze scientifiche e legislazione 169
    - 3.2.3 Attività di standardizzazione 171
    - 3.2.4 Considerazioni conclusive 172
  - 3.3 Metodi di campionamento delle MP 174
    - 3.3.1 Campionamento nei fiumi 175
    - 3.3.2 Campionamento nei laghi 175
    - 3.3.3 Campionamento di acque sotterranee e di acque potabili 177
    - 3.3.4 Campionamento negli impianti di depurazione 177
    - 3.3.5 Considerazioni conclusive 178

3.4 Metodi di analisi delle microplastiche 178
3.4.1 Trattamento preliminare del campione 179
3.4.2 Metodi di misura 181
3.4.3 Considerazioni conclusive 183
3.5 Fonti, presenza e comportamento in ambiente (acque naturali e sedimenti) 184
3.5.1 Fonti delle microplastiche 184
3.5.2 Livelli delle microplastiche in acque e sedimenti 186
3.5.3 Destino ambientale 188
3.5.4 Modelli del destino ambientale per le microplastiche 189
3.5.5 Considerazioni conclusive 190
3.6 Aspetti legati a ecotossicità, tossicità umana e food safety 190
3.6.1 Aspetti ecotossicologici 190
3.6.2 Pericolosità per la salute umana 192
3.6.3 Sicurezza alimentare 193
3.6.4 Considerazioni conclusive 194
3.7 Comportamento negli impianti di potabilizzazione 195
3.7.1 Presenza nelle fonti di approvvigionamento 195
3.7.2 Processi applicabili per la rimozione di microplastiche nella potabilizzazione 196
3.7.3 Acqua di rete e acqua in bottiglia a confronto 199
3.7.4 Considerazioni conclusive 200
3.8 Comportamento negli impianti di depurazione di reflui municipali (acque e fanghi) 201
3.8.1 Presenza negli influenti ed apporti specifici 201
3.8.2 Destino e rimozione negli ID 202
3.8.3 Efficienze di rimozione nelle diverse sezioni di impianto 204
3.8.4 Presenza nei fanghi 208
3.8.5 Modellizzazione del comportamento negli ID 208
3.8.6 Contaminazione associata a MP e NP 209
3.8.7 Considerazioni conclusive 210

• **APPENDICI** **211**
Appendice 1 – Rassegna delle pubblicazioni degli Esperti del GdL-MIE 212
A1.1 Selezione delle pubblicazioni 213
A1.2 Classificazione delle pubblicazioni 214
A1.3 Evoluzione dell'attività di ricerca 215
A1.4 Nota finale 218
Appendice 2 – Rassegna Normative 219
Appendice 3 - Acronimi 220
Appendice 4 – Glossario essenziale 223
Appendice 5 – Elenco dei partecipanti al GdL-MIE 224

• **BIBLIOGRAFIA** **225**

• **DOCUMENTI DI APPROFONDIMENTO** **239**
Pubblicazioni 240
Siti web 241

• **ALLEGATI** **243**
Allegato 1 – Questionario sui microinquinanti negli impianti di depurazione 245
Allegato 2 – Questionario sulle microplastiche negli impianti del SII 248

SINTESI DEL RAPPORTO

ORGANIZZAZIONE DEL DOCUMENTO

Il contesto

L'inquinamento chimico rappresenta un problema planetario, noto fin dagli anni Sessanta dello scorso secolo, ma le cui conseguenze non sono ancora oggi adeguatamente conosciute nel loro complesso perché manca una sufficiente informazione sulle migliaia di molecole che vengono immesse nell'ambiente e, soprattutto, le loro proprietà e le quantità prodotte, in grado di determinare gli effetti globali di potenziali azioni tossiche sugli organismi e sull'uomo.

Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C), il Cluster Tecnologico Lombardo per l'energia e l'ambiente opera a livello locale per facilitare il trasferimento delle competenze tra i settori della ricerca e delle aziende, ad esempio nell'ambito della Strategia di Specializzazione Intelligente (S3) della Regione Lombardia, e a livello internazionale partecipando alle iniziative di ricerca e sviluppo promosse dall'Unione Europea.

La *Water Energy Nexus* (WEN) è una delle Aree di Competenza del Cluster LE2C indirizzata alla identificazione di nuove tecnologie e strumenti a basso consumo energetico, al trattamento e riutilizzo delle acque reflue, alla promozione di tecnologie integrate a sostegno della pianificazione e alla gestione e monitoraggio delle acque. In questo quadro e nell'ambito delle proprie iniziative la WEN, a seguito delle crescenti preoccupazioni per il recente emergere in aree nord-orientali del Paese di situazioni a rischio per la salute umana a causa della presenza di sostanze perfluorurate nelle acque, a partire dall'inizio del 2018 ha avviato, di concerto con la DG Territorio e Protezione Civile di Regione Lombardia, un'indagine conoscitiva regionale sullo stato delle conoscenze sui nuovi inquinanti emergenti. A tale scopo, il Cluster ha costituito il Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE) che ha coinvolto esperti delle università, degli enti di ricerca e dei servizi idrici integrati della Lombardia delineando una collaborazione multidisciplinare con l'obiettivo di contribuire, mediante la raccolta e la diffusione di informazioni dettagliate sul fenomeno degli inquinanti emergenti, alla definizione di strategie gestionali per la protezione dell'ambiente, che potranno favorire nel medio periodo l'implementazione di azioni di contenimento della loro presenza nell'ambiente acquatico e di innovazioni tecnologiche nel trattamento delle acque. In questa ottica, vista la crescente emergenza dell'attenzione al problema della diffusione delle plastiche nell'ambiente e, in modo più specifico, per le microplastiche negli ambienti acquatici, il GdL-MIE ha rivolto la propria attenzione anche a questo problema, realizzando un focus sullo stato delle conoscenze e delle capacità di ricerca nell'ambito regionale lombardo.

Complessivamente al tavolo del GdL-MIE hanno aderito l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente, tre aziende che forniscono il Servizio Idrico Integrato nell'area metropolitana milanese e nella Brianza (MM S.p.A., Gruppo CAP S.p.A., BrianzAcque s.r.l.), quattro istituzioni universitarie (Politecnico di Milano, Università degli Studi di Milano Bicocca, Università degli Studi dell'Insubria, Università degli Studi di Brescia), due enti di ricerca (CNR-Istituto di Ricerca Sulle Acque, Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri) e una azienda che opera nella depurazione centralizzata di acque reflue urbane di origine industriale (Lariana Depur S.p.A.). Al tavolo hanno fornito il loro supporto due Direzioni Generali di Regione Lombardia e, come osservatore, il Centro Comune di Ricerca di Ispra (JRC). Nel corso dei lavori il GdL-MIE ha dato avvio a tre Sottogruppi di Lavoro (SdL) denominati: SdL-Elaborazione e Interpretazione dei dati (GID); SdL-Tecnologie; SdL-Microplastiche nell'ambito dei quali gli esperti coinvolti hanno realizzato questo Rapporto.

GdL-MIE ha operato una raccolta dati di inquinanti emergenti, ovvero composti chimici

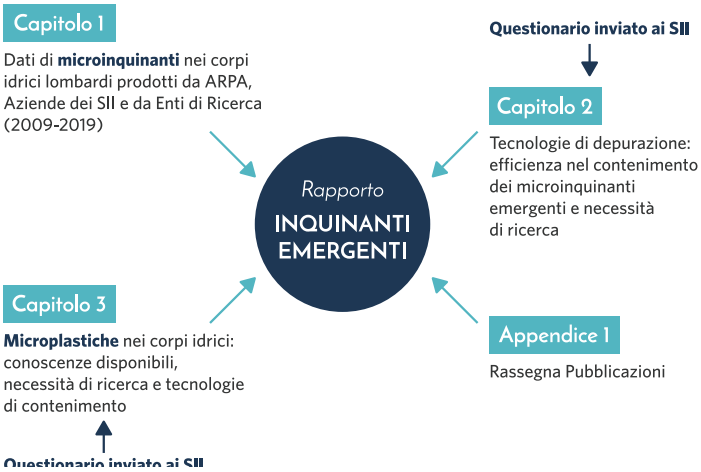
per i quali non esistono ancora soglie limite di concentrazione nell'ambiente e, molto spesso, metodi analitici e standard di riferimento. Nel corso della raccolta dati il GdL-MIE ha esteso l'attenzione anche a sostanze normate oggetto di regolare monitoraggio. Una delle ragioni di questa scelta risiede nel fatto che conoscere l'intero ambito in cui opera su scala regionale la ricerca ed il monitoraggio degli inquinanti emergenti può permettere di mettere a fuoco una visione complessiva della contaminazione esogena dell'ambiente.

Obiettivi

Questo volume si è proposto di produrre una sintesi delle conoscenze sugli inquinanti organici nel contesto lombardo inquadrando il problema nell'ottica più ampia della diffusione dei composti normati e non normati (inquinanti persistenti, emergenti e prioritari). Utilizzando un approccio metodologico rigoroso e una rappresentazione semplice, ma esaustiva, dei dati forniti dai sei Data Owner (ARPA Lombardia, MM, Gruppo CAP, BrianzAcque, CNR-IRSA e IRFMN), è stato possibile cogliere le criticità in termini di copertura conoscitiva dello stato chimico nei comparti acquatici considerati (acque sotterranee, fiumi, laghi, acque potabili, acque reflue, sedimenti, matrici biologiche). L'ampia sezione dedicata allo stato delle tecnologie di trattenimento degli inquinanti emergenti da parte delle strutture depurative, sostenuta dai risultati di una indagine conoscitiva rivolta alle strutture lombarde, ha permesso di cogliere lo stato dell'arte della capacità di contenimento della diffusione nell'ambiente. In modo simile è stato l'approccio al problema delle microplastiche, anch'esso supportato da indagine presso aziende del Servizio Idrico Integrato (SII), e fornire una immagine dello stato dell'arte della ricerca e delle attuali conoscenze di un fenomeno fortemente in crescita in questi ultimi anni.

La struttura del rapporto

Il documento, come indicato nello schema sottostante, è strutturato in una sezione centrale, che raccoglie la sintesi dei dati degli inquinanti emergenti forniti dai Data Owner (Capitolo 1), il quadro delle conoscenze sulle tecnologie di depurazione (Capitolo 2) e lo stato dell'arte sulle microplastiche nell'ambiente acquatico (Capitolo 3). Nello schema si richiamano i due questionari con i quali il GdL-MIE ha sondato lo stato delle tecnologie di depurazione relativamente agli inquinanti emergenti e le conoscenze del problema delle microplastiche tra tecnici ed operatori dei Servizi Idrici Integrati lombardi.



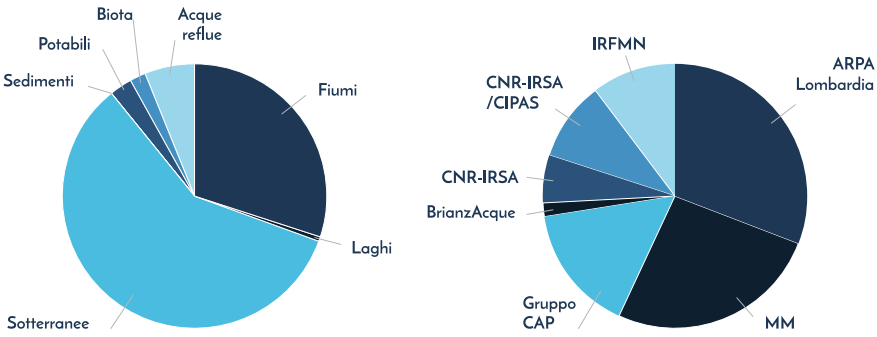
Altre sezioni completano il rapporto tra le quali la rassegna, su base ventennale (Appendice 1), delle pubblicazioni prodotte dagli esperti del GdL-MIE nonché le strutture dei due questionari inviati ai Gestori del SII (Allegato 1 e Allegato 2).

MICROINQUINANTI NEI CORPI IDRICI LOMBARDI (CAPITOLO 1)

Nel capitolo vengono presentate le elaborazioni effettuate in seno al sottogruppo di lavoro GID dedicato alla gestione, elaborazione e, laddove possibile, prima interpretazione dei dataset raccolti. L'obiettivo principale di questo studio è stato mettere in luce la disponibilità di informazione esistente, la sua copertura regionale e fornire delle analisi di dettaglio sui dataset più completi perché generati da studi incentrati specificatamente su microinquinanti e/o comprensivi anche delle matrici legate alla componente biologica (biota). Le fonti informative considerate nello studio sono state i database istituzionali di ARPA Lombardia su acque superficiali (lacustri e fluviali) e sotterranee, e, per le sole acque sotterranee, i database dei gestori del servizio idrico: MM (per la città di Milano), Gruppo CAP (per la città Metropolitana di Milano), BrianzAcque (per il territorio provinciale di Monza e della Brianza). Hanno completato il quadro conoscitivo i dataset forniti dagli istituti/commissioni di ricerca su microinquinanti specifici ovvero: il database sui PFAS dell'Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), relativo ad acque fluviali, sotterranee, lacustri e relative analisi sul comparto biotico; il database CNR-IRSA/CIPAIS relativo alle misure realizzate per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo Svizzere (CIPAIS) relativo ai livelli di contaminazione rilevati nei sedimenti e nei comparti biotici dei laghi Maggiore e Lugano e dei relativi tributari; e, infine, il database dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri relativo ai farmaci e a prodotti per la cura della persona rilevati in acque reflue, superficiali e sotterranee.

Dataset analizzati ed approccio metodologico

Nel complesso sono state analizzate più di 500 variabili, che includono macrocostituenti, nutrienti, inquinanti, misure fisiche e chimico-fisiche per un totale di circa 3000000 misure per le acque fluviali, 2650000 misure per le acque sotterranee e di circa 640000 misure per le acque lacustri, per la maggior parte riferite al periodo 2009-2019. Relativamente agli inquinanti emergenti, nel complesso sono stati forniti quasi un milione di misure (97710[5]) di cui il 32.9% per i fiumi e il 63.1% per le acque sotterranee, mentre il restante 4.0% riguarda dati di laghi, acque potabili e reflue, sedimenti e comparti biologici. La maggior parte delle misure (97.2%) sono state fornite dall'ARPA e dalle Aziende del SII (MM, CAP e BA). Molte misure (il 92.5%) sono, però, risultate al di sotto della soglia limite di rilevabilità analitica ("Limit Of Detection", o LOD). Escludendo dai dati forniti i valori inferiori all'LOD la quantità di dati utilizzati in questo rapporto è in tutti i casi cospicua e supera le 96500 unità, con una prevalenza (74.2%) dei dati degli Enti di monitoraggio (EM): ARPA, MM, CAP e BA rispetto ai dati forniti dagli Enti di ricerca (ER: 25.8%). La rappresentazione grafica di questa ripartizione è riportata nel seguito.



Acquisiti i dati, si è proceduto, per ciascuna delle sostanze monitorate, a valutarne la copertura temporale e spaziale, i livelli di rilevazione analitica (LOD) e la frequenza relativa dei valori superiori al limite di rilevazione analitica (> LOD). Per molte delle sostanze monitorate la frequenza dei valori > LOD è risultata essere del 30-40% nel dataset di ARPA Lombardia, mentre questa frequenza si abbassa ben al di sotto del 20% nel caso dei dataset dei gestori del servizio idrico (MM, CAP e BrianzAcque). Le percentuali di valori > LOD sono molto più elevate nel caso dei database degli enti di ricerca, in quanto si tratta di analisi effettuate nell'ambito di campagne di studio mirate proprio ai microinquinanti, che quindi hanno previsto valori LOD molto inferiori a quello imposti dai limiti normativi vigenti.

Per quanto riguarda la copertura spaziale, i dataset si distribuiscono in modo abbastanza omogeneo sull'intero territorio della Lombardia, essendo l'area della pianura quella che presenta il maggior numero di misure. Analogamente, la zona del milanese si presenta come quella con la maggiore densità di misure, essendo quella più interessata dalle reti di monitoraggio di MM, Gruppo CAP, BrianzAcque, e dalle campagne di misura dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri. Anche i campionamenti del CNR-IRSA riguardanti le acque sotterranee e potabili sono maggiormente concentrati nell'area di Milano e dintorni.

Elaborazione dei dati MIE

Dopo una prima indagine descrittivo-conoscitiva sulle sorgenti di dati disponibili, si è proceduto all'identificazione delle sostanze classificabili come MIE. Essendo infatti una delle definizioni di microinquinante emergente legata all'assenza di specifici limiti normativi, ed essendo la normativa in continua evoluzione, molte sostanze sono destinate a cambiare il proprio status di inquinante emergente nel tempo. Per questo motivo nell'ambito di questo studio per la selezione dei parametri si è fatto riferimento all'elenco delle sostanze inquinanti emergenti stilato periodicamente nell'ambito del network NORMAN (www.norman-network.net), essendo questa lista discussa in seno al panel degli esperti presenti nel network NORMAN e, quindi, sufficientemente consolidata.

Sulla base di ciò si è proceduto ad individuare una lista di sostanze sulle quali si è valutato il rischio ambientale nelle acque sotterranee e superficiali considerando i seguenti criteri: a) inclusione del composto nella lista NORMAN dei microinquinanti emergenti; b) presenza nel dataset di riferimento di almeno 10 misure con concentrazioni al di sopra del limite di rilevazione analitico, LOD; c) quantificazione del rischio ambientale calcolato come il rapporto tra la massima concentrazione rilevata nelle misure e dei valori soglia: il valore o i valori soglia definiti dal D.Lgs.152/2006, laddove disponibile, e il valore di riferimento ecotossicologico valutato attraverso il Lowest PNEC, anch'esso estratto dal database NORMAN.

L'analisi effettuata ha consentito di valutare come il superamento delle soglie di rischio non sia un evento molto frequente. Le sostanze con indice di rischio più elevato nelle acque sotterranee sono risultate essere i composti organo-alogenati per i quali sono molto frequenti i superamenti del limite legale, mentre per tutte le altre sostanze i superamenti del limite legale sono inferiori all' 1 % delle misure disponibili. In riferimento al Lowest PNEC, invece, i superamenti sono inferiori allo 0,5 % per tutti i composti riportati. Nel caso delle acque fluviali il rispetto del limite legale è garantito per quasi tutti i composti ad eccezione del glifosato che presenta la percentuale di superamenti più alta (attorno al 18%), mentre considerando il valore SQA-MA (standard di qualità ambientale a media annuale) si riscontra un superamento molto frequente per il dicofol (quasi 100% dei superamenti) e ancora per il glifosato. Infine, il Lowest PNEC viene frequentemente superato soprattutto da tre composti tutti appartenenti alla grande

famiglia dei fitofarmaci: l'imidacloprid (30,16%), il nicolsulfuron (100%) e il dicofol (99,98%). Infine, nel caso delle acque di lago i superamenti del limite di legge riscontrati sono ancora più rari e l'unica sostanza di cui si registra un superamento consistente è una tipologia di microcistina, una tossina prodotta dai cianobatteri.

Analisi di approfondimento

Analisi di approfondimento sono state effettuate sui dataset del CNR-IRSA, del CNR-IRSA/CIPAIS e dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri. In particolare, le analisi effettuate dal CNR-IRSA sul dataset di analisi prodotto nelle campagne della Commissione Internazionale per la Protezione della Acque Italo-Svizzere (CIPAIS), relative alle concentrazioni riscontrate su agoni e coregoni, hanno consentito di aggiornare il quadro di contaminazione esistente nel Lago Maggiore e nel Lago di Lugano mettendo in evidenza i trend decrescenti della contaminazione da DDT e PCB e i livelli di contaminazione, dieci volte più bassi e probabilmente associati ad input discontinui che arrivano ai laghi attraverso i tributari, dei ritardanti di fiamma PBDE e degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAH), di possibile origine petrogenica o pirogenica. Interessante anche sottolineare come, contrariamente a quanto avviene per gli altri inquinanti, il Lago di Lugano presenti livelli più elevati di contaminazione da PBDE rispetto al lago Maggiore.

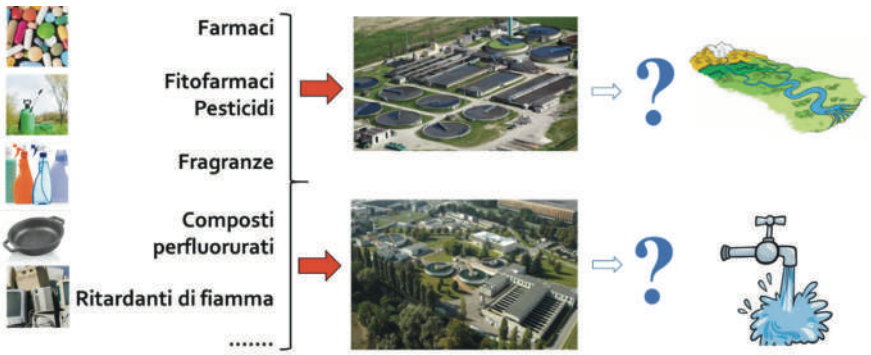
Per quanto riguarda le analisi effettuate sui PFAS dal CNR-IRSA, trattandosi di misure effettuate su diverse matrici ed essendo i composti indagati una dozzina, si è ritenuto utile utilizzare un approccio di analisi multivariata per meglio descrivere la variabilità presente nel dataset e identificare i pattern di contaminazione, e di effettuare analisi separate per ciascuna matrice. Si è così osservato che, per quanto esista una certa sovrapposizione nei valori delle concentrazioni, i campioni di acqua potabile tendono ad avere concentrazioni inferiori rispetto alle acque sotterranee. L'analisi dei cluster ha poi consentito di mappare il profilo di qualità dominante per quel che riguarda le acque sotterranee e fluviali e di identificare quali fossero le aree caratterizzate dai livelli di contaminazione minore o maggiore rispetto ai vari congeneri. L'ambiente lacustre è stato indagato analizzando sia le acque sia le componenti biotiche dello zooplancton e dell'ittiofauna. I laghi studiati presentano profili di contaminazione da PFAS differenziati tra loro e questo trend è confermato anche dalle analisi del biota. Interessante il picco di contaminazione da PFOA che si riscontra nel Lago di Iseo nella componente zooplancton e anche nell'ittiofauna (agone) pur essendo tutti gli altri congeneri in questo lago sensibilmente più bassi rispetto ai livelli presenti negli altri laghi. Infine, l'analisi dei campioni di acque reflue prelevati all'ingresso degli impianti di depurazione ha evidenziato come esistano delle differenze nei profili di contaminazione dovuti ai diversi congeneri PFAS negli impianti appartenenti a classi dimensionali diverse.

Nel caso del dataset dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri è stata approfondita l'analisi sulle concentrazioni di farmaci e altri prodotti impiegati nella cura della persona nei reflui in ingresso agli impianti di depurazione di Milano Nosedo, Milano San Rocco e Peschiera Borromeo. In questo caso l'analisi multivariata è stata impiegata per raggruppare le sostanze in base ai loro livelli di concentrazione. Molte delle 40 sostanze presenti in questo dataset si presentano in concentrazioni appena al di sopra la soglia di rilevabilità. Alcuni profili di contaminazione erano poi costituiti da poche sostanze specifiche. Ad esempio: si sono identificati due profili di concentrazione, prevalentemente costituiti da ibuprofene, paracetamolo e atenololo, che pur non avendo concentrazioni non troppo distanti si distinguono anche in base alle frequenze settimanali con le quali ricorrono, essendo un profilo più frequente alla fine della settimana lavorativa e nel weekend. In generale queste analisi portano a ipotizzare che esistano nei reflui delle associazioni ricorrenti tra farmaci e altre sostanze biologicamente attive e che i profili di qualità dovuti a queste sostanze possano essere caratterizzati da una variabilità settimanale e forse anche stagionale.

CONTAMINAZIONE E RIMOZIONE DI MICROINQUINANTI IN ACQUE REFLUE E IN ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO (CAPITOLO 2)

L'avanzamento della conoscenza e i progressi del settore analitico hanno permesso di rilevare in acqua la presenza di contaminanti associati ad attività antropiche, industriali e domestiche, in concentrazioni molto basse, dell'ordine dei ng L^{-1}.

Come illustrato nella immagine seguente, tra i contaminanti i cosiddetti microinquinanti emergenti (MIE) rappresentano una potenziale fonte di rischio per uomo e ambiente ed è quindi necessario attuare opportune azioni per limitare la loro diffusione. Ciò implica un'attenta analisi dell'operatività degli impianti di trattamento, sia delle acque reflue, sia delle acque destinate al consumo umano, che rappresentano importanti e imprescindibili presidi per il controllo della dispersione degli inquinanti. Un appropriato funzionamento degli impianti di depurazione rispetto ai MIE previene il loro rilascio in ambiente, preservando la risorsa naturale e limitando la contaminazione delle fonti di approvvigionamento per scopi potabili. A loro volta, i potabilizzatori hanno un ruolo fondamentale nel limitare i rischi per il consumatore associati alla presenza di MIE nell'acqua potabile.



Impianti di depurazione e rimozione dei MIE

In Lombardia gli impianti di depurazione, che sono il primo dei presidi di controllo nel ciclo antropico degli usi dell'acqua, sono complessivamente 1790; solo 411 di essi, tuttavia, hanno potenzialità superiore ai 2000 AE (Abitanti Equivalenti), e sono quindi in grado di garantire un soddisfacente livello depurativo dei parametri convenzionali. Va detto che, nella maggior parte dei casi, i processi depurativi adottati sono però inadeguati per far fronte a problematiche di contaminazione più complesse, come quella associata alla rimozione dei MIE. Ad esempio, solo in 6 impianti lombardi è presente l'ozonizzazione (che è tra i processi indicati in letteratura tra quelli adottabili per rimuovere i MIE), utilizzata in modo non continuo primariamente per l'abbattimento del colore.

Gli impianti di depurazione si articolano in linea acque e in linea fanghi, ed entrambe hanno un ruolo nella rimozione dei MIE. Il processo più largamente adottato in linea acque è quello a fanghi attivi, nel quale la rimozione dei MIE dipende principalmente dalla biodegradazione. Quest'ultima avviene peraltro in misura variabile nei diversi impianti e per i diversi MIE. I principali parametri di processo che la influenzano, tra loro interconnessi, sono le condizioni redox, il tempo di residenza idraulica e l'età del fango. Ad esempio, per diclofenac, eritromicina e 17-β-etinilestradiolo, si è osservato un effetto positivo dell'incremento dell'età del fango. Comunque, data la bassissima concentrazione dei MIE, è necessaria la compresenza di un substrato primario che consenta la produzione di enzimi utili alla loro biotrasformazione mediante co-metabolismo.

Dalla disamina integrata della letteratura si ricavano spesso dati non perfettamente coerenti in merito alle rimozioni, in relazione a molteplici fattori, spesso non controllabili o non conosciuti, e alle diverse condizioni in cui sono svolte le ricerche. Ad esempio, per il diclofenac alcuni lavori evidenziano una rimozione scarsa (<40%), mentre altri ne attestano la biodegradazione (rimozione >70%). In generale, scarse efficienze di rimozione (<40%) sono state osservate per atrazina, diazinon, carbamazepina, metoprololo, acido mefenamico, sulpiride, bezafibrato; mentre efficienze di rimozione elevate (> 70%) sono state rilevate per bisfenolo A, caffeina, ibuprofene, 17-β-etinilestradiolo, 17-β-estradiolo, estrone, naproxene, nonilfenolo, triclosan, acetaminofene o paracetamolo, acido acetilsalicilico, fragranze, trimetoprim, fluoxetina, ciprofloxacina.

In linea teorica, i sistemi MBR (bioreattori a membrana) potrebbero consentire una rimozione dei MIE più efficace dei sistemi a fanghi attivi per l'elevata età del fango e l'adesione di composti idrofobi all'interno della membrana e/o sul substrato che si deposita sulla superficie esterna, mentre il ruolo della mera ritenzione dei MIE da parte della membrana non è rilevante per le ridotte dimensioni molecolari rispetto alla porosità delle membrane utilizzate. Non sono però ad oggi state rilevate differenze significative tra i sistemi convenzionali e quelli MBR. Ipotesi analoghe si applicano ai sistemi a biofilm, tuttavia non si hanno ancora esperienze scientifiche in tale ambito. Infine, va riportato che per alcuni composti (es.: carbamazepina, ofloxacina, lamotrigina) sono stati rilevati in linea acque aumenti di concentrazione, attribuibili alla possibilità che alcune sostanze contenute in particelle fecali vengano rilasciate in fase liquida quando le feci vengono decomposte dai microrganismi o che i metaboliti dei MIE vengano ritrasformati nei composti progenitori attraverso l'attività microbica.

In riferimento ai fanghi, le concentrazioni sono assai variabili per effetto della presenza, o meno, della fase di sedimentazione primaria in linea acque e delle modalità applicate di stabilizzazione dei fanghi (aerobiche o anaerobiche). L'assorbimento è stato individuato come il meccanismo di rimozione prevalente per alcuni farmaci (es.: carbamazepina e solfametizolo), ormoni (es.: 17-β-etinilestradiolo e 17-β-estradiolo) e alcuni interferenti endocrini (es.: nonilfenolo e bisfenolo A). In termini generali, l'assorbimento sui fanghi sembra significativo per i MIE non polari e lipofili, aumentando con il contenuto di sostanza organica e di lipidi nel fango, generalmente minore nei fanghi primari rispetto ai fanghi secondari. Complessa è l'analisi dei fenomeni di trasformazione, biotica e abiotica, che avvengono lungo la linea fanghi e l'influenza di questi sulle concentrazioni di MIE nelle particelle del fango e sul rilascio nei surnatanti delle sostanze precedentemente assorbite. Un numero limitato di studi relativi alla digestione anaerobica rilevano rimozioni U85% per naprossene, sulfametazolo, estrone, 17β-estradiolo, tra 65 e 85% per diazepam, galaxolide, tonalide; <40% per ibuprofen e iopromide e nulle per carbamazepina. Alcuni studi hanno osservato rendimenti negativi su 17-β-estradiolo per la sua formazione, in condizioni anaerobiche, a partire da estrone.

Processi di affinamento specificatamente deputati alla rimozione di contaminanti refrattari, quali i MIE, sono l'adsorbimento su carbone attivo, l'ozonizzazione e la separazione su membrane di nanofiltrazione e osmosi inversa. Questi processi sono però raramente presenti negli impianti di depurazione. Per quanto riguarda il carbone attivo, nel trattamento delle acque reflue, è più diffuso l'utilizzo della formulazione in polvere (PAC) che di quella granulare (GAC). Il carbone attivo consente di ottenere efficienze di rimozione anche superiori al 90% per un'ampia varietà di composti, tra cui: interferenti endocrini (es.: 17-β-etinilestradiolo, 17-β-estradiolo), erbicidi, battericidi e farmaci (es.: diclofenac, carbamazepina, fluconazolo, valsartan, benzotriazolo), e risulta anche efficace per la riduzione di citotossicità batterica, genotossicità e inibizione della

fotosintesi. Al contrario, alcuni insetticidi, ritardanti di fiamma e filtri solari si sono rivelati relativamente refrattari all'azione del carbone attivo. L'ozonizzazione può essere considerata efficace per il controllo di molte categorie di microinquinanti (interferenti endocrini, erbicidi, battericidi e farmaci), migliorando anch'essa la tossicità dell'effluente su organismi di diversi livelli trofici. Elevate concentrazioni di nitrito e di sostanza organica residua possono tuttavia ridurne l'efficacia. In riferimento a dosaggi di ozono nell'intervallo 0,4-0,6 g_{O3} g_{DOC}^{-1}, si annoverano tra i MIE con alta reattività (rimozione >80%): azitromicina, bisfenolo A, carbamazepina, ciprofloxacina, claritromicina, diclofenac, eritromicina, metoprololo, solfametossazolo, 17-β etinilestradiolo e 17-β estradiolo; tra i MIE mediamente reattivi (rimozione 50-80%) vi sono: benzotrop, benzotropolo, botrotz e metilenbenzotriazolo; infine, tra i MIE poco reattivi (rimozione <50%) si citano: acesulfame, ioprimide, primidone, atrazina e metformina. Uno svantaggio dell'ozonizzazione è rappresentato dalla possibile formazione di sottoprodotti di ossidazione, la cui eventuale ecotossicità dovrebbe essere valutata mediante saggi biologici, specialmente nel caso in cui le acque reflue depurate siano destinate a riutilizzo. Poiché l'ecotossicità può essere ridotta mediante una successiva fase di trattamento biologico, alcuni Autori suggeriscono di adottare una fase di post-trattamento con un filtro a sabbia o con GAC, attivati biologicamente. Nanofiltrazione e osmosi inversa possono rimuovere efficacemente i MIE, riducendo contestualmente la salinità del refluo, mentre ultrafiltrazione e microfiltrazione risultano inefficaci. Sono pochi i MIE per i quali le rese di rimozione con osmosi inversa si attestano al di sotto del 50%, come ad esempio il paracetamolo. Tuttavia, l'osmosi inversa implica elevati consumi energetici ed è un processo di separazione che, quindi, non rimuove realmente i contaminanti, ma li concentra in un flusso il cui corretto smaltimento potrebbe comportare criticità anche significative.

Impianti di potabilizzazione

Per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano, i processi sopra citati specificatamente dedicati alla rimozione dei MIE (adsorbimento su carbone attivo, ozonizzazione e separazione su membrane di nanofiltrazione e osmosi inversa) sono spesso presenti nelle filiere di potabilizzazione, in quanto utilizzati per rimuovere inquinanti e microinquinanti convenzionali. Dati derivanti da impianti a piena scala sono assai rari, mentre più numerosi sono gli studi riferiti a matrici "sintetiche", caratterizzate sia da concentrazioni di MIE molto elevate rispetto ai livelli tipici di contaminazione ambientale, sia da un contenuto di composti interferenti (come la sostanza organica naturale o altri inquinanti) assente o ridotto rispetto a quanto avviene in matrici reali. L'adsorbimento su carbone attivo è attualmente identificato come la migliore tecnologia disponibile. Contrariamente a quanto avviene per le acque reflue, di norma, si utilizza carbone attivo in forma granulare, in filtri posizionati nella fase terminale dell'impianto di potabilizzazione, appena prima della disinfezione finale. In riferimento all'ozonizzazione e, più in generale, ai processi di ossidazione chimica, gli intervalli di efficienza di rimozione dei MIE sono estremamente ampi, determinati soprattutto dalla modalità di generazione delle specie reattive e delle condizioni operative, piuttosto che dalla varietà delle molecole di MIE. L'efficienza di rimozione mediana in matrici sintetiche è elevata (>80% per quasi tutti i MIE target). La variabilità maggiore in matrici sintetiche è stata riscontrata per il diclofenac, mentre una rimozione quasi sempre >90% è stata osservata per gli estrogeni. Inoltre, il bisfenolo A risente in modo marcato dell'effetto della matrice acquosa, con un'efficienza di rimozione mediana intorno al 90% per matrici sintetiche, che si riduce in matrici reali a circa il 20%. La combinazione di ozonizzazione e adsorbimento su carbone attivo può rappresentare una soluzione utile per migliorare l'efficienza di rimozione dei MIE e ridurre il rischio associato alla generazione di sottoprodotti, sfruttando le sinergie che si creano in un GAC attivato biologicamente. Per quanto riguarda la separazione

su membrana, valgono le considerazioni già fatte a proposito delle acque reflue: si ottengono rimozioni elevate (efficienza mediana superiore all'80%) con osmosi inversa e nanofiltrazione per quasi tutti i composti studiati, mentre ultrafiltrazione e microfiltrazione si confermano non efficaci. Per osmosi inversa e nanofiltrazione si ha un'ulteriore criticità, nel caso di acque destinate al consumo umano, rappresentata dalla riduzione del contenuto salino.

Strategie applicative

La letteratura specifica dimostra chiaramente come non esista, né per le acque reflue né per le acque destinate al consumo umano, un singolo trattamento che possa rimuovere efficacemente e completamente tutti i MIE in un unico passaggio, ad eccezione dell'osmosi inversa, che presenta peraltro forti limitazioni applicative. La strategia di riduzione dei MIE più adeguata implica necessariamente l'adozione di diversi processi in serie. In Svizzera, ad esempio, in riferimento al trattamento delle acque reflue si è optato, nella maggior parte dei casi, per l'adeguamento degli impianti esistenti mediante introduzione di ossidazione con ozono e adsorbimento su carbone attivo. A livello federale si è scelto di intervenire prioritariamente sugli impianti con potenzialità superiore a 80000 AE, con potenzialità superiore a 24000 AE recapitanti in laghi, con potenzialità superiore a 8000 AE recapitanti in corsi d'acqua con rapporti di diluizione effluente/acqua di fiume <10%, per un totale di circa 100 impianti (su 650).

Stante l'attuale carenza di informazioni sulla situazione degli impianti di depurazione in Lombardia, come emerso da un questionario relativo all'esecuzione, o meno, di monitoraggi ad hoc circa la rimozione dei MIE da parte dei depuratori regionali, sarebbe utile promuovere una campagna di campionamento e analisi sui depuratori con capacità U 50000 AE, a partire dall'anno 2021 e per almeno un triennio, che preveda la raccolta dei campioni ogni 4 mesi almeno, iniziando da alcuni contaminanti quali: PFAS, carbamazepina, diclofenac. Il piano di campionamento e le metodologie analitiche dovrebbero essere preliminarmente discusse fra tutti i soggetti coinvolti per uniformare le procedure e permettere un'efficace elaborazione e interpretazione dei risultati, che andrebbero discussi collegialmente tra le parti coinvolte. Per avere un quadro completo a livello regionale sarebbe utile procedere in modo analogo anche per le acque destinate al consumo umano indagando, per ogni impianto, sulla qualità della risorsa idrica utilizzata e sul suo livello di sfruttamento e di vulnerabilità, considerando poi come le modalità di prelievo, trattamento e distribuzione possano operare ai fini della presenza e rimozione dei MIE. Infine, non va trascurata l'importanza della valutazione del rischio associato alla presenza di MIE nelle varie matrici (acque reflue depurate, acque destinate al consumo umano) come strumento per guidare e prioritizzare gli interventi a livello impiantistico e gestionale. Infatti, il monitoraggio di migliaia di MIE in diversi comparti ambientali risulta non praticabile dal punto di vista economico, e campagne di monitoraggio effettuate in pochi punti specifici del sistema, sia esso potabile o depurativo, producono informazioni discontinue nel tempo che potrebbero non riflettere il reale stato di contaminazione (e quindi di rischio) da MIE. Approcci di valutazione e intervento basati sulla valutazione del rischio, e l'associata modellazione integrata dei sistemi potabili e depurativi, sono oggi proposti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità e ripresi dalla Comunità Europea (European Commission, 2018), che li ha inseriti sia nella proposta di regolamento europeo sui i requisiti minimi di qualità delle acque reflue destinate al riuso irriguo o alla ricarica di falda, sia nella bozza di revisione della direttiva relativa alle acque destinate al consumo umano. Sarebbe quindi utile, selezionando opportuni casi studio, valutare l'applicazione di metodologie basate sull'analisi quantitativa del rischio per l'identificazione degli interventi di adeguamento dei sistemi potabili e depurativi, prioritari e più efficaci.

MICROPLASTICHE NEI CORPI IDRICI (CAPITOLO 3)

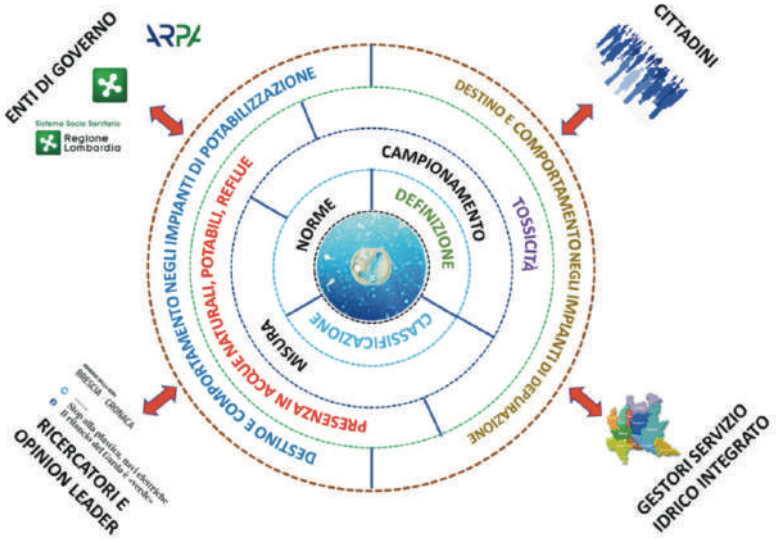
Le microplastiche (MP) sono state riscontrate in ogni comparto ambientale, incluso il biota. La definizione esatta di "microplastica" è ancora in discussione e sarà probabilmente soggetta ad una evoluzione nel tempo. Attualmente prevale come definizione quella di "particelle polimeriche comprese fra 1µm e 5 mm". Le nanoplastiche, non trattate in questo contesto, hanno invece dimensioni inferiori, comprese tra 1 e 100 nm. Le MP sono tutte di origine antropica e sono composte da numerosi polimeri (ad esempio: PE, PA, PVC, PS, PET, PAN) e da additivi funzionali.

Una rappresentazione sintetica delle complessità da affrontare nella gestione della diffusione delle microplastiche nell'ambiente è illustrata nella immagine che segue.

Origine e presenza
Le MP si originano da o sono presenti in moltissimi prodotti di uso corrente (cosmetici, tessuti sintetici, plastiche monouso, pneumatici, ...) e si ritrovano in ambiente per effetto di numerose cause, tra le quali prima di tutto il non adeguato trattamento e smaltimento dei rifiuti plastici, seguito da fenomeni di rilascio ed usura di oggetti di uso quotidiano (es: lavaggio indumenti in materiali sintetici) o manufatti plastici usati in ambiente.

La presenza di microplastiche nei corpi idrici presenta significative differenze a livello mondiale. Alcuni Autori lo ritengono, ad oggi, un problema ancora limitato ad alcune zone del pianeta, ma è necessario comprendere pienamente il livello di rischio delle MP per gli esseri umani e gli ecosistemi e, quindi, se del caso, le modalità di prevenzione e controllo da mettere in atto.

In questo quadro, la corretta divulgazione scientifica e tecnica verso i diversi portatori di interesse, i decisori e la popolazione deve promuovere la consapevolezza sul tema, sulla sua origine, diffusione ed ampiezza, chiarendo i non pochi aspetti che sono ancora oggetto di studio o non noti compiutamente. Con questi fini è stato condotto e svolto il presente lavoro, basato sulle conoscenze attuali, in dinamico e continuo aggiornamento ed espansione. Tali conoscenze sono nel seguito sintetizzate e seguite da alcune conclusioni ed indicazioni generali.



Quali le prospettive normative?
La Commissione europea ha lanciato nel 2018 la "Plastics Strategy in a Circular Economy", limitando o vietando l'aggiunta deliberata di MP in molti prodotti per ridurre la loro dispersione nell'ambiente. Alcuni Paesi, fra cui l'Italia, hanno introdotto il divieto alla messa in commercio, a partire dal 1° gennaio 2020, dei prodotti cosmetici contenenti microbead. Un primo passo importante, anche se una strategia efficace potrà essere realizzata solo grazie ad una visione scientifica chiara dei problemi derivanti dalle MP, che permetta lo sviluppo di standard e normative condivise da tutti i Paesi europei e non solo, a cui l'Italia potrà certamente dare un importante contributo.

Come si campionano e misurano?
Il campionamento dipende in modo fondamentale dalla matrice ambientale considerata. Affinché il valore di MP misurato sia rappresentativo, devono essere fatti molti campionamenti nella matrice oggetto di studio. Per quanto riguarda il campionamento di fiumi, laghi e mare si utilizzano retini da plancton, calati in acqua da strutture permanenti nel caso di fiumi, oppure trascinate da un natante in caso di laghi. Per quanto riguarda le acque reflue, sono necessarie più filtrazioni in serie, data l'elevata presenza di particolato. In ambito potabile è fondamentale eseguire un campionamento in grado di evitare contaminazioni, data l'esigua presenza di microplastiche. A valle del campionamento sono necessari diversi pre-trattamenti, sempre dipendenti dalla matrice, per purificare le MP da altro materiale e renderne possibile la misura, applicando differenti tecniche.

Quante e dove sono, perché si originano e come si diffondono negli ambienti acquatici?
I dati sulla presenza delle MP nelle acque sono relativamente recenti, sebbene gli studi siano in aumento. Nei fiumi e nei laghi europei sono presenti da poche unità a qualche centinaio per metro cubo. Per quanto riguarda i sedimenti, anche se i dati disponibili sono scarsi, i valori sembrano generalmente più alti. Con riferimento all'Italia i dati sono ancora poco numerosi.
Le MP possono giungere nei corpi idrici superficiali per diverse vie, principalmente: dilavamento verso i corpi idrici di particelle presenti sul suolo; trasporto di plastiche smaltite in modo non adeguato direttamente nei corpi idrici; scarico di reflui non trattati; effluenti degli impianti di depurazione e sfioro di acque da fognature miste, in corrispondenza di eventi meteorici intensi. Vista la loro generale refrattarietà alla degradazione, le MP sono estremamente persistenti nell'ambiente, pur subendo in generale una riduzione delle dimensioni nel tempo a causa di azioni meccaniche e di invecchiamento.

Le MP sono tossiche?
La pericolosità delle MP per l'uomo e gli organismi acquatici è un argomento molto dibattuto. Vi sono evidenze sperimentali che mostrano che le MP, ingerite o respirate, possono penetrare attraverso i tessuti degli organismi viventi. La loro effettiva tossicità è ancora da valutare e quantificare, anche alla luce del fatto che spesso nei test in laboratorio sono utilizzate concentrazioni di MP di molto superiori a quelle presenti nell'ambiente e che manca anche una standardizzazione dei saggi impiegati per la valutazione della tossicità delle MP.
Infine, si deve porre attenzione non solo alla pericolosità intrinseca delle MP, ma anche agli eventuali effetti degli additivi presenti (plastificanti, pigmenti...) e di sostanze chimiche e di patogeni che possano adsorbirsi in maniera preferenziale sulla loro superficie.

Ci sono nelle acque potabili e cosa succede loro negli impianti di potabilizzazione?
Data la presenza di MP nelle fonti di acqua dolce per approvvigionamento potabile (acque di falda, fiumi, laghi), gli impianti di potabilizzazione possono costituire

un'importante barriera a garanzia del consumatore finale. Va infatti sottolineata una generale minore presenza di MP nelle acque potabili distribuite rispetto alle acque in bottiglia. In relazione al ruolo degli impianti di potabilizzazione, gli studi sono ancora in numero limitato, ma mostrano buone capacità di rimozione delle MP da parte di alcuni processi, tipici soprattutto in impianti di potabilizzazione da acque superficiali. Sono comunque necessari ulteriori studi per validare le condizioni operative per cui tale rimozione si realizza e i dati di monitoraggio su impianti esistenti non sono ancora tali da consentire generalizzazioni.

Ci sono nelle acque fognarie municipali e cosa succede loro negli impianti di depurazione?

Le concentrazioni rilevate in ingresso agli impianti di depurazione sono comprese, a seconda degli studi, da poche unità fino ed oltre 1000 MP L^{-1}. La letteratura evidenza che i depuratori, pur non essendo progettati per questo scopo, operano una significativa rimozione delle microplastiche, fino in alcuni casi al 99%. I trattamenti terziari di filtrazione ed i trattamenti a membrana accoppiati ad una fase biologica risultano le fasi più efficaci, seguiti dalla sedimentazione primaria.

E' necessario però osservare che: a) la rimozione consiste in prevalenza nella separazione e nel trasferimento ai fanghi, aspetto ancora poco studiato e a cui sarà necessario dedicare ampia attenzione in futuro; b) vi è generale ampia variabilità e scarsa confrontabilità dei dati, conseguenza di fattori quali diversi metodi di campionamento ed analisi, accuratezza, generale non standardizzazione delle informazioni di corredo (dimensioni, forma, ..); c) non si dispone ancora lontani di conoscenze sistematiche e generalizzabili.

Raccomandazioni

Sulla base dello studio svolto, constatato che il quadro delle conoscenze e dati relativi ad Italia e Lombardia è particolarmente carente, il Gruppo di Lavoro raccomanda di supportare e promuovere ricerche interdisciplinari e condivise che permettano l'avanzamento delle conoscenze, sia generali che specifiche per il territorio lombardo, in relazione a:

- la messa a punto di metodi di campionamento e di analisi atti a fornire dati confrontabili e completi in termini almeno della forma, composizione, numero e peso;
- la pianificazione di campagne di misura dedicate a rappresentare e quantificare presenza, e tipologia delle microplastiche nei diversi comparti idrici;
- la valutazione del rischio ambientale, dell'esposizione e degli effetti sulla salute umana e sugli ecosistemi;
- la valutazione della rimozione operata negli attuali impianti di depurazione e di potabilizzazione nel rimuovere le microplastiche e del destino delle microplastiche rimosse, anche per giungere a linee guida che indichino come ottimizzare tale rimozione;
- la promozione di azioni di collegamento e presenza di esperti di Regione Lombardia ai tavoli tecnici, scientifici e normativi che si occupano di microplastiche, sia a livello nazionale che internazionale;
- la divulgazione della corretta informazione scientifica, nelle varie forme e per i diversi soggetti, anche al fine di comprendere l'impatto delle eventuali misure di mitigazione e la percezione sociale del tema.

Note finali

Il rapporto è il prodotto del lavoro di indagine sviluppata dal GdL-MIE il cui primo obbiettivo era quello di tracciare un quadro delle conoscenze disponibili sugli inquinanti emergenti e le microplastiche nel territorio lombardo. Per questo motivo il GdL-MIE non ha previsto una sintesi conclusiva in questo documento, sia perché è sembrato più

corretto raccogliere nel testo le valutazioni ed osservazioni di merito, ma soprattutto perché gli argomenti trattati sono in continua e rapida evoluzione e appariva velleitario giungere a delle conclusioni che nel volgere di poco sarebbero state superate dalle nuove conoscenze. Il documento, quindi, fotografa la situazione attuale e consegna al lettore una mole ampia e complessa di informazioni che possono rappresentare il punto di partenza di ulteriori approfondimenti dei temi trattati.

Il rapporto, in tutti casi, non è una immagine esaustiva del problema trattato e il GdL-MIE è consapevole che non siano stati considerati molti aspetti altrettanto rilevanti al pari di quelli tecnici trattati. Un esempio per tutti è una approfondita analisi dei ruoli e compiti che il Servizio Idrico Integrato (SII) può svolgere nella crescita degli standard di sicurezza nell'uso potabile e di restituzione dell'acqua all'ambiente attraverso l'applicazione dei principi perseguiti dai Water Safety Plan e dai Sanitation Safety Plan come strumenti di supporto attuativo. Una riflessione più ampia, però, avrebbe reso necessario il coinvolgimento di altri soggetti a partire, ad esempio, da rappresentanti dell'industria e dell'agricoltura, per individuare processi e lavorazioni impattanti, suggerire soluzioni condivise per la mitigazione e il contenimento degli inquinanti emergenti, nonché l'adozione di possibili schemi di responsabilità estesa. Tutto ciò costituiva, però, un obiettivo diverso da quello perseguito dal GdL-MIE, perché gli esperti coinvolti in un tale obbiettivo avrebbero dovuto avere non competenze tecnico/scientifiche, come quelle presenti nel GdL-MIE, ma tecnico/gestionali e un orizzonte prospettico mirato al contesto delle gestioni strategiche e non rivolto, come è stato fatto in questo volume, ad aspetti legati all'avanzamento della ricerca ed all'efficienza del monitoraggio dello stato di qualità dei corpi idrici in relazione agli inquinanti emergenti e alle microplastiche. Un obiettivo di questo genere potrebbe essere affrontato a valle dell'esperienza del GdL-MIE, partendo proprio dalla immagine della situazione lombarda che i risultati di questo lavoro hanno messo a disposizione dei portatori di interesse.

SUMMARY OF THE REPORT

ORGANIZATION OF THE DOCUMENT

The context

Chemical pollution represents a planetary problem, known since the sixties. However, there is still a lack of information about the effects of the thousands of molecules that are released into the environment and, above all, about their properties and the amounts produced, responsible for their potential toxic actions on organisms and humans.

Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C), the Lombardy Technology Cluster for Energy and the Environment, works at a local level to ease the transfer of expertise between research and business sectors, for example within the Smart Specialization Strategy (S3) of the Lombardy Region, and at an international level by participating in research and development initiatives promoted by the European Union.

The Water Energy Nexus (WEN) is one of the Focus Areas of the LE2C Cluster addressed to the identification of new technologies and low energy consumption tools for wastewater treatment and reuse, and to the promotion of integrated technologies to support water planning and management and monitoring.

In this framework and as part of its own initiatives, WEN, in agreement with DG Territory and Civil Protection of the Lombardy Region, has launched, since the beginning of 2018, , a regional knowledge survey on the state of knowledge on new emerging pollutants, i.e. chemical compounds for which concentration limits in the environment and in water and wastewater have not yet been defined and, very often, analytical methods and reference standards are not available. LE2C set up the Emerging Micropollutants Working Group (GdL-MIE) which involved experts from universities, research bodies and Integrated Water Services in Lombardy. The aim of such multidisciplinary collaboration was to contribute, through the collection and dissemination of detailed information on emerging pollutants, to the definition of management strategies for the protection of the environment. In the medium term this might help to implement actions to contain the presence of Emerging Micropollutants in the aquatic environment, and technological innovations in water and wastewater treatment. Given the growing emergence of the increase of plastics in the environment and, more specifically, of microplastics in the aquatic environments, the GdL-MIE has also turned its attention to this problem, focusing on the state of knowledge and research capabilities in the Lombardy region.

The Regional Environmental Protection Agency, three companies that provide the Integrated Water Service in the Milan metropolitan area and in Brianza (MM S.p.A., Gruppo CAP S.p.A., BrianzAcque s.r.l.), four universities (Politecnico di Milano, Università degli Studi di Milano Bicocca, Università degli Studi dell'Insubria, Università degli Studi di Brescia), two research institutions (CNR-Istituto di Ricerca Sulle Acque, Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri) and a company operating in the treatment of urban and industrial wastewaters (Lariana Depur S.p.A.) have joined the GdL-MIE. Two General Directorates of the Lombardy Region and the Joint Research Centre of Ispra (JRC) provided their support. In the course of the work, the GdL-MIE started three Working Subgroups (SdL) named: SdL-Elaborazione e Interpretazione dei dati (Data Processing and Interpretation); SdL-Tecnologie (Treatment technologies); SdL-Microplastiche (Microplastics).
The data collection included also substances that are regularly monitored, as nutrients, traditional pollutants and physico-chemical parameters, in order to provide a more thorough characterization of the concerned area and an overall view of exogenous contamination of the environment.

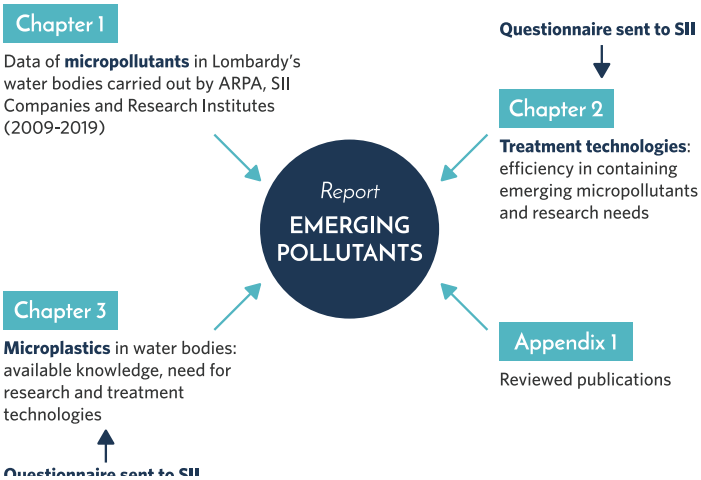
Objectives

The aim of this report is to produce a synthesis of the knowledge on the diffusion of both "conventional" and emerging pollutants in groundwaters, rivers, lakes, drinking water, wastewater, sediments, biological matrices. The critical issues, in terms of lack of knowledge were highlighted basing on a rigorous methodological approach and a simple but exhaustive representation of the data provided by the six Data Owners (ARPA Lombardia, MM, Gruppo CAP, BrianzAcque, CNR-IRSA and IRFMN).

A section was dedicated to the technologies for removing emerging pollutants in water and wastewater treatment plants (WWTP), supported by the results of a survey carried out at regional scale. The approach to the problem of microplastics was similar, being supported by a survey involving companies of the Integrated Water Service (SII) and providing the state of the art of research and current knowledge.

The structure of the Report

The document, as shown in the diagram below, is structured in a central section, including the summary of data provided by Data Owners (Chapter 1), the state of knowledge on treatment technologies (Chapter 2) and on microplastics in the aquatic environment (Chapter 3). In the scheme we recall the two questionnaires used for the surveys on treatment technologies and on microplastics, which were distributed to technicians and operators of Integrated Water Services in Lombardy (Annex 1 and Annex 2).
Appendix 1 is the list of the publications produced by the GdL-MIE experts in the last 20-years).



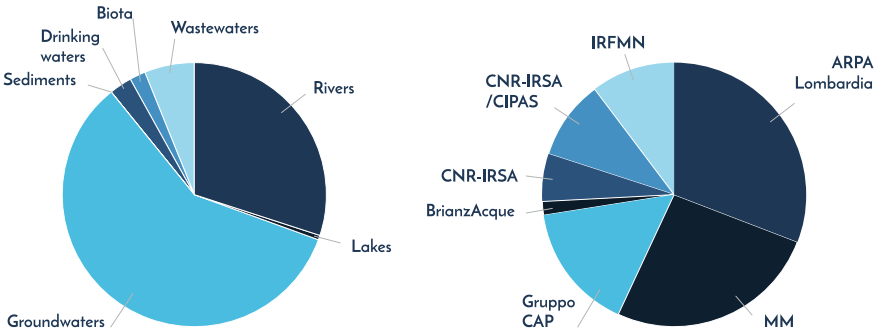
MICROPOLLUTANTS IN WATER BODIES IN LOMBARDY (CHAPTER 1)

The chapter presents the elaborations carried out within the GID sub-working group dedicated to the management, processing and, where possible, first interpretation of the collected datasets. The main objectives of this study are on one hand to highlight the availability of existing information and its regional coverage and on the other hand to provide detailed analyses on the most complete datasets produced by studies specifically focused on micropollutants which included abiotic and biotic components.The

information sources considered in the study were ARPA Lombardia's institutional databases on surface water (lake and river) and groundwater, and, for groundwater only, the databases of water service operators: MM (for the city of Milan), Gruppo CAP (for the metropolitan city of Milan), BrianzAcque (for the provincial territory of Monza and Brianza). The knowledge framework was completed by the datasets provided by the research institutes/commissions on specific micropollutants, namely: the database on PFAS of the Water Research Institute (CNR-IRSA), relating to river, groundwater, lake water and related analyses on the biotic compartment; the CNR-IRSA/CIPAIS database relating to the measures carried out on behalf of the International Commission for the Protection of Italian-Swiss Water (CIPAIS) on contamination levels detected in the sediments and biotic compartments of Lake Maggiore and Lugano and related tributaries; and, finally, the database of the Mario Negri Institute for Pharmacological Research on drugs and personal care products detected in wastewater, surface water and groundwater.

Dataset analyzed and methodological approach

Overall more than 500 variables were analyzed, including macro-constituents, nutrients, pollutants, physical and chemical water quality parameters. In total about 3000000 measurements have been collected for river water, 2650000 measurements for groundwater and about 640000 measurements for lake water, most of them referring to the period 2009-2019. Regarding emerging pollutants, a total of almost one million measures (9.77 10^5) were provided, of which 32.9% for rivers and 63.1% for groundwater, while the remaining 4.0% concerned data for lakes, drinking and wastewater, sediments and biological compartments. Most of the measures (97.2%) were provided by ARPA and integrated urban water management operators (MM, CAP and BA). It is stressed that most of the measurements (92.5%) were below the analytical limit of detection ("Limit of Detection", or LOD). Anyway, excluding the data below the LOD, the amount of data used in this report is high and exceeds the 96500 units, with a prevalence (74.2%) of the data provided by the Monitoring Bodies (EM): ARPA, MM, CAP and BA compared to the data provided by the Research Bodies (ER: 25.8%). The relative abundance of the data available for the different environmental components and the different sources are shown in the figure below.



Once the data had been collected, the temporal and spatial coverage, the analytical detection levels (LOD) and the relative frequency of the values above the analytical detection limit (> LOD) were evaluated for each of the monitored substances. For many of the monitored substances, the frequency of the values above the LOD was found to be 30-40% in the ARPA Lombardia dataset, while this frequency is lower than 20% in the case of the water service managers' datasets (MM, CAP and BrianzAcque). The percentages of values above the LOD are much higher in the case of the databases from research institutes, thanks to the lower LOD values obtained by sophisticated and specific analytical instrument for the micropollutant analysis.

Regarding the spatial coverage, the datasets are fairly homogeneously distributed over the entire territory of Lombardy. Moreover, the area of Milan city is the area with the highest density of measurements, being the one most affected by the monitoring networks of MM, Gruppo CAP, BrianzAcque, and the measurement campaigns of the Mario Negri Institute of Pharmacological Research. CNR-IRSA sampling of groundwater and drinking water is also more concentrated in and around Milan.

EMPs data processing

After a first description of the available data sources, the effective compounds classified as emerging micropollutants (EMPs) were identified. Being the definitions of emerging micropollutant linked to the absence of specific regulatory limits, and being the legislation in continuous evolution, many substances are supposed to change their status of "emerging pollutant" over time. For this reason, in the context of this study for the selection of parameters, reference was made to the list of emerging pollutants drawn up periodically within the NORMAN network (www.norman-network.net). This list being discussed within the panel of experts present in the NORMAN network and, therefore, sufficiently consolidated.

Therefore, three criteria have been established in order to select a list of substances of concern for groundwater and surface water: a) inclusion of the compound in the NORMAN list of emerging micropollutants; b) presence in the reference dataset of at least 10 measurements with concentrations above the LOD; c) quantification of the environmental risk calculated as the ratio between the maximum concentration detected in the measurements and the threshold values: the threshold value or values defined by Legislative Decree 152 /2006, where available, and the ecotoxicological reference value assessed through the Lowest PNEC, also extracted from the NORMAN database.

The data analysis showed how the exceeding probability of the risk thresholds is very low. The substances with the highest risk quotient in groundwater were found to be the organohalogen compounds for which exceedances of the legal limit are very frequent, while for all other substances the exceedances of the legal limit are less than 1 % of the available measures. For the Lowest PNEC, on the other hand, exceedances are less than 0,5 % for all the analysed compounds. In the case of river water, compliance with the legal limit is guaranteed for almost all compounds with the exception of glyphosate, which has the highest percentage of exceedances (around 18 %), while considering the EQS-MA (average annual environmental quality standard) there is a very frequent exceedance for dicofol (almost 100 % of exceedances) and again for glyphosate. Finally, the Lowest PNEC is frequently exceeded mainly by three compounds all also belonging to the large family of pesticides: imidacloprid (30.16%), nicolsulfuron (100%) and dicofol (99.98%). Regarding lake waters, the exceedances of the legal limit are even rarer and the only substance for which there is a relevant exceedance is a type of microcystine, a toxin produced by cyanobacteria.

In-depth analysis

In-depth analyses were carried out on the datasets of CNR-IRSA, CNR-IRSA/CIPAIS and the Mario Negri Institute of Pharmacological Research. In particular, the analyses carried out by CNR-IRSA on the dataset produced during the campaigns of the International Commission for the Protection of Italian-Swiss Water (CIPAIS), concerning the concentrations found on agons and *whitefish*, have contributed to update the existing knowledge about Maggiore and Lugano lakes, highlighting the decreasing trends in DDT and PCB contamination levels and, the ten times lower contaminantion, of PBDE flame retardants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), possibly of petrogenic or pyrogenic origin, which are both probably associated with discontinuous inputs arriving at the lakes through tributaries.

It is also interesting to note that, contrary to the other pollutants, Lugano Lake has higher levels of PBDE contamination than Maggiore Lake.

As far as the analyses performed on PFAS by CNR-IRSA are concerned, since they were carried out on different matrices and the compounds investigated were a dozen, a multivariate analysis approach was used to better describe the variability present in the dataset and identify the contamination patterns; separate analyses were conducted for each matrix. It was thus observed that, although with some overlap in concentration values, drinking water samples tend to have lower concentrations than groundwater. Cluster analysis allowed to map the dominant quality profile for groundwater and river water, identifying which areas had lower or higher contamination levels of the various congeners. The lake environment was investigated by analyzing both the water and the biotic components of zooplankton and ichthyofauna. The studied lakes have different PFAS contamination level and this pattern was also confirmed by biota analyses. Interesting is the peak of PFOA contamination found in Iseo Lake in the zooplankton and also in the ichthyofauna (agon) component although all other congeners in this lake were significantly lower than the levels present in other lakes. Finally, the analysis of the wastewater samples taken at the inlet of the WWTP showed that there are differences in the contamination profiles due to the different PFAS congeners in the plants belonging to different size classes.

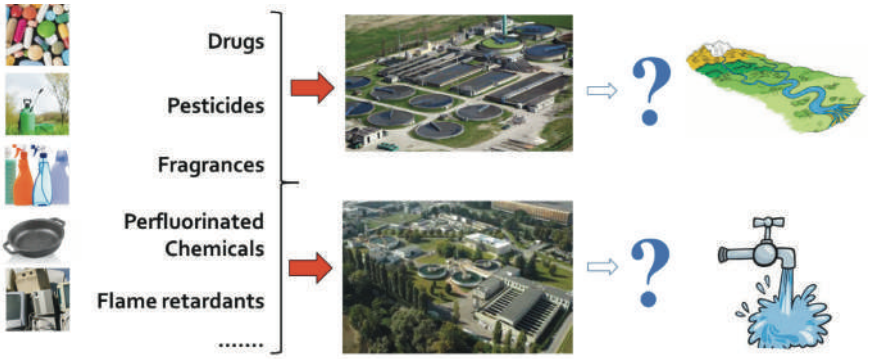
In the case of the Mario Negri Pharmacological Research Institute dataset, the analysis of the concentrations of drugs and other products used in personal care in the wastewater entering the treatment plants of Milano Nosedo, Milano San Rocco and Peschiera Borromeo was deepened. In this case multivariate analysis was used to group substances according to their concentration levels. Many of the 40 substances present in this dataset are in concentrations just above the detection level (LOD). Some specific contamination profiles were then identified for few specific substances. For example: two concentration profiles were identified, mainly consisting of ibuprofen, paracetamol and atenolol, which, although not too different in concentration, could be distinguished according to their weekly occurrence, being one of the two profiles more frequent at the end of the working week and during weekends. In general, these analyses supported the hypothesis that there are recurrent associations between drugs and other biologically active substances in the wastewater and that the quality profiles due to these substances may be characterized by a weekly and perhaps even seasonal variability.

CONTAMINATION AND REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS IN WASTEWATER AND DRINKING WATER (CHAPTER 2)

Research and innovation in the analytical field have allowed to detect the presence in water of very low concentrations (in the order of ng L^{-1}) of contaminants associated with

anthropic, industrial and domestic activities.

As illustrated in the following image, among the contaminants the so-called emerging micropollutants (EMPs) represent a potential source of risk for man and the environment and it is therefore necessary to implement appropriate actions to limit their spreading in the environment. This implies a careful analysis of the operation of treatment plants, both for wastewater and for drinking water, which are essential for the control of pollution. Indeed, an appropriate operation of the treatment plants with respect to EMPs prevents their release into the environment, preserving the natural resource and limiting the contamination of drinking water. Moreover, drinking water treatments play a key role in limiting the risks to the consumers.



Wastewater treatment processes

In Lombardy, there are a total of 1790 wastewater treatment plants (WWTPs), which represent the first step of the quality control in the anthropic cycle of water use. Only 411 of them have a potentiality of more than 2000 PE (Population Equivalents) and are able to guarantee a satisfactory removal efficiency regarding the conventional parameters. It's important to stress that the treatment processes adopted in a conventional WWTP are inadequate to deal with more complex contamination problems, such as the presence of EMPs. For example, only 6 plants in Lombardy are equipped with a tertiary treatment of ozonation (which is one of the processes potentially able to remove EMPs), which is used in a non-continuous way primarily for color removal.

The treatment plants include a water line and a sludge line, and both have a role in the removal of EMPs. The most widely adopted wastewater treatment process is the activated sludge one, in which the removal of EMPs depends mainly on biodegradation. However, biodegradation varies among plants and among the different EMPs. The main process parameters affecting it, interconnected among them, are the redox conditions, the hydraulic residence time and the sludge age. For example, for diclofenac, erythromycin and 17-β-etinylestradiol, a positive effect of the sludge age increase on the removal efficiency was observed. However, due to the very low concentration of EMPs, the co-presence of a primary substrate allowing the production of enzymes for their biotransformation by co-metabolism is necessary.

From the literature, data are often not perfectly consistent with regard to the extent of removal, in relation to multiple factors, often uncontrollable or unknown, and to the different conditions under which the research has been carried out. For example, for diclofenac some papers show poor removal (<40%), while others show effective biodegradation (removal >70%). In general, poor removal efficiencies (<40%) have been

observed for atrazine, diazinon, carbamazepine, metoprolol, mefenamic acid, sulpyride, bezafibrate; while high removal efficiencies (> 70%) were observed for bisphenol A, caffeine, ibuprofen, 17-β-ethinylestradiol, 17-β-estradiol, estrone, naproxen, nonylphenol, triclosan, acetaminophen or paracetamol, acetylsalicylic acid, fragrances, trimethoprim, fluoxetine, ciprofloxacin.

Theoretically, MBR systems (membrane bioreactors) could allow more effective EMPs removal than activated sludge systems due to the higher sludge age and to the adhesion of hydrophobic compounds inside the membrane and/or on the substrate deposited on its external surface, while the specific role the membrane is not relevant due to the small molecular size of EMPs compared to the porosity of the membranes. However, no significant differences between conventional and MBR systems have been found to date. Similar hypotheses apply to biofilm systems; however, no scientific experience is yet available in that context. Finally, it must be reported that for some compounds (e.g. carbamazepine, ofloxacin, lamotrigine) increased concentrations have been detected along the water line, likely due to the release of EMPs from fecal particles to the liquid phase when the feces are decomposed by microorganisms, or to the re-transformation of EMP metabolites to the parent compounds by microbial activity.

With regard to sludge, concentrations are highly variable due to the presence or absence of the primary sedimentation and to the kind of sludge stabilisation process (aerobic or anaerobic). Absorption has been identified as the main removal mechanism for some drugs (e.g. carbamazepine and sulphamethizole), hormones (e.g. 17-β-etinylestradiol and 17-β-estradiol) and some endocrine disruptors (e.g. nonylphenol and bisphenol A). Generally, absorption on sludge seems to be significant for non-polar and lipophilic EMPs, increasing with the organic matter and lipid content of the sludge, generally lower in primary sludge than in secondary sludge. The analysis of the biotic and abiotic transformation phenomena occurring along the sludge line, of their influence on the EMPs concentrations in sludge particles and of the release of previously absorbed substances into the supernatants is particularly complex. The limited number of studies related to anaerobic digestion detected removals U85% for naproxen, sulfamethazole, extrone, 17β-estradiol, between 65 and 85% for diazepam, galaxolide, tonalide, <40% for ibuprofen and iopromide and null for carbamazepine. Some studies have observed negative removal of 17-β-estradiol due to its formation, under anaerobic conditions, from extrone.

As to activated carbon, in wastewater treatment it is chiefly used as PAC (powdered Activated Carbon) rather than as GAC (Granular Activated Carbon) Actvated carbon is able to remove even more than 90% of a wide range of compounds: endocrine disruptors (for example 17-β-etinilestradiol, 17-β-estradiol), herbicides, bactericides and pharmaceuticals (among which diclofenac, carbamazepine, fluconazol, valsartan, benzotriazol), and can also reduce bacterial cytotoxicity, genotoxicity and inhibition of photosynthesis. On the contrary, activated carbon was shown to be uneffective on some compounds as insecticides, flame retardants and solar filters.

Nanofiltration and reverse osmosis can remove effectively EMPs, reducing at the same time the salinity, while the effects of ultrafiltration and microfiltration on EMPs are negligible. The efficiency of reverse osmosis is below 50% just for few substances, such as, for instace, paracetamol. However, the operation of reverse osmosis involves high energetic costs and the removed contaminants are actually just transferred in a oncentrated flow whose correct disposal could be critical.

Ozonation can be considered effective in controlling many categories of micropollutants (endocrine disruptors, herbicides, bactericides and drugs), reducing also the toxicity of the effluent on organisms of different trophic levels. However, high concentrations of nitrite and residual organic matter may reduce the process effectiveness. Considering ozone doses in the range 0,4-0,6 g_{O3} g_{DOC}^{-1} highly reactive substances (removal >80%) are azithromycin, bisphenol A, carbamazepine, ciprofloxacin, clarithromycin, diclofenac, erythromycin, metoprolol, sulfamethoxazole, 17-β ethinylestradiol and 17-βestradiol; benzotrop, benzotropol, botrotz and methylenbenzotriazole are characterized by an intermediate reactivity (50-80% removal) ; finally, acesulfame, ioprimide, primidone, atrazine and metformin are poorly reactive (removal <50%). A disadvantage of ozonation is the possible formation of oxidation by-products, whose possible ecotoxicity should be assessed by biological assays, especially if the treated effluents are reused. Since ecotoxicity can be reduced by a subsequent biological treatment step, some Authors suggest to adopt a post-treatment step with a sand filter or with biologically activated GAC.

Drinking water treatment processes

The above described processes (adsorption on activated carbon, ozonation and separation on nanofiltration and reverse osmosis membranes) are often adopted to remove conventional pollutants and micropollutants also to from water for drinking purposes. Data from full scale plants are very rare, while more numerous are the studies referred to "synthetic" matrices, characterized both by very high EMPs concentrations compared to typical levels of environmental contamination, and by a content of interfering compounds (such as natural organic matter or other pollutants) absent or reduced compared to real matrices. Adsorption on activated carbon is currently identified as the best available technology. Contrary to wastewater, activated carbon is normally used in granular form (GAC) for the last treatment step of the drinking water plants, just before final disinfection. Regarding ozonation and, more generally, chemical oxidation processes, the ranges of EMP removal efficiency are extremely wide, depending on the mode of generation of reactive species and on the operating conditions, rather than on the variety of EMP molecules. The median removal efficiency in synthetic matrices is high (>80% for almost all target EMPs). The highest variability in synthetic matrices was found for diclofenac, while for estrogens the observed removal was almost always >90%. The effect of treatment on bisphenol A and PFAS is markedly affected by the aqueous matrix, with a median removal efficiency around 90% for synthetic matrices, and around 20% and 10%, respectively, in real matrices. The combination of ozonation and adsorption on activated carbon can be a useful solution to improve the removal efficiency of EMPs and to reduce the risks associated with by-product generation.

The considerations made about the use of membrane separation for wastewater treatment apply also to drinking water treatment: high removals (median efficiency above 80%) are obtained with reverse osmosis and nanofiltration for almost all the studied compounds, while ultrafiltration and microfiltration are confirmed as ineffective. In the case of drinking water the reduction of salinity deriving from reverse osmosis and nanofiltration is an additional critical aspect.

Application strategies

The specific literature clearly demonstrates that there is no single treatment that can effectively and completely remove all EMPs in a single step, except for reverse osmosis, which has strong practical limits, both for wastewater and for drinking water. The most appropriate EMP reduction strategy necessarily involves the adoption of several processes in series.

In Switzerland, for example, it was decided to upgrade the existing plants by introducing ozonation and adsorption on activated carbon. At federal level, priority was given to plants designed for more than 80000 PE, to those designed for more than 24000 PE discharging into lakes, and to those designed for more than 8000 PE discharging in watercourses with effluent/river water dilution <10%, for a total of about 100 plants (out of 650).

Given the current lack of information on the situation of WWTP in Lombardy, it would be useful to promote an analytical campaign on WWTP designed for more than 50,000 PE, starting from 2021 and lasting at least three years, based on samples collected at least every 4 months, and concerning at least PFAS, carbamazepine, diclofenac. The sampling plan and the analytical methodologies should be discussed in advance among all the involved parties in order to standardize procedures and to allow an effective analysis and interpretation of the results, which should also be discussed collectively. In order to have a complete picture at a regional level, it would be useful to proceed at the same way also for drinking water by investigating, for each plant, the quality of the water source and its level of exploitation and vulnerability, then considering how the methods of withdrawal, treatment and distribution can affect the presence and removal of EMPs.

In the end, the importance of assessing the risks associated with the presence of EMPs in the various matrices (treated effluents, water for drinking purposes) as a tool to guide and prioritize interventions at plant and management level must be considered. In fact, the monitoring of thousands of EMPs in different environmental compartments is not feasible from an economic point of view, and monitoring campaigns carried out in a few specific points of the system produce discontinuous information that may not reflect the real state of contamination by EMPs and the related risks. Assessment and intervention approaches based on risk assessment, and the associated integrated modeling of water and wastewater treatment processes are now proposed by the World Health Organization and adopted by the European Community (European Commission, 2018), which has included them both in the proposal for a European regulation on minimum quality requirements for treated effluents to be used for irrigation or groundwater recharge, and in the revision draft of the Directive on water for human consumption. It would therefore be useful, by selecting appropriate case studies, to evaluate the application of methodologies based on quantitative risk analysis for the identification of priorities and for the selection of the most adequate measures to upgrade water and wastewater treatment plants.

MICROPLASTICS IN WATER BODIES (CHAPTER 3)

Microplastics (MPs) have been found in every environmental compartment, including biota. The definition of "microplastics" is still under discussion and it is likely it will evolve in the future. Currently, MPs are mainly referred as: polymer particles between 1 µm and 5 mm. Nanoplastics, which are not dealt with in this report, have much smaller size, between 1 and 100 nm. MPs are of anthropogenic origin and are composed of numerous polymers (e.g. PE, PA, PVC, PS, PET, PAN) and functional additives.

A synthetic representation of the complexities to be addressed in managing the diffusion of MPs in the environment is illustrated in the following image.

Origin and presence

MPs originate from manyproducts (cosmetics, synthetic fabrics, disposable plastics, tyres, etc.) of daily use. They are found in the environment due to several causes, the first being the unproper disposal of plastic wastes, together with and aging and tearing of plastic based materials and textiles.

Microplastics are detected in almost all water bodies, at concentration that are however highly variable worldwide. Some Authors consider the problem to be, to date, present mainly in some areas of the planet.

However, it is a topic that need to be investigated throughout, to understand the risk level of MPs for humans and ecosystems and, therefore, if necessary, the prevention and control methods to be implemented.

In this framework, the correct scientific and technical dissemination to the various stakeholders, decision-makers and the population must promote awareness on the problem, underlying what is known but also the many aspects that need to be yet deeply researched. This is aim of the chapter, based on the present state of art, that is however evolving very quickly with continuous updating and expansions. The state of the art is summarized below and followed by some general conclusions and indications.

What are the regulatory perspectives?

The European Commission launched in 2018 the "A plastics strategy for a circular economy", limiting or prohibiting the deliberate addition of MPs in many products to reduce their dispersion in the environment. Some countries, including Italy, have introduced a ban on the marketing, from 1 January 2020, of cosmetic products containing microbeads. This is an important first step, even if an effective strategy can only be achieved thanks to a clear scientific vision of the problems deriving from MPs, which will allow the development of standards and regulations shared by all European countries and beyond, to which Italy can certainly make an important contribution.

How are they sampled and measured?
Sampling depends fundamentally on the environmental matrix considered. In order for the measured MPs value to be representative, many samples must be taken in the matrix under consideration. For the sampling of rivers, lakes and the sea, plankton nets are used, dropped into the water from permanent structures in the case of rivers, or dragged from a boat in the case of lakes. For wastewater, more series filtrations are required, due to the high concentration of particulate matter. In drinking water, sampling procedure must be very accurate to avoid contamination, given the small presence of microplastics. After sampling, several pre-treatments, always matrix-dependent, are required to purify MPs from other materials and make it possible to measure them by applying different techniques.

How many and where are they, why do they originate and how do they spread in aquatic environments?
Data on the presence of MPs in water are relatively recent, although studies are increasing. In European rivers and lakes there are from a few units to a few hundred particles per cubic meter. As for sediments, although the available data are scarce, the values generally seem to be higher. With reference to Italy, the data are still very few.
MPs can reach surface water bodies by several routes, mainly: runoff to water bodies of particles present on the soil; transport of inadequately disposed plastics directly into water bodies; raw wastewater discharge; effluents from wastewater treatments plants and overflow of combined sewers during meteoric events. Due to their general refractoriness to degradation, MPs are extremely persistent in the environment, but they are generally reduced in size over time due to mechanical actions and ageing.

Are MPs toxic?
The danger of MPs to humans and aquatic organisms is a highly debated topic. There is experimental evidence showing that MPs, whether ingested or breathed in, can penetrate the tissues of living organisms. Their actual toxicity has yet to be assessed and quantified, also given that these studies often use in laboratory tests concentrations of MPs much higher than those found in the environment are and that there standardisation of the assays used to assess the toxicity of MPs are lacking.

Finally, attention must be paid not only to the intrinsic hazard of MPs, but also to the possible effects of the additives present (plasticizers, pigments, etc.) and of chemical substances and pathogens that may eventually adsorb on their surface.

Are they in drinking water and what happens to them in drinking water treatment plants?
Given the presence of MPs in freshwater sources for potable water supply (groundwater, rivers, lakes), drinking water treatment plants can be an important barrier for the final consumer. In fact, it should be underlined that there is a general lower presence of MPs in distributed drinking water than in bottled water. Concerning the role of drinking water treatment plants, studies are still limited in number but show good capacities of MPs removal by some processes, mostly present in surface water treatment plants. However, further studies are needed to validate the operating conditions under which such removal takes place and monitoring data on existing plants are not yet sufficient to allow generalizations.

Are there in municipal sewage and what happens to them in treatment plants?
Based on the studies conducted, the concentrations detected at the inlet of municipal wastewater treatment plants range from a few units up to and over 1000 MPs L^{-1}. The literature shows that the the wastewater treatment plants, although not designed for

this purpose, operate a significant removal of microplastics, up to 99% in some cases. Tertiary filtration and membrane treatments coupled with a biological phase are the most effective phases, followed by primary sedimentation.
However, it should be noted that: a) removal consists mainly in separation and transfer to sludge, an aspect that has not yet been studied and to which it will be necessary to pay full attention in the future; b) there is generally a wide variability and poor comparability of data obtained by different authors, as a consequence of factors such as different methods of sampling and analysis, accuracy, general non-standardisation of the accompanying information (size, shape, etc); c) systematic and generalizable knowledge is not yet available.

Recommendations
Based on the study carried out by the MPs SdL, the GdL-MIE recommends supporting and promoting interdisciplinary and shared researches, both on general topics and with specific reference to for the Lombardy territory (where data are yet very scarce, as for the whole Italy), aimed at:

• the development of sampling and analysis methods capable of providing comparable and complete data in terms of at least shape, size, composition, number and weight;
• the planning of measurement campaigns in order to represent and quantify the presence and typology of microplastics in water bodies and in different water sectors;
• the assessment of environmental risk, exposure and effects on human health and ecosystems;
• the broad assessment of removal efficiency of microplastics in existing wastewater and drinking water treatment plants and of the fate of the removed microplastics, aimed at preparing guidelines on how to achieve and/or optimise the removal at given values;
• the promotion of liaison actions and the presence of experts from the Lombardy Region at technical, scientific and regulatory tables dealing with microplastics, both at national and international level;
• the dissemination of correct scientific information to the different stakeholderubjects, also to understand the impact of possible mitigation measures and the social perception of the issue.

Closing remarks
The report is the product of the survey work developed by GdL-MIE whose first objective was to draw a picture of the available knowledge on emerging pollutants and microplastics in Lombardy. For this reason, the GdL-MIE did not foresee a conclusive synthesis in this document, both because it seemed more correct to collect in the text the evaluations and observations of merit, but above all because the topics dealt with are in continuous and rapid evolution and it seemed unrealistic to reach conclusions that in a short time would be surpassed by the new knowledge. The document, therefore, photographs the current situation and provides the reader with a large and complex amount of information that may represent the starting point for further in-depth analysis of the topics dealt with.

The report, in all cases, is not an exhaustive image of the problem dealt with and the GdL-MIE is aware that many aspects have not been considered as relevant as the technical ones dealt with. An example for all is an in-depth analysis of the roles and tasks that the Integrated Water Service can play in the growth of safety standards in drinking water use and the return of water to the environment, through the application of the principles pursued by the Water Safety Plans and the Sanitation Safety Plans as tools to support implementation. A broader reflection, however, would have made it necessary to involve other subjects, starting, for example, from representatives of industry and

agriculture, to identify processes and manufactures with an impact, suggest shared solutions for the mitigation and containment of emerging pollutants, as well as the adoption of possible extended responsibility schemes. All this, however, was a different objective from the one pursued by the GdL-MIE, because the experts involved in such an objective should have not technical/scientific but technical/managerial skills and a prospective horizon aimed at the context of strategic management and not addressed, as has been done in this volume, to aspects related to the advancement of research and the efficiency of monitoring the quality status of water bodies in relation to emerging pollutants and microplastics. An objective of this kind could be addressed downstream of the experience of the GdL-MIE, starting from the image of the Lombardy situation that the results of this work have made available to stakeholder.

PREMESSA

Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C) è il Cluster Tecnologico Lombardo[1] per l'energia e l'ambiente: un'aggregazione basata sul modello di "laboratorio esteso" in cui si sviluppano progetti di ricerca, innovazione e formazione in raccordo tra loro. LE2C opera a livello locale, tramite le iniziative della Strategia di Specializzazione Intelligente (S3) della Regione Lombardia (https://bit.ly/2x4gL7y) e, a livello internazionale, in collaborazione con i cluster di numerosi Paesi e prendendo parte ad alcune iniziative promosse dall'Unione Europea (Horizon 2020).

LE2C è organizzato in Aree di Competenza (https://bit.ly/2IWbTUC) tra le quali la Water Energy Nexus, che si occupa dello sviluppo di nuove tecnologie e strumenti a basso consumo energetico, del trattamento e riutilizzo delle acque, della promozione di tecnologie integrate a sostegno della pianificazione, della gestione e monitoraggio delle acque per la misura della quantità e qualità nella gestione del Servizio Idrico Integrato (SII, L. 36/1994).

Il settore delle acque, come è noto, copre una rilevante varietà di tematiche, che vanno dalla protezione della qualità ecologica dei corpi idrici (fiumi, laghi, acque sotterranee), al loro utilizzo ai fini energetici, agricoli, idropotabili e industriali, al trattamento dei reflui (urbani ed industriali) e, in prospettiva, al loro riuso o al rilascio nell'ambiente. L'intero ciclo idrico delle acque coinvolge strutture di monitoraggio, prelievo, trattamento e distribuzione ai fini potabili, collettamento e depurazione, che costituiscono il Servizio Idrico Integrato (SII), le cui attività per la Regione Lombardia hanno una rilevanza economico-finanziaria annuale che supera il miliardo di euro (Finlombarda, 2012), oltre il 10% del conto economico nazionale di questo settore (Monitor-SPL, 2019). Come servizio pubblico il SII, a seguito del D.lgs. 152/2006, è stato innovato in più punti (https://bit.ly/33NrXBA) rispetto a quanto stabilito dalla L. 36/1994 e tutt'ora riceve un'attenzione istituzionale da parte del Parlamento italiano (https://bit.ly/2QN1kaA) rappresentando, quindi, un importante tassello delle politiche ambientali.

Nel controllo della qualità delle acque, un ruolo rilevante è giocato dalla necessità di aggiornare continuamente lo stato della conoscenza circa il rischio ambientale degli inquinati associati alle attività antropiche. Negli ultimi due decenni, infatti, mentre si raggiungeva il consolidamento di una crescente capacità di contenimento degli inquinati tradizionali, come i nutrienti e metalli ad esempio (EEA, 2018a; Harrison *et al*., 2019), cresceva al contempo la consapevolezza della diffusione nell'ambiente di un numero di svariati nuovi composti di sintesi (Tornero and Hanke, 2017) immessi nel mercato al mutare delle caratteristiche di prodotti di largo consumo, che ha portato recentemente in Europa ad adottare il cosiddetto Regolamento REACH (Regolamento (CE) 1907/2006) in merito alla gestione dei rischi da sostanze chimiche, che norma i criteri da adottare per garantire la protezione della salute e dell'ambiente (MATTM, 2016).

In questo quadro, a seguito delle crescenti preoccupazioni della comunità scientifica, e non solo, per l'emergere in aree nord-occidentali del Paese di situazioni a rischio per la salute umana, a causa della presenza di sostanze perfluorurate nelle acque (Castiglioni *et al*., 2015; Valsecchi *et al.,* 2015), una famiglia di composti organici di sintesi non ricercati e normati definiti per questo motivo "inquinanti emergenti". A partire dall'inizio del 2018 LE2C ha deciso di avviare, di concerto con la DG Territorio e Protezione Civile di

[1] I Cluster Tecnologici Lombardi (CTL) sono aggregazioni strutturate di imprese, università, enti di ricerca e altri soggetti pubblici o privati riconosciute da Regione Lombardia (Dds 2239, 17/03/2014) e focalizzate su specifici ambiti tematici che, partecipando attivamente alla realizzazione di processi innovativi, contribuiscono alla competitività della regione a livello locale, nazionale e internazionale (https://bit.ly/38WF9VN). Compito dei CTL è quello di agevolare la collaborazione tra attori scientifici e industriali, facilitando l'inclusività delle piccole realtà (MPMI e start-up), supportando Regione Lombardia nella definizione della strategia di Ricerca e Innovazione (R&I), promuovendo le eccellenze del territorio e valorizzando i risultati delle azioni in materia di R&I.

Regione Lombardia, un'indagine conoscitiva sullo stato delle conoscenze regionali circa i nuovi inquinanti. Di conseguenza, è stato costituito il Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE) che ha coinvolto il maggior numero di esperti delle università, degli enti di ricerca e dei servizi idrici integrati della Regione e ha dunque delineato una collaborazione multidisciplinare. Con questa iniziativa il Cluster si è posto l'obiettivo di contribuire, mediante la raccolta e la diffusione di informazioni dettagliate sul fenomeno degli inquinanti emergenti[2] su scala regionale, alla definizione di strategie gestionali per la protezione dell'ambiente, che potranno favorire nel medio periodo l'implementazione di azioni di contenimento della loro presenza nell'ambiente acquatico accompagnate da innovazioni tecnologiche nel trattamento delle acque, facilitando la collaborazione tra settori della ricerca e delle università e le imprese del settore.

La costituzione del Gruppo di Lavoro MicroInquinanti Emergenti (GdL-MIE)
Il GdL-MIE a cui hanno aderito, su base volontaria, gli enti di ricerca, le università e le aziende del Servizio Idrico Integrato elencate nella Tabella 1, ha avviato i lavori individuando inizialmente due obiettivi:

a) la raccolta più ampia possibile di dati di microinquinanti organici (emergenti e prioritari), ma con un'attenzione anche alle sostanze già comunemente misurate dagli enti di controllo (ARPA Lombardia, Aziende del SII, ecc.), i cosiddetti "microinquinanti tradizionali[2] o normati", prodotti dalle istituzioni lombarde partecipanti al tavolo di lavoro, relativi a monitoraggi, studi e ricerche condotte su acque superficiali e sotterranee, sedimenti, comunità biologiche, acque reflue urbane e industriali e fanghi di depurazione;

b) l'individuazione delle tecnologie di depurazione già utilizzate, se esistenti, in grado di rimuovere gli inquinanti emergenti, oppure le tecnologie possedute che possono essere adatte ad una futura implementazione con nuove tecnologie di rimozione;

A questi primi due, nel corso del 2019 si è aggiunto come terzo obiettivo:

c) l'individuazione dello stato delle conoscenze regionali sulle microplastiche disperse nell'ambiente acquatico.

Questa ulteriore attività è stata introdotta a completamento del quadro sulle sostanze emergenti in quanto coerente con lo spirito conoscitivo degli altri obiettivi, ma anche perché in linea con il quadro generale in cui il GdL-MIE ha inteso muoversi, ovvero quello di fornire una risposta a domande di conoscenza di situazioni critiche generate dalle sostanze emergenti, da un lato, e per dare risposta alla crescente preoccupazione sulla diffusione delle microplastiche, che sta trovando spazio in una larga fetta di popolazione.

Complessivamente al tavolo del GdL-MIE hanno aderito le istituzioni riportate nella Tabella 1, tra cui, oltre all'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente, tre aziende che forniscono il Servizio Idrico Integrato nell'area metropolitana milanese e nella Brianza, quattro istituzioni universitarie, due enti di ricerca e una azienda che opera nella depurazione centralizzata di acque reflue urbane di origine industriale. Al tavolo, infine, partecipa il Cluster LE2C, nel ruolo di coordinatore delle attività, due Direzioni Generali di Regione Lombardia e, come osservatore, il Centro Comune di Ricerca di Ispra (JRC).

[2] In questo documento per l'individuazione degli inquinanti emergenti si è fatto riferimento in larga misura alla selezione riportata da Castiglioni *et al.* (2018), a cui si rimanda per l'ulteriore ripartizione in gruppi di sostanze.

[3] Per i microinquinanti "tradizionali o normati" in linea molto generale si fa riferimento ai composti organici "pericolosi" della Tabella 3 e 5 - Allegato 5 – Parte 3 del D.lgs 152/06

Tra le istituzioni partecipanti al GdL-MIE, sei di esse (indicate come Data Owner nella Tabella 1) hanno messo a disposizione i loro dati sui microinquinanti, misurati in un arco temporale che copre l'ultimo decennio, con i quali è stata costituita la banca dati dalla quale sono derivate le elaborazioni presentate in questo Rapporto: ARPA Lombardia, BrianzAcque, Gruppo CAP, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR), Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri e MM S.p.A.

Il Cluster LE2C nel giugno 2018, nella fase di avvio dei lavori del GdL-MIE iniziata nel febbraio dello stesso anno insieme al Politecnico di Milano (DICA), al Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-IRSA), all'Università degli Studi di Milano Bicocca (DISAT) e a Lariana Depur S.p.A., ha realizzato il convegno internazionale "Microinquinanti e contaminanti emergenti: testimonianze, soluzioni e prospettive" (https://bit.ly/2VFwgfV) con l'obiettivo di fare il punto della situazione delle conoscenze in modo da poter pianificare ed indirizzare le azioni successive.

Il GdL-MIE per l'organizzazione del data base ha attivato una collaborazione con il Joint Research Centre (JRC) di Ispra (Varese), Directorate F – Health, Consumers Reference Materials, Chemical Safety & Alternative Methods, che ha realizzato per la Commissione Europea il data base IPCHEM (*Information Platform for Chemical Monitoring*, https://bit.ly/2WppHPr), al fine di seguire una modalità organizzativa già consolidata ed efficiente che permettesse di minimizzare il lavoro di gestione informatica delle informazioni raccolte. Al termine delle attività di raccolta ed elaborazione dei dati il GdL-MIE prevede il loro inserimento nel portale IPCHEM con l'obiettivo di arricchire la presenza delle informazioni nazionali nel portale, e un'occasione di internazionalizzazione dei risultati ottenuti.

Tab. 1 - Istituzioni partecipanti al GdL-MIE

Ente	Sito Web	Acronimo	DO*
ARPA Lombardia	https://www.arpalombardia.it	ARPA	X
BrianzAcque	http://www.brianzacque.it	BA	X
Gruppo CAP	https://www.gruppocap.it	CAP	X
Istituto di Ricerca Sulle Acque	https://bit.ly/2U9hYUd	CNR-IRSA	X
Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri	https://www.marionegri.it	IMN	X
MM S.p.A.	https://bit.ly/3bfwvmG	MM	X
Joint Research Centre, Ispra (Va, Italy) Directorate F	https://bit.ly/2Wxhh8v	JRC	
Lariana Depur SpA	http://www.lariana.it	LD	
Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C)	http://www.energycluster.it/it	LE2C	
Politecnico di Milano, DICA	www.dica.polimi.it	POLIMI	
Regione Lombardia (2 Direzioni Generali)	https://bit.ly/3dgiyH9	RL	
Università degli Studi dell'Insubria, DiSAT	https://bit.ly/2J0Y4En	UNI Insubria	
Università degli Studi di Brescia, DIMI, DICATA	https://bit.ly/2wo5VZZ https://bit.ly/2Wv6ax6	UNI Brescia	
Università degli Studi di Milano Bicocca	https://www.disat.unimib.it/it	UNI Bicocca	

**Data Owner*

IPCHEM rappresenta la piattaforma d'informazione delle sostanze chimiche monitorate su scala europea rese disponibili agli organismi della Commissione, agli Stati membri, alle organizzazioni internazionali e nazionali e alle comunità di ricerca. IPCHEM, è strutturato in quattro moduli: monitoraggio ambientale, bio-monitoraggio umano, alimenti e mangimi, prodotti e qualità dell'aria negli edifici. IPCHEM è progettato e implementato come un sistema decentralizzato, che mira tanto alla condivisione dei dati quanto alla loro confidenzialità in un quadro di rigoroso processo di validazione delle informazioni. Aderendo a IPCHEM il GdL-MIE, tramite un sistema di codifica dei metadati e criteri di organizzazione dei dati già consolidato, ha potuto concentrare il proprio sforzo sulla raccolta dei dati forniti dai Data Owner i quali, al termine delle attività, riceveranno il supporto da parte del Cluster alle operazioni di inserimento in IPCHEM dei loro dati,

innescando un processo di visibilità internazionale in linea con gli obiettivi regionali della Strategia S3.

In un'ottica di razionalizzazione delle attività al fine del conseguimento dei tre obiettivi indicati, il GdL-MIE da Settembre 2019 ha dato avvio a tre Sottogruppi di Lavoro (SdL) denominati: SdL-Elaborazione e Interpretazione dei dati; SdL-Tecnologie; SdL-Microplastiche.

I SdL sono stati costituiti non solo attraverso l'adesione volontaria dei membri già partecipanti al tavolo di lavoro, ma anche da altri esperti invitati specificatamente per coprire ed integrare le competenze necessarie a rappresentare un quadro esaustivo delle realtà lombarde.

I SdL hanno operato in autonomia sotto la guida di un Coordinatore, che a sua volta, ha garantito il raccordo con gli altri SdL e con il Cluster per procedere ad una stesura omogenea del rapporto, coerente negli obiettivi e equilibrato nelle dimensioni delle varie parti, ponendo soprattutto l'attenzione ad un linguaggio rigoroso e semplice adatto ad un lettore non specificatamente esperto delle tematiche trattate.

I risultati delle attività dei tre sottogruppi sono riportati nei capitoli centrali di questo volume.

Definizioni

Microinquinanti Emergenti (MIE) è il termine italiano con cui ci si riferisce a ciò che nel contesto europeo ed internazionale (Richardson and Kimura, 2020) viene da pochi anni definito con il termine Contaminant of Emerging Concern (CEC, o emerging concern EC), utilizzato per riferirsi a sostanze chimiche non ancora normate di cui si trova traccia nelle matrici ambientali. L'individuazione di queste sostanze si è evoluta nel tempo soprattutto in ragione del miglioramento delle capacità analitiche di rilevazione di concentrazioni sempre più basse. Contestualmente all'identificazione ed alla misura, sono inseriti nella lista dei composti emergenti le sostanze di cui si temono gli effetti per la salute umana e dell'ambiente. Si tratta quindi di composti non necessariamente di recente introduzione ma la cui pericolosità è attualmente in discussione per la definizione di un nuovo standard di qualità ambientale. I MIE, pertanto, includono diversi tipi di sostanze il cui elenco è in continua revisione:

- composti organici persistenti (POP[4]), come i PBDE (difenil-eteri polibrominati usati come ritardanti di fiamma e additivi di plastiche e schiume), i PFC (perfluorocarburi) ed altri contaminanti industriali globali;
- tossine naturali (ad es. le microcistine ecc.);
- prodotti per la cura personale, per la disinfezione o per la pulizia delle abitazioni (PPCP);
- farmaci utilizzati nella medicina umana e veterinaria (es. antibiotici, ormoni ecc.);
- sostanze psicoattive utilizzate dall'uomo quali droghe d'abuso, caffeina e nicotina;
- modificatori endocrini (EDC) che includono estrogeni, androgeni, steroidi o altri composti che svolgono un'azione di interferenti endocrini (es. DDE, PBDE), ecc.;
- nanomateriali (es. nano-particelle di biossido d titanio) di cui ancora le conoscenze su pericolosità e effetti ambientali sono molto scarse.

[4] Si richiama all'attenzione che nel documento verrà seguito il criterio di non riportare, in accordo con le regole grammaticali, acronimi terminanti con la "s" minuscola, che in lingua anglosassone sta ad indicare la forma plurale. Sarà quindi utilizzato POP e non POPs, ecc.

Da questa definizione si intuisce l'ampia varietà di famiglie di composti di cui si parla quando si fa riferimento ai MIE. In questo documento va precisato che verranno trattati solo le specie di natura organica, ovvero quelle che rientrano nei primi sei gruppi indicati nel precedente elenco, che hanno una loro affinità in termini di proprietà chimico-fisiche, come ad esempio la solubilità in acqua, anche se si osservano ampi intervalli di valori a seconda delle caratteristiche molecolari, oppure la ripartizione n-ottanolo/acqua, carbonio organico/acqua e solido/liquido. Sono quindi esclusi da questa indagine i nanomateriali ed in generale le nanoparticelle di natura inorganica, le cui proprietà chimico-fisiche differiscono molto dalle altre sostanze.

Trattandosi di composti a struttura complessa, per molte delle specie che vengono considerate, spesso mancano gli standard di riferimento con cui quantificare tali composti e/o i metodi di misura per la loro rilevazione nell'ambiente, anche perché sono richieste strumentazioni molto complesse e costose, sia per il loro acquisto che per la relativa manutenzione.

La mancanza di sensibilità analitiche adeguate a livelli di concentrazione, che raggiungono il miliardesimo di grammo per litro, comporta che in molti casi un numero non trascurabile di misure sono al di sotto dei limiti di rilevabilità. È indubbio, quindi, che questo problema deve essere tenuto presente per la definizione dei programmi di monitoraggio e nella individuazione di adeguati livelli normativi delle concentrazioni delle soglie di pericolosità. Infatti, la conoscenza stessa della pericolosità per l'uomo e l'ambiente, che rappresenta un punto critico largamente dibattuto (Dulio *et al*., 2018; Brooks *et al*., 2020), è strettamente legato alla capacità di identificare i microinquinanti anche a concentrazioni in tracce.

Il GdL-MIE ha deciso di muoversi in questo particolare contesto cogliendo una sfida che è al tempo stesso scientifica, per le implicazioni metodologiche, gestionali, per la crescente sensibilità di ampi gruppi di cittadini, e strategica, perché implica in prospettiva una revisione del processo di incremento delle specie chimiche utilizzate per la difesa della salute umana e la produzione di beni di largo consumo.

Va infine sottolineato che il GdL-MIE nella raccolta dei dati ha ampliato l'attenzione anche alle sostanze normate oggetto di regolare monitoraggio, oltre che ai progetti di indagine di rilievo come quelli sviluppati sul Lago Maggiore dalla Commissione Internazionale per la Protezione delle acque Italo-Svizzere (CIPAIS, http://www.cipais.org/). Una delle ragioni di questa scelta risiede nel fatto che conoscere l'intero ambito in cui opera su scala regionale la ricerca ed il monitoraggio degli inquinanti emergenti consente di collegare meglio le sorgenti di emissione con la presenza nei corpi idrici, contribuendo a mettere a fuoco una visione complessiva della contaminazione esogena dell'ambiente.

Obiettivi

Questo volume, come Rapporto del GdL-MIE, si propone di realizzare una sintesi delle conoscenze sui microinquinanti organici, con particolare attenzione agli emergenti e prioritari, che vengono monitorati e/o ricercati dalle Istituzioni che sviluppano le loro attività nel contesto lombardo.

In particolare, il documento si propone di inquadrare il problema dei microinquinanti emergenti su scala regionale nell'ottica più ampia del problema ambientale della diffusione dei composti normati e non (inquinanti persistenti, emergenti e prioritari), utilizzando un approccio metodologico rigoroso, una rappresentazione semplice ma esaustiva dei risultati, basata su una sintesi della conoscenza disponibile, segnalando le criticità in termini di copertura conoscitiva dello stato chimico dei comparti acquatici considerati, ma anche informativo preliminare dello stato della capacità di trattenimento

dei MIE da parte delle strutture depurative disponibili.

Il volume è rivolto in particolare ad un pubblico abbastanza vasto che si presume possa raggiungere gli organi decisionali e tecnici impegnati nella gestione dei servizi idrici integrati, gli studenti universitari e delle scuole medie di secondo grado, degli istituti tecnici superiori, i tecnici e i decisori delle amministrazioni locali, provinciali e regionali deputati alla gestione delle risorse idriche e, infine, si rivolge altresì alla fascia di popolazione attenta alle vicende della salute dell'ambiente.

Organizzazione del volume

Questo documento raccoglie il contributo dei 39 partecipanti al GdL-MIE, i cui nominativi sono elencati nell'Appendice 5 "Elenco dei partecipanti al GdL-MIE", fornito nel corso dei lavori di discussione, di impostazione delle attività e delle strategie operative sviluppate nei 18 mesi compresi tra febbraio 2018 e luglio 2019.

Alla stesura del Rapporto hanno contribuito 13 membri del GdL-MIE a cui si sono aggiunti e altri 15 esperti (di cui 11 per il SdL-Microplastiche), non coinvolti in precedenza nel GdL-MIE.

Il documento è strutturato in una sezione centrale ed altre sezioni con funzioni diverse:

- il SOMMARIO esteso (bilingue) il cui obiettivo è di riportare gli elementi essenziali del rapporto in modo che possa essere di semplice fruibilità per acquisire una rapida ed esaustiva conoscenza dei risultati. Per scelta, infatti, il rapporto non contiene una sezione di "conclusioni" generali in quanto lo scopo principale è di tipo informativo sullo stato dell'arte e le indicazioni di "indirizzo" sono riportate nei tre capitoli dei sottogruppi di lavoro;
- i risultati del GdL-MIE sono raccolti nella sezione centrale del volume, MICROINQUINANTI E MICROPLASTICHE NELLE ACQUE LOMBARDE, distribuiti in tre capitoli che presentano rispettivamente le elaborazioni della base dati realizzata con il contributo dei Data Owner indicati nella Tabella 1; la sintesi delle informazioni sulle tecnologie di depurazione disponibili in Lombardia, in termini di capacità di abbattimento dei microinquinanti; lo stato dell'arte delle conoscenze e delle attività di ricerca sulle microplastiche che si svolgono in regione;
- la BIBLIOGRAFIA, che raccoglie le citazioni contenute nel rapporto;
- una serie articolata di APPENDICI riguardanti:
  1. una sintesi delle testimonianze della conoscenza sui microinquinanti organici espressa dalle attività di ricerca del gruppo di Esperti che hanno contribuito al Rapporto del GdL-MIE;
  2. la lista degli acronimi utilizzati;
  3. un glossario con le definizioni di termini specialistici presenti nel documento;
  4. un richiamo alla rassegna delle normative prodotta dal GdL nel 2019;
  5. l'elenco nominativo dei partecipanti al GdL-MIE, con le relative affiliazioni.
- il volume è completato da due ALLEGATI che raccolgono le strutture dei questionati utilizzati per due indagini conoscitive su microinquinanti e microplastiche.

Note editoriali

Nel volume come separatore decimale dei numeri viene utilizzato il "punto" e non la "virgola", perché molte elaborazioni sono condotte con software che sono basati sul sistema anglosassone. Non viene invece utilizzato nessun separatore come raggruppatore delle migliaia. Per gli acronimi è stata preferibilmente utilizzata la dizione in lingua inglese, che ha solitamente una maggior diffusione anche nell'uso corrente e, soprattutto, consente un diretto risconto nella terminologia utilizzata a livello internazionale. In generale l'uso di termini in inglese è stato evitato, anche se si segnala che ne permangono alcuni in figure che non è stato possibile rieditare.

INTRODUZIONE

Oltre 10 anni fa un gruppo di 28 ricercatori di grande rilievo internazionale, tra i quali il Premio Nobel per la chimica del 1995, Paul Crutzen, che ha legato il proprio nome anche all'introduzione del termine antropocene (Crutzen and Stoermer, 2000), guidati da Johan Rockström[5], anticipavano nella rubrica *Feature*, della rivista *Nature* (Rockström *et al*., 2009a) e contemporaneamente pubblicavano in *Ecology and Society* (Rockström *et al*., 2009b) il *Framework Planetary Boundaries* in cui veniva proposto un nuovo quadro del sistema terrestre, basato su una struttura in cui sono individuati processi i cui confini o soglie non debbono essere superati se si vuole che venga garantita la sopravvivenza dell'umanità. Il gruppo ha identificato nove "sistemi di supporto della vita planetaria" e ha tentato di quantificare fino a che punto sette di questi sistemi (cambiamento del clima, acidificazione degli oceani, diminuzione dell'ozono stratosferico, ciclo dei nutrienti (azoto e fosforo), uso globale delle acque dolci e perdita di biodiversità) sono stati o meno superati, mentre per gli altri due (incremento dell'aerosol atmosferico e inquinamento chimico) non sono ancora disponibili quantificazioni.

I confini planetari possono aiutare concettualmente l'identificazione di uno "spazio sicuro per lo sviluppo umano", andando oltre gli approcci che mirano solo a minimizzare gli impatti antropici sul pianeta. I nove processi individuati, presentati in un momento in cui si assiste su scala planetaria a rapidi cambiamenti, sono stati largamente utilizzati a sostegno delle strategie riguardanti lo sviluppo sostenibile di governi, organizzazioni internazionali e aziende, in una prospettiva coerente con l'Agenda 2030 dell'ONU (UN, 2015).
L'approccio ai "limiti planetari" è stato discusso ed approfondito da vari ricercatori. Ad esempio, recentemente Steffen *et al*., (2015), discutendo circa l'identificazione dei processi biofisici intrinsechi che regolano la stabilità del sistema terrestre, hanno aggiornato e rivisto la struttura dei confini planetari, individuando per alcuni di essi più livelli, in particolare per la biodiversità, per dare rilievo all'importanza delle interazioni su più scale e includere le eterogeneità regionali. Ancora più recentemente, Gleeson *et al.*, (2020) riflettendo sulle critiche sollevate sul confine planetario per l'uso dell'acqua dolce, che non includerebbe tutti i tipi di interferenza umana con il ciclo dell'acqua, hanno suggerito che tale confine sia riprogettato per considerare più specificamente come il clima e gli ecosistemi viventi rispondono ai cambiamenti delle diverse forme di acqua sulla Terra, individuando sotto-confini che spiegano una varietà di cambiamenti intercorsi o in corso.

I limiti planetari che sono già stati definiti si rivelano utili per inquadrare quantitativamente la dimensione dei problemi generati dalle pressioni antropiche. Resta ora da individuare i limiti dei processi non quantificati, come nel caso dell'inquinamento chimico, per giungere a valutare i possibili rischi per l'umanità.
Nel seguito di questa introduzione si cercherà di delineare il quadro di riferimento del Rapporto GdL-MIE definendo il contesto scientifico in cui si muove l'approccio verso gli inquinanti emergenti, l'evoluzione dell'attenzione alla presenza dei microinquinanti nel comparto acquatico e le tecnologie di rimozione dalle acque reflue, per concludere con una finestra sul problema delle micro/nano plastiche esploso negli ultimi anni.

Il contesto scientifico in cui si muove il Rapporto GdL-MIE

Partendo da quanto si è detto sui limiti planetari è necessaria una riflessione circa le ragioni che mantengono aperto il problema della quantificazione del limite planetario dell'"inquinamento chimico" e sul significato di questo problema. La riflessione ha

[5] Johan Rockström (h-index 125), direttore del Potsdam Institute for Climate Impact Research al momento della stesura di questo rapporto, Germania (https://www.pik-potsdam.de/members/johanro), per oltre dieci anni è stato direttore esecutivo del Stockholm Resilience Centre(SRC), Stockholm University, Svezia, durante i quali ha coordinato il gruppo di ricercatori che hanno proposto lo schema dei "confini planetari".

origine dalla presa di coscienza della fragilità dell'ambiente alle pressioni antropiche, in particolare quello acquatico, sviluppatasi su scala globale a partire dalla Conferenza di Stoccolma del 1972 (https://bit.ly/38ZaxVk).

Tra i limiti planetari quasi superati oggi c'è quello della disponibilità di fosforo (Carpenter and Bennet, 2011). All'inizio degli anni '70 il tema dominate sulla qualità delle acque era l'eccessiva trofia determinata dallo squilibrio nel ciclo del fosforo. La cosiddetta "eutrofizzazione culturale" (Schindler, 2012) delle acque interne, prima, e marino-costiere, poi, era causata dal crescente benessere socioeconomico dei Paesi più avanzati che aveva accelerato il consumo di un nutriente essenziale. Questo è considerato il primo segnale che dimostra come l'intervento antropico possa superare il limite planetario della disponibilità di una materia prima strategica ma esauribile (Garske *et al*., 2020). In questo caso il limite planetario è da intendere come uno spostamento verso situazioni di carenza di un elemento fondamentale per la produzione agricola e, quindi, per la vita dell'uomo sulla Terra.

Al contrario del fosforo, non conosciamo ancora il limite planetario degli altri composti chimici, ma c'è ormai la consapevolezza della loro crescente presenza nell'ambiente nei prossimi anni (EEA, 2019). In particolare, tale situazione è determinata dal fatto che, a fronte di milioni di molecole conosciute (in stragrande maggioranza di natura organica o metallorganica), molto limitata è la conoscenza della quantità prodotta e la ripartizione nei comparti ambientali. Si pensi che su scala europea il registro REACH (https://echa.europa.eu/it/registration-statistics) annoverava al maggio 2018 solo 10708 sostanze prodotte o importate in Europa in quantità superiore a 1 t a^{-1}.

Tra i tentativi di definire la minaccia ai confini planetari dei composti organici va ricordato quello recentemente realizzato da Reppas-Chrysovitsinos *et al.*, (2017) per 464 singoli contaminanti organici persistenti (POP), non ancora regolati a livello internazionale (i già citati "microinquinanti emergenti"), presenti nell'aria e nell'acqua dell'Artico. In base a profili di pericolosità (persistenza e bioaccumulabilità) sono stati proposti livelli di minaccia individuando una lista di sostanze chimiche ad alta priorità che richiedono ulteriori indagini. Gli stessi Autori (Reppas-Chrysovitsinos *et al*., 2018), adottando le liste di composti classificabili come POP, secondo la risoluzione della Convenzione di Stoccolma dell'ONU (2001) sugli inquinanti persistenti (http://www.pops.int/, UNEP 2012, 2018), e le liste di composti del più recente registro REACH, hanno individuato sette profili di rischio chimico relativo a 8648 sostanze prodotte nei Paesi dell'OCDE, formulando una proposta per identificare le sostanze più pericolose per l'ambiente.

Allargando l'orizzonte delle sostanze chimiche ai prodotti farmaceutici, a quelli per la cura della persona, i disinfettanti e molti altri prodotti utilizzati al giorno d'oggi, si comprende la vastità dello spettro delle sostanze che si trovano nell'ambiante, come è stato ben esemplificato da Tornero e Hanke (2017) che hanno pubblicato una lista di oltre 2700 sostanze o gruppi di sostanze misurate negli ambienti marini europei.
La domanda di questi prodotti crescerà con la popolazione e/o col tenore di vita ed è auspicabile, quindi, che si possano controllare le emissioni alla fonte per consentire ai sistemi di trattamento delle acque e agli ambienti acquatici di affrontare con successo la sfida della diffusione dei microinquinanti a livello globale (Kümmerer *et al*., 2018).

Se la definizione dei limiti planetari attiene alla sostenibilità, la gestione responsabile delle sostanze chimiche nell'Antropocene suggerisce un mutamento di approccio che accomuni diverse discipline e diversi ambiti di azione (*inter alia* la chimica ambientale, che punta sull'identificazione delle sostanze, la tossicologia, che ne valuta gli effetti e

i livelli di rischio e l'ingegneria ambientale che si occupa della riduzione e rimozione degli inquinanti per rispettare i livello di rischio accettabili) e consenta una variazione di paradigma. Questa tesi è sostenuta nel recente volume curato da Jiang e Li (Eds.) (2020) in cui si osserva che, dopo un periodo di grandi progressi con i nuovi strumenti analitici e bioanalitici, l'estensione di modelli concettuali a nuove famiglie di contaminanti e l'analisi dei dati raccolti da programmi di monitoraggio a lungo termine, oggi sono disponibili strumenti adatti per individuare meglio i rischi per l'ambiante. Infatti, conosciamo molti dei meccanismi chimici che governano il destino, il trasporto e il bioaccumulo degli inquinanti. Enormi progressi sono stati fatti dall'ecotossicologia, passando dalle osservazioni grossolane degli effetti tossici acuti alla conoscenza molecolare dei fenomeni della tossicità ed oltre (Jang and Li, 2020). Si avverte, quindi, sempre di più la necessità di andare oltre i confini disciplinari, ma ciò non sarà sufficiente se non si troveranno modi più efficaci per collaborare e applicare questi strumenti contemporaneamente, per vincere la sfida non tanto degli effetti dei singoli inquinanti ma di quello delle loro miscele (EEA, 2018b), che sono una parte rilevante del problema non ancora sufficientemente affrontata.

Microinquinanti organici nei corpi idrici

Sono passati quasi sessanta anni dalla pubblicazione di *Silent spring* di Rachel Carson (1962), una pietra miliare nella presa di coscienza delle drammatiche conseguenze dell'uso intensivo di pesticidi in agricoltura. Tuttavia, la sua eco, che ha accompagnato la transizione dell'ambientalismo da un movimento di base a un consenso quasi universale e in grado di influenzare profondamente i mass media (Kroll, 2001), è ancora oggi un richiamo per le questioni ambientali globali (Jin *et al.*, 2020).

Le prime grandi "crisi" da microinquinanti in Italia iniziarono a manifestarsi nei primi anni '80, con l'individuazione della presenza nei corpi idrici di erbicidi, come l'atrazina (Galassi *et al*., 1988), e di pesticidi fosfoganici (Marchetti *et al*., 1988) e, dopo trent'anni, il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente è giunto a ricercare più di 400 pesticidi e a rilevarne 259 nei corpi idrici (ISPRA, 2018).

Come già richiamato nella Premessa, in questi ultimi decenni l'orizzonte dei microinquinanti analizzati si è enormemente allargato e, accanto ai cosiddetti "tradizionali" già precedentemente definiti, si sono da tempo affacciati gli emergenti e i prioritari, per la cui individuazione nel periodo 2007-2011 si è innescato un processo, guidato dalla Commissione europea (Carere *et al.*, 2016), basato sulla modellizzazione dei dati di esposizione ed effetti (PEC e PNEC)[6] che ha riguardato 2034 sostanze, ma che ha anche tenuto conto dei risultati raccolti in campagne di monitoraggio in corpi idrici superficiali e nelle acque reflue degli impianti di trattamento di tutta Europa (Mandaric *et al.*, 2016).

Come già affermato, un ruolo fondamentale nell'evoluzione della conoscenza della distribuzione ambientale dei microinquinanti organici, al pari degli altri inquinanti (metallici, semimetallici e non metallici), è stato determinato dallo sviluppo delle tecniche chimico-analitiche, un aspetto che non va disgiunto da quello della progressiva consapevolezza delle conseguenze tossicologiche degli inquinanti studiati. Anzi, si può affermare senza dubbio che tali evidenze siano state lo stimolo per i progressi che la chimica analitica ambientale ha compiuto per dare supporto alla conoscenza dei meccanismi e dei processi innescati dagli inquinanti stessi, in un processo virtuoso che continua ancora oggi.

[6] La concentrazione prevista senza effetto (PNEC) è la concentrazione di una sostanza in qualsiasi ecosistema al di sotto del quale molto probabilmente non si verificheranno effetti negativi durante l'esposizione a lungo o breve termine che sono confrontate con la concentrazione ambientale effettiva (misurata) o prevista (PEC). Il rischio di una sostanza non è accettabile se il rapporto PEC/PNEC è >1.

Senza addentrarci in una descrizione dettagliata dello sviluppo della chimica strumentale e della chimica ambientale, che esula da questo volume, può essere interessante osservare il risultato del cosiddetto "combinato disposto"[7] tra le due rilevando la variazione nel tempo della "popolarità" delle classi di composti riportate nella rassegna biennale "*Water analysis*", pubblicata regolarmente dal 1999 (Richardson, 1999) ad oggi (Richardson and Kimura, 2020) nella prestigiosa rivista internazionale "*Analytical Chemistry*", della *American Chemical Society*. La rubrica mette in evidenza gli aspetti legati all'evoluzione della chimica analitica, ma lo fa contestualizzando il progresso delle metodiche analitiche in relazione alle esigenze dettate dai problemi ambientali via via emergenti, proposti da un selezionato numero di circa 250 pubblicazioni edite ogni due anni dalle più prestigiose riviste scientifiche. L'unicità della rassegna risiede nel fatto che fin dalla sua nascita (1999) è coordinata da Susan D. Richardson, che si è recentemente avvalsa di altri due co-autori: Thomas A. Ternes (Richardson and Ternes, 2018)[8] e Susana Y. Kimura (Richardson and Kimura, 2020).

Nella Tabella 2 sono riassunte le classi di composti che via via sono comparsi (e scomparsi) nel tempo nella rassegna della Richardson e Collaboratori. Come si osserva nella prima rassegna che compariva sotto il titolo "*Water analysis*", l'unica classe di composti chimici di un certo interesse per l'oggetto di questo documento era quella dei "nutrienti", mentre gli altri temi in evidenza (qui non indicati) erano gli studi di qualità analitica (QA/QC) ecc. Un primo allargamento significativo ad altre classi di composti chimici avviene con la successiva rassegna del 2001 in cui compaiono pesticidi, composti farmaceutici, disinfettanti, tossine algali e una classe di composti definiti (distruttori) interferenti endocrini[9]. Risulta interessante notare nel 2003 il cambiamento del titolo della rassegna in "*Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*", che rimarrà tale fino ad oggi. Questo cambiamento, come l'evolversi del tipo di argomenti principali che via via vengono trattati e tali da meritare una sezione dedicata, mette in evidenza il lento e progressivo evolversi dell'attenzione dei chimici analitici verso le nuove sfide che riflettono reali necessità di monitorare la compromissione ambientale, tra cui la comparsa dei ritardanti di fiamma bromurati, i composti perfluorurati, i filtri solari. Si noti, infine, che solo l'ultima rassegna del 2020 riporta tra i temi di interesse le microplastiche, a testimonianza di un'attenzione solo molto recente a questo problema.
Pertanto, si può affermare che la chimica analitica di frontiera fornisce una testimonianza indiretta della crescente attenzione verso le nuove problematiche ambientali, tra le quali appaiono in prima fila quelle degli inquinanti emergenti oggetto di questo volume.

La rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue

Nei recenti decenni, è aumentata la consapevolezza che gli impianti di trattamento delle acque reflue, infrastrutture fondamentali a protezione della qualità dei corpi idrici ed in grado di rimuovere molto efficacemente i macroinquinanti e diversi microinquinanti, non sono però in grado di rimuovere con tale efficacia tutti i contaminati derivati dalle attività umane che pervengono agli impianti tramite le fognature, non essendo infatti stati progettati per la rimozione i microinquinanti (Jiang *et al*., 2013). Per questo, numerosi ed ampi studi sono stati condotti per individuare le tecnologie aggiuntive eventualmente necessarie per una più completa rimozione degli inquinanti (Alsbaiee *et al*., 2016; Barbosa *et al*., 2016;

[7] Secondo la Treccani "insieme di cose che si integrano, di solito in modo efficace" (https://bit.ly/3cJ6RHR).

[8] L'elenco dei riferimenti delle altre rassegne che non sono citate in questo paragrafo è riportato nella sezione del rapporto "Documentazione per ulteriori approfondimenti".

[9] Un "interferente endocrino" è una sostanza esogena, o una miscela, che altera la funzionalità del sistema endocrino, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure della sua progenie o di una (sotto)popolazione. (European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife, Weybridge 2-4/12/1996). Per approfondimenti si veda ad esempio Matthiessen (2013) e ISPRA (2017).

Mailler *et al*., 2016; Kanaujiya *et al*., 2019: Lim *et al*., 2020).

Per rispondere alla necessità di contenere la diffusione dei microinquinanti organici, nello scorso decennio il Dipartimento di Ingegneria Ambientale del Politecnico di Milano ha proposto in due occasioni una riflessione su questi temi che sono stati discussi in altrettanti convegni che si sono tenuti nel febbraio 2014 (http://www.dica.polimi.it/mie) e nel giugno 2018 (https://bit.ly/3cS52bK) Nel primo caso l'evento, promosso a valle dell'aggiornamento della Direttiva sulle sostanze prioritarie (Direttiva 2013/39/UE) e organizzato in collaborazione con l'Istituto di Ricerca Sulle Acque del CNR, poneva l'attenzione alle attività promosse da diversi Paesi europei, inclusa l'Italia, per il controllo di inquinanti prioritari e emergenti. Particolare attenzione venne posta alla scelta della Confederazione Elvetica dove, grazie all'attività di ricerca dell'EAWAG, l'Istituto Federale Svizzero di Scienza e Tecnologia dell'Acqua, di avviare tecnologie, come l'ossidazione con ozono e l'adsorbimento su carbone attivo, fattibili ed economicamente sostenibili per la rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue.

Tab. 2 – Selezione degli argomenti trattati dal 1999 al 2020 nella rassegna biennale "Water analysis", pubblicata da Analytical Chemistry[10].

Selected issues in biannual "Review contents" of Analytical Chemistry	Water analysis		Water analysis: Emerging contaminats and current issues								
	1999	2001	2003	2005	2007	2009	2011	2014	2016	2018	2020
Nutrients	●										
Inorganic Pollutants		●									
Surfactants		●									
Disinfectants, Disinfection (drinking waters)		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pesticides		●									
Pesticides Degradation/Transformation products				●	●	●	●	●			
Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals		●									
Pharmaceuticals, Hormones, and Endocrine Disrupting Compounds			●	●	●	●					
Pharmaceuticals and Hormones							●	●	●	●	●
Perfluorinated Compounds			●	●	●	●	●	●	●	●	●
Brominated Flame Retardant			●	●	●	●	●				
Brominated and Emerging Flame Retardants								●	●	●	●
Musks						●	●	●			
Sunscreens				●	●	●	●	●	●	●	●
Algal Toxins		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Nanomaterials						●	●	●	●	●	●
Microplastics											●

Nel successivo convegno del giugno 2018, organizzato in collaborazione con Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C), è stata promossa un'ulteriore riflessione sull'evoluzione delle conoscenze circa i microinquinanti emergenti per analizzare il rischio, la presenza ed evoluzione nelle acque naturali, il ruolo delle istituzioni nazionali ed europee, le norme e la loro evoluzione in una ottica trasversale che ha messo in evidenza l'ulteriore complessità del problema. In questo contesto la discussione ha riguardato la gestione dei microinquinanti in ambito municipale ed industriale con, ad esempio, l'interessante approccio ZDHC (*Zero Discharge of Hazardous Chemical*, https://bit.ly/3aEHmpK) che coinvolge l'industria del tessile, della moda ecc., le tecniche di rimozione convenzionale e le tecniche più avanzate, considerando altresì esempi applicativi nazionali ed internazionali, tra i quali l'evoluzione della strategia nazionale della Svizzera.

Queste iniziative hanno lasciato tracce importanti inducendo il settore della ricerca e delle aziende del Servizio Idrico Integrato lombardo a sviluppare progetti che affrontassero il problema della gestione nelle acque reflue con un approccio multidisciplinare e alcune di esse a partecipare al GdL-MIE, come indicato nella Premessa. In questa direzione

[10] La tabella è volutamente riportata in lingua inglese per rispettare la corretta espressione degli argomenti identificati nella rassegna a cui si fa riferimento.

nel 2019 è stato avviato, nell'ambito del POR (Programma Operativo Regionale) FESR (Fondo Europeo di Sviluppo Regionale) 2014-2020 e della Call d'innovazione "Accordi per la Ricerca e l'Innovazione" di Regione Lombardia, il Progetto PerFORM WATER 2030, coordinato dal Gruppo CAP, la responsabilità scientifica del Politecnico di Milano DICA e la partecipazione del CNR-IRSA, Veolia Italia e SIAD S.p.A. Questo progetto si pone, tra gli altri obiettivi, quello di monitore gli inquinanti emergenti in due impianti di depurazione lombardi e di indagare, sempre a piena scala, alcune tecnologie di rimozione (www.performwater2030.it).

Come si è visto, quindi, anche la ricerca di tecnologie di rimozione dei microinquinanti organici ha iniziato a muoversi verso nuove direzioni, in stretta connessione con gli sforzi di identificazione degli inquinanti non ancora conosciuti, quelli emergenti e prioritari, in un'ottica di sostenibilità in linea con i già ricordati obiettivi della Agenda 2030.

Microplastiche: un problema emergente

Il GdL-MIE ha deciso di considerare, tra gli argomenti trattati in questo rapporto, anche il tema delle microplastiche. Infatti, diverse fonti le includono nella definizione di inquinanti/contaminanti emergenti (Lambert and Wagner, 2017) in quanto alcuni studi hanno evidenziato che alla loro superficie avviene una ripartizione con i microinquinanti presenti nella fase acquosa (Koelmans, 2015), un fenomeno che induce a pensare a una sorta di anello di congiunzione tra due problemi emergenti.

Le "microplastiche" sono trattate dai media da tempi relativamente recenti, ma il tema sta raggiungendo una rapida popolarità (si veda ad esempio il servizio di RAI3 del 17/04/2020: https://bit.ly/3cMCQqA). Anche nel mondo scientifico il problema delle microplastiche ha ricevuto la dovuta attenzione solo nell'ultimo decennio, come riportano Liu *et al*. (2020) i quali hanno calcolato che, tra la prima e la seconda decade del secolo, le pubblicazioni sono aumentate di circa 100 volte, sebbene sia noto che le prime segnalazioni risalgono agli anni '70-'80 (Andrady, 2011).

Secondo la European Chemicals Agengy (ECHA) "*La microplastica è un insieme di particelle solide estremamente piccole (in genere di dimensioni inferiori a 5 mm) composte da miscele di polimeri (i componenti principali della plastica) e da additivi funzionali*." (https://echa.europa.eu/it/hot-topics/microplastics). In Italia la normativa che ha introdotto il divieto di messa in commercio, a partire dal 01 gennaio 2020, di prodotti cosmetici da risciacquo ad azione esfoliante e detergente contenenti microplastiche (Legge 205/2017), all' art. 1 comma 547a, riporta la seguente definizione di microplastiche: "*Particelle solide in plastica, insolubili in acqua, di misura uguale o inferiore a 5 millimetri, intenzionalmente aggiunte nei prodotti cosmetici*", un'indicazione riduttiva dell'ampio spettro di particelle presenti nell'ambiente (Galafassi *et al*., 2019). Infatti, in un recente parere sui rischi dell'inquinamento da microplastiche per l'ambiente e la salute, esposto dalla Commissione europea da un gruppo di esperti (SAM, 2019), al termine microplastiche viene specificatamente affiancato quello di nanoplastiche, ovvero particelle fino a 100 nanometri, 50 volte più piccole del limite superiore delle precedenti. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO, 2019), invece, nel sollevare il problema per le acque destinate al consumo umano, affronta anche quello della presenza di microplastiche nelle acque superficiali, ma giunge a raccomandare che il livello di attenzione per la presenza dei patogeni nelle acque potabili sia da tenere più alto di quello del monitoraggio delle microplastiche, perché non vi sono prove che indichino preoccupazioni per la salute umana di queste ultime.

L'ancora incompleta conoscenza del fenomeno, comunque in crescita negli ultimi anni, riflette incertezze nella messa a fuoco della dimensione reale del problema per gli impatti sulla vita acquatica e dell'uomo. Resta comunque il fatto che da più parti arrivano segnali

importanti, come nel caso della dispersione delle fibre tessili sintetiche che, secondo Hernandes *et al*. (2017), costituiscono una grande percentuale delle microplastiche presenti nell'ambiente, specialmente nelle aree urbane, ma anche dagli studi condotti nel Mare Mediterraneo (Cocca *et al*., 2017). È lecito, quindi, discutere di come la ricerca possa fornire soluzioni efficaci all'inquinamento da microplaplastiche e più in generale da "plastica", come recentemente proposto nel numero di gennaio 2020 da *One Earth* nella rubrica "*Voices*" (One Earth 2: 5-7).

Il quadro normativo

Tracciare una sintesi del quadro normativo in un'ottica di risposta alle questioni sollevate dalla ricerca scientifica sulla qualità delle acque può essere di aiuto per comprendere il ruolo di una indagine conoscitiva, come quella sviluppata dal GdL-MIE e presentata in questo volume. In un momento di crescita della consapevolezza circa la presenza nell'ambiente di migliaia le sostanze chimiche di origine antropica in genere, ma specificatamente nell'ambiente acquatico, può essere significativo fornire informazioni sull'adeguatezza o meno degli strumenti legislativi a disposizione delle azioni gestionali e di controllo.

Il GdL-MIE nel 2019 aveva già realizzato una rassegna delle principali normative europee, nazionali e regionali lombarde concernenti la protezione, il controllo e la tutela delle acque superficiali, sotterranee, potabili o reflue e delle matrici correlate, quali fanghi, sedimenti e biota, incluse indicazioni sulle eventuali modifiche e integrazioni introdotte fino al dicembre 2018 (Tartari, Lietti e Brioschi, 2019). Il documento è richiamato nella Appendice 4 di questo volume, a cui si rimanda per la consultazione della sintesi dei contenuti e per l'eventuale accesso al link che consente il download dei testi originali. In questa sede si traccia l'evoluzione temporale delle normative, mentre un tentativo di mettere in evidenza le relazioni tra avanzamento della conoscenza scientifica e promulgazione di strumenti regolatori è trattato in dettaglio nella Appendice 1, in cui sono esaminate oltre 250 pubblicazioni prodotte dagli Esperti che hanno contribuito alla redazione di questo rapporto.

In Europa negli ultimi due decenni le normative ambientali di rilevo hanno origine con la Direttiva 2000/60/CE (WFD)[11] sulla qualità ecologica delle acque, un documento fondamentale che incide profondamente sulle strategie per la salvaguardia dei corpi idrici, mutando l'approccio del monitoraggio dalla classica caratterizzazione chimica degli inquinanti ad una valutazione dello stato ecologico attraverso descrittori dello stato biologico e delle interferenze idromorfologiche (per es. Giakoumi and Voulvoulis, 2018; https://bit.ly/2ZrOLX0). La direttiva, inoltre, allarga l'attenzione ad una vasta platea di portatori di interesse (*stakeholder*), tra i quali in posizione centrale vengono posti i cittadini che, di conseguenza, assumono un ruolo di trasferimento di istanze che collegano la qualità dell'ambiente con la sua gestione.

La WFD già nel 2000 individuava un elenco di sostanze o gruppi di sostanze di interesse prioritario (SP) che al momento della promulgazione suscitavano le maggiori preoccupazioni per lo stato chimico delle acque europee. La Direttiva indica, inoltre, che l'elenco delle sostanze prioritarie deve essere riesaminato ogni sei anni e deve comprendere la valutazione delle sostanze esistenti e l'individuazione di nuove sostanze potenzialmente prioritarie.

Nesso stesso periodo (2001) si tiene la già citata Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POP), la cui risoluzione viene approvata dal Consiglio della Comunità Europea nel 2004 e verrà pubblicata nel 2006 come Decisione 2006/507/

[11] L'elenco delle normative citate in questo paragrafo, con i relativi dettagli, (titolo, atto e data di pubblicazione) è riportato nella Tabella A4.1 della Appendice 2.

CE. La convenzione stabilisce le procedure per il controllo della produzione, l'impiego, l'importazione, l'esportazione, lo stoccaggio e lo smaltimento degli inquinanti organici persistenti. Originalmente la Convenzione faceva riferimento a 12 classi di sostanze chimiche, ma con il tempo viene estesa anche ad altre sostanze pericolose[12].

Attualmente sono 45 le sostanze che figurano nell'elenco delle sostanze prioritarie. Di queste, 33 vengono dichiarate pericolose con la Decisione 2001/2455/CE ed ulteriori 12 dalla Direttiva 2013/39/UE. Va rilevato che nel 2004 il Regolamento 2004/850/CE sulla tutela della salute e dell'ambiente dagli inquinanti organici persistenti anticipava già per certi versi questi contenuti, per sfociare poi nel 2006 nel regolamento REACH (2006/1907/CE, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) riguardante tutte le sostanze chimiche prodotte e commercializzate. Sempre nel 2006, l'Italia si dota della legge quadro sulle acque (D.lgs. 152/2006), che recepisce la WFD trasferendo in un testo unitario anche numerose normative esistenti.

Dopo questo intenso periodo che ha segnato una svolta decisiva sul controllo della diffusione dei microinquinanti organici, nel successivo quinquennio seguono ulteriori norme importanti. Nel 2009 viene approvata la Direttiva 2009/128/CE sull'uso sostenibile dei pesticidi nell'Unione europea e il Regolamento 2009/1107/CE per la loro commercializzazione in sicurezza.
Nella prima metà dell'ultimo decennio vengono approvate normative ancora più restrittive, individuando sostanze di prioritaria importanza per la politica delle acque indicate nella Direttiva 2013/39/UE, che modifica gli elenchi della WFD. Più recentemente, a livello nazionale, con il D.lgs. 172/2015 viene recepita la Direttiva 2013/39/UE e a livello regionale lombardo con il Dgr 3233/2015 viene regolamentato l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari.

Questa sommaria ricostruzione termina con due significativi provvedimenti sulle materie plastiche che riguardano l'Europa e l'Italia: la Direttiva 2019/904/UE, che esprime una prima presa di posizione dell'Unione Europea verso la riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente, e la già richiamata legge di bilancio dello Stato del 2018 (L. 172/2017) che stabilisce il bando delle microplastiche da diversi prodotti cosmetici e per la cura della persona. In entrambi i casi si tratta di provvedimenti parziali che richiederanno altre iniziative di tipo normativo. Come avvenuto per i microinquinanti prioritari, i pesticidi, i POP ecc. nuovi interventi legislativi potranno essere avviati solo grazie al supporto dei risultati degli studi e delle ricerche in corso e di quelle future.

Risultati attesi dal Rapporto

Si è già detto che il Rapporto del GdL-MIE rappresenta il punto di arrivo di una collaborazione tra una cinquantina di ricercatori afferenti a quattordici enti diversi caratterizzati da un largo spettro di competenze. Il primo risultato che merita di essere sottolineato è, quindi, quello di essere riusciti a far dialogare e collaborare in modo interdisciplinare un gruppo non trascurabile di esperti.
La contemporanea presenza di esperti del settore ricerca e di quello gestionale, un punto di forza che ha caratterizzato il GdL-MIE, è indispensabile per colmare lacune di conoscenza dei reciproci problemi e fornire spunti scientifici e tecnologici volti al miglioramento degli strumenti di controllo e contenimento.
Un secondo risultato di rilevo è stato il tentativo, per la prima volta, di provare a mettere insieme dati prodotti indipendentemente dalla ricerca e dal monitoraggio in un'ottica di perseguimento di un obiettivo comune, costituito dall'aspirazione di raggiungere una base conoscitiva adeguata alle sfide che il problema della diffusione degli inquinanti emergenti ci pone di fronte rispetto la salvaguardia della salute dell'ambiente e dell'uomo. È presente,

[12] Merita ricordare che l'Italia, firmataria della Convenzione, non l'ha mai ratificata (https://bit.ly/3kwd4Me).

infatti, un gap sia di conoscenza sia di pianificazione/gestione e, quindi, con il Rapporto del GdL-MIE da una parte si cerca di fornire un quadro della conoscenza della presenza dei microinquinanti nei corpi idrici e del know how tecnologico, dall'altra di fare sintesi per avere elementi per avviare la definizione di un percorso di pianificazione e regolamentazione sul tema. In sintesi, questo significa: comprendere la dimensione reale del fenomeno, le necessità di maggior conoscenza, cosa bisogna regolamentare, quali sono gli interventi sulle infrastrutture del SII, i tempi e le risorse da mettere in campo. Si comprende bene l'importanza che questo contributo del GdL-MIE raggiunga tutti gli stakeholder impegnati nella gestione della qualità dell'ambiente nell'ottica di contenere l'inquinamento chimico entro limiti sostenibili.

MICROINQUINANTI E MICROPLASTICHE NELLE ACQUE LOMBARDE

MICROINQUINANTI E MICROPLASTICHE NELLE ACQUE LOMBARDE

Il quadro delle conoscenze sugli inquinanti emergenti nelle acque della Regione Lombardia presentati e illustrati nei prossimi tre capitoli è il prodotto di un lavoro interdisciplinare sviluppato mettendo insieme dati raccolti da una molteplicità di attori regionali che operano nei settori del monitoraggio istituzionale, dei servizi idrici integrati e della ricerca scientifica. Utilizzando la grande quantità di informazioni sulle concentrazioni nelle acque di fiumi, laghi e falde, ma anche nel comparto biologico, quando disponibile, emerge una immagine ampia dello sforzo profuso per approfondire la conoscenza di questo nuovo aspetto della qualità delle acque e di quanto ancora occorra fare per raggiungere un quadro completo ed esaustivo.

Il quadro analitico emerso ha consentito di affrontare in una chiave di lettura molto mirata le tecnologie di depurazione più promettenti per l'abbattimento dei microinquinanti nelle acque reflue, permettendo di entrare nel merito delle tecnologie innovative necessarie.

Il volume, estendendo l'attenzione anche al problema della presenza di microplastiche nei vari comparti acquatici, fornisce una chiave di lettura più completa ed attuale su traguardi della ricerca ancora da raggiungere nel settore degli "inquinanti emergenti", e rappresenta in una visione omogenea le ricadute che queste criticità ambientali possono avere sulla qualità delle risorse idriche.

1.
Raccolta, elaborazione ed interpretazione dei dati dei microinquinanti emergenti nelle acque lombarde

[1]Azzellino A., [1]Antonelli M., [1]Cantoni B., [2]Castiglioni S., [3]Di Guardo A., [1]Giglioli S., [4]Guzzella L., [5]Malacrida C., [4]Polesello S., [6]Tani S.

[1] Coordinatore, Politecnico di Milano, DICA. Piazza Leonardo da Vinci, 32, 20133 Milano;
[2] Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri, Via Mario Negri 2, 20156 Milano;
[3] Università degli Studi dell'Insubria, DiSAT. Via Valleggio 11, 22100 Como;
[4] CNR-IRSA, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB);
[5] Regione Lombardia, DG Welfare. Piazza Città di Lombardia 1, 20124 Milano;
[6] MM S.p.A., Via del Vecchio Politecnico 8, 20121 Milano.

1.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo vengono presentate le elaborazioni effettuate in seno al sottogruppo di lavoro GID dedicato alla gestione, elaborazione e, laddove possibile, prima interpretazione dei dataset raccolti nell'ambito del GdL-MIE. Dopo una prima sezione descrittiva sulle sorgenti di dati analizzate e una breve nota metodologica, vengono riportati i risultati delle analisi effettuate e alcuni approfondimenti sui dataset del CNR-IRSA/CIPAIS, sul dataset del CNR-IRSA e su quello dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri. L'obiettivo principale è stato di mettere in luce la disponibilità di informazione esistente, la sua copertura regionale e nei casi dei dataset più completi, perché generati da studi incentrati specificatamente su microinquinanti e/o comprensivi anche delle matrici legate al biota, delle analisi di dettaglio.

1.2 SORGENTE DEI DATI

Come già indicato in Tabella 1 i Data Owner coinvolti: ARPA Lombardia, MM (Servizio Idrico), Gruppo CAP, BrianzAcque (BA), CNR-IRSA (Istituto di Ricerca Sulle Acque, Sede Secondaria di Brugherio, MB), e l'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri (IRFMN), hanno fornito dati di microinquinanti misurati in acque fluviali, sotterranee, lacustri, potabili e reflue. In alcuni casi sono stati forniti anche dati di sedimenti e di misure effettuate sulla componente biologica lacustre (Tab. 1.1).

Nel complesso sono state analizzate più di 500 variabili, che includono macrocostituenti, nutrienti, inquinanti, misure fisiche e chimico-fisiche per un totale di circa 3000000 misure per le acque fluviali, 2650000 misure per le acque sotterranee e di circa 640000 misure per le acque lacustri, per la maggior parte riferite al periodo 2009-2019. Relativamente agli inquinanti emergenti sono stati forniti quasi un milione di misure ($9.77\ 10^5$) di cui il 32.9% per i fiumi e il 63.1% per le acque sotterranee, mentre il restante 4.0% riguarda dati di laghi, acque potabili e reflue, sedimenti e comparti biologici. La maggior parte delle misure (97.2%) sono state fornite dall'ARPA e dalle Aziende del SII (MM, CAP e BA)[13]. Molte misure (il 92.5%) sono, però, risultate al di sotto della soglia limite di rilevabilità analitica ("*Limit Of Detection*", o LOD). Queste Istituzioni, qui indicate come Enti di Monitoraggio (EM), operano un controllo degli inquinanti basato su criteri dettati dalle norme vigenti e legati a soglie di concentrazione il cui superamento implica decisioni gestionali (indirette, nel caso di ARPA, o dirette, nel caso del SII) per la salvaguardia della qualità delle acque da loro gestite. Per questo motivo effettuano screening regolari su un ampio spettro di inquinanti. Al contrario, gli Enti di ricerca (ER: IRSA e IRFMN) operano indagini mirate su specifici inquinanti per la cui misura sono

[13] Gli acronimi qui utilizzati sono quelli riportati nella Tabella 1 della Premessa.

generalmente utilizzati metodi molto sensibili, essendo l'individuazione degli inquinanti l'oggetto di studio e in questo caso le concentrazioni inferiori all'LOD sono dieci volte minori (9.1%).

Escludendo i valori inferiori all'LOD dai dati forniti la quantità di dati utilizzati in questo rapporto è in tutti i casi cospicua (Tab. 1.1) e supera le 96500 unità. Resta comunque una prevalenza (74.2%) dei dati di monitoraggio (ARPA, MM, CAP e BA) rispetto ai dati prodotti dagli Enti di ricerca (25.8%), una differenza attesa per la natura stessa delle due tipologie di Data Owner (EM e ER).

Sui dati acquisiti si è proceduto a valutare la copertura temporale e spaziale relative ad ogni dataset ed è stata effettuata una analisi delle misure presenti per ogni sostanza nei diversi dataset.

Tab. 1.1 - Ripartizione dei dati validi, ovvero >LOD, resi disponibili dai Data Owner ripartiti comparto acquatico.

Data Owner	Fiumi	Laghi	Acque Sotter-ranee	Acque potabili	Acque reflue	Biota	Sedi-menti	TOT misure >LOD	TOT misure EM&ER	%mi-sure EM&ER	% misure >LOD
Arpa Lombardia	18837	240	10780					29857			
MM			25142					25142			
Gruppo CAP			15062					15062	71651	7.5	74.2
BrianzAcque			1590					1590			
CNR-IRSA	1027	132		2765	204	1521		5649			
CNR-IRSA/CIPAIS	9276					128	69	9473	24875	90.9	25.8
IRFMN			4020	49	5684			9753			
Tot misure	29140	372	56594	2814	5888	1649	69	96526	96526	/	100.0
Ripetizione %	30.2	0.4	58.6	2.9	6.1	1.7	0.07	100.0			

EM: Enti di monitoraggio ER: Enti di ricerca

Nel seguito è riportata una descrizione sintetica dei dataset indicando per ciascuno la percentuale di valori al di sopra del LOD. L'elenco di tutti i microinquinanti misurati dai Data Owner nei diversi comparti, riportati in ordine decrescente rispetto alla frequenza di misura, accompagnati anche dalla percentuale di misure che hanno superato il limite analitico di rilevabilità (LOD), è scaricabile da https://bit.ly/3fD1Pxu. Va segnalato che non in tutte le tabelle sono riportati sia il numero di misure messe a disposizione che la percentuale di misure > LOD. In caso di mancanza di quest'ultima indicazione si deve intendere che le misure indicate corrispondono in larga misura a concentrazioni superiori al limite di variabilità.

1.2.1 Il dataset di ARPA Lombardia

I dataset di ARPA Lombardia raccolgono i risultati di analisi svolte dall'anno 2009 all'anno 2018 in acque sotterranee, fluviali e lacustri. Su un totale di quasi $3\ 10^6$ misure di monitoraggio effettuate nell'arco del decennio considerato, che complessivamente ha riguardato 557 sostanze, oltre 500000 sono state le misure di microinquinanti (16.9%) di cui: 310617 valori (61.2%) per le acque fluviali, 27030 (5.4%) per le acque lacustri e 164467 (32.8%) per le acque sotterranee. Tra queste misure (il cui elenco delle variabili considerate in questo rapportoè riportato nella lista EI-1 scaricabile da https://bit.ly/3fD1Pxu) i valori al di sopra del LOD sono il 6.1% per le acque di fiume (Fig. 1.1), lo 0.9% per le acque di lago (Fig. 1.2) e infine il 6.6% per le acque sotterranee (Fig. 1.3).

Dando uno sguardo ai grafici si può notare come al variare della tipologia di acqua campionata le sostanze ritrovate con concentrazione superiore al LOD appartengano a diverse categorie. Nelle acque di fiume (Fig. 1.1) si ritrovano per la maggior parte pesticidi; nelle acque di lago e sotterranee sono presenti, oltre ai pesticidi, dati relativi a composti ad uso industriale.

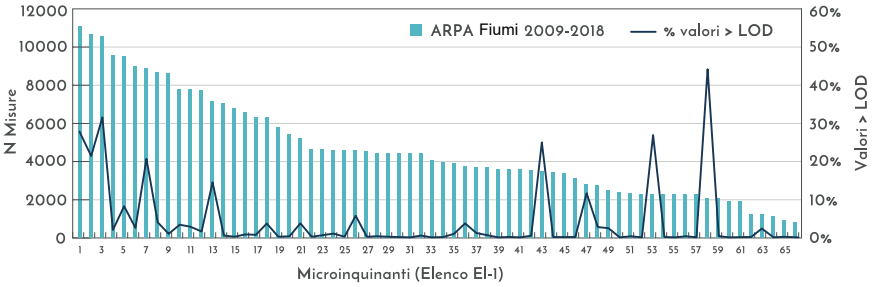


Fig. 1.1 - Frequenze delle sostanze maggiormente campionate (> 500 misure/sostanza) da ARPA Lombardia nelle acque fluviali. Le barre rappresentano il numero di misure valide per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra).

[Sostanze riportate in ascisse: (1) terbutilazina; (2) metolachlor; (3) terbutilazina desetil; (4) acido 2,4 meticlorofenossi acetico; (5) oxadiazon; (6) molinate; (7) glifosate; (8) atrazina-desetil; (9) tetracloruro di carbonio; (10) dibromoclorometano; (11) toluene; (12) pendimetalin; (13) bentazone; (14) bromacil; (15) parathion etile; (16) mtbe (metil terbutil etere); (17) propanil; (18) benzo(a)antracene; (19) eptacloro; (20) linuron; (21) metalaxyl; (22) propazina; (23) diuron; (24) aclonifen; (25) malathion; (26) terbutrina; (27) metamitron; (28) dicofol; (29) chinossifen; (30) cibutrina; (31) eptacloro epossido; (32) dicamba; (33) isoproturon; (34) 1,4-diclorobenzene; (35) esazinone; (36) flufenacet; (37) ametrina; (38) prometrina; (39) 2,4,6-triclorofenolo; (40) cianazina; (41) 2-clorofenolo; (42) paration metile; (43) tcep (tris-2cloroetil-fosfato); (44) oxadixyl; (45) dimetoato; (46) 2,4-diclorofenolo; (47) imidacloprid; (48) nicosulfuron; (49) bisfenolo a; (50) fenthion; (51) thiacloprid; (52) endosulfan solfato; (53) diclofenac; (54) metiocarb; (55) triallate; (56) chloridazon; (57) mevinfos; (58) fenantrene; (59) diazinone; (60) 2-nitrofenolo; (61) 4-cloro-3-metilfenolo; (62) 2,4-dinitrofenolo; (63) fluroxipir; (64) ometoato; (65) tricloroetano 1,1,2; (66) mirex].

Tra le 66 sostanze più misurate nei fiumi (Fig. 1.1), scelte in modo che quella con un numero di misure più basso avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, quelle con valori superiori al 10% dell'LOD sono complessivamente 9: (1) terbutilazina, (2) metolachlor, (3) terbutilazina desetil, (7) glifosate, (13) bentazone, (43) tris-2cloroetil-fosfato, (47) imidacloprid, (53) diclofenac.

Tra le 63 sostanze più misurate nei laghi (Fig. 1.2), scelte in modo che quella con un numero di misure più basso avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, con valori di LOD superiori al 10% compare solo il fenatrene (19), isomero dell'antracene, un PAH derivante da processi di combustione ecc.

Infine, nelle acque sotterranee (Fig. 1.3) tra le 56 sostanze più misurate, scelte in modo che quella con un numero di misure più basso avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, le sostanze con valori di LOD superiori al 10% sono complessivamente 3: (6) terbutilazina desetil, (7) atrazina-desetil, (12) molinate, tutti erbicidi ben noti tra i quali spicca l'elevata frequenza >LOD del molinate.

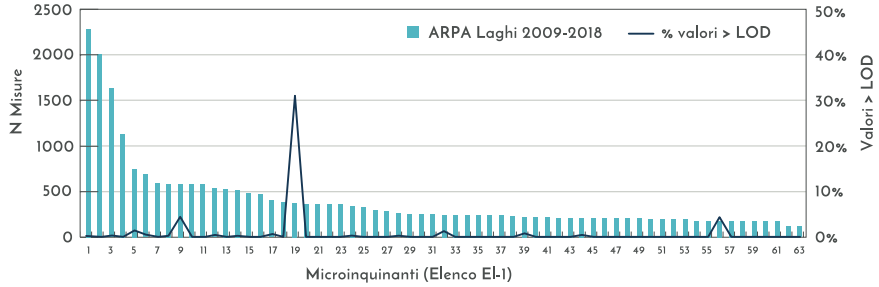


Fig. 1.2 - Frequenze delle sostanze maggiormente campionate (> 100 misure/sostanza) da ARPA Lombardia nelle acque lacustri. Le barre rappresentano il numero di misure valide per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra).

[Sostanze riportate in ascisse: (1) tetracloruro di carbonio; (2) dibromoclorometano; (3) toluene; (4) metil terbutil etere; (5) benzo(a)antracene; (6) (mcpa) acido 2,4 meticlorofenossi acetico; (7) 1,4-diclorobenzene; (8) terbutilazina; (9) terbutilazina desetil; (10) metolachlor; (11) molinate; (12) bromacil; (13) atrazina-desetil; (14) pendimetalin; (15) paration etile; (16) propanil; (17) oxadiazon; (18) tricloroetano 1,1,2; (19) fenantrene; (20) bentazone; (21) linuron; (22) 2,4,6-triclorofenolo; (23) 2-clorofenolo; (24) eptacloro; (25) diuron; (26) 2,4-diclorofenolo; (27) eptacloro epossido; (28) dicamba; (29) metalaxyl; (30) malathion; (31) terbutrina; (32) bisfenolo a; (33) dicofol; (34) chinossifen; (35) cibutrina; (36) flufenacet; (37) 2-nitrofenolo; (38) 4-cloro-3-metilfenolo; (39) glifosate; (40) aclonifen; (41) metamitron; (42) esazinone; (43) propazina; (44) tris-2cloroetil-fosfato; (45) ametrina; (46) prometrina; (47) cianazina; (48) paration metile; (49) oxadixyl; (50) isoproturon; (51) imidacloprid; (52) dimetoato; (53) nicosulfuron; (54) fenthion; (55) thiacloprid; (56) diclofenac; (57) metiocarb; (58) triallate; (59) chloridazon; (60) mevinfos; (61) 2,4-dinitrofenolo; (62) diazinone; (63) endosulfan solfato].

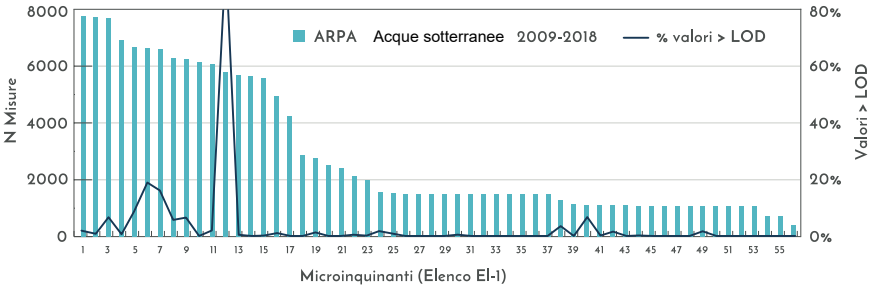


Fig. 1.3 - Frequenze delle sostanze maggiormente campionate (> 400 misure/sostanza) da ARPA Lombardia nelle acque sotterranee. Le barre rappresentano il numero di valori validi per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra).

[Sostanze riportate in ascisse: (1) tricloroetano 1,1,2; (2) dibromoclorometano; (3) tetracloruro di carbonio; (4) toluene; (5) terbutilazina; (6) terbutilazina desetil; (7) atrazina-desetil; (8) metolachlor; (9) bentazone; (10) acido 2,4 meticlorofenossi acetico; (11) bromacil; (12) molinate; (13) linuron; (14) 1,4-diclorobenzene; (15) propanil; (16) dicamba; (17) nitrobenzene; (18) diuron; (19) glifosate; (20) isoproturon; (21) dimetoato; (22) imidacloprid; (23) nicosulfuron; (24) oxadiazon; (25) propazina; (26) pendimetalin; (27) paration etile; (28) eptacloro; (29) eptacloro epossido; (30) metalaxyl; (31) malathion; (32) terbutrina; (33) dicofol; (34) chinossifen; (35) cibutrina; (36) aclonifen; (37) metamitron; (38) esazinone; (39) endosulfan solfato; (40) tris-2cloroetil-fosfato; (41) ametrina; (42) prometrina; (43) cianazina; (44) flufenacet; (45) paration metile; (46) oxadixyl; (47) fenthion; (48) thiacloprid; (49) diclofenac; (50) metiocarb; (51) triallate; (52) chloridazon; (53) mevinfos; (54) fluroxipir; (55) ometoato; (56) mirex].

1.2.2 Il dataset di MM

Il dataset fornito da MM riporta dati di concentrazione in acque sotterranee relativi a un totale di 142 sostanze (tra cui sono inclusi idrocarburi policiclici aromatici, solventi clorurati, metalli, alcuni pesticidi e parametri fisici) risalenti a campionamenti effettuati dal 2010 al 2018 in pozzi localizzati nell'area del Milanese.

Degli oltre 6.83 10^5 valori disponibili il 17.8% (oltre 122000 misure) riguardano microinquinanti, di cui solo il 20.6% risulta al di sopra del limite di rilevabilità. Tra le sostanze maggiormente campionate (il cui elenco è riportato nella lista EI-2 scaricabile da https://bit.ly/3fD1Pxu) troviamo solventi clorurati e pesticidi. Nel grafico sottostante (Fig. 1.4) è riportato un riepilogo del numero di misure per le sostanze campionate, e la percentuale di queste al di sopra del LOD.

Nel dataset di MM tra le 22 sostanze scelte in modo che quella con un numero di misure più basso avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, quelle con valori superiori al 10% dell'LOD sono 9: (2) tetraclorometano, (3) terbutilazina desetil, (4) tris(2-cloroetil)fosfato, (5) terbutilazina, (6) hexazinone, (7) metolaclor, (8) atrazina desisopropil, (9) bromacile, (10) propazina.

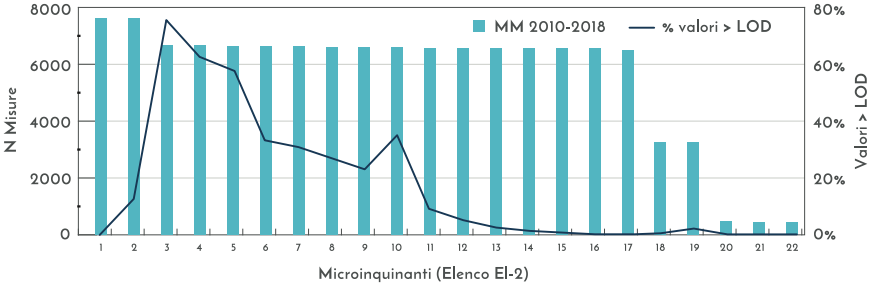


Fig. 1.4 - Frequenze delle sostanze campionate (misure/sostanza) in acque sotterranee in tutto il database fornito da MM. Le barre rappresentano il numero di misure per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra).
[Sostanze riportate in ascisse: (1) toluene; (2) tetraclorometano; (3) terbutilazina desetil; (4) tris(2-cloroetil) fosfato; (5) terbutilazina; (6) hexazinone ; (7) metolaclor; (8) atrazina desisopropil; (9) bromacile; (10) propazina; (11) oxadiazon; (12) prometrina; (13) ametrina; (14) pendimethalin; (15) molinate; (16) propanil; (17) cianazina; (18) benzo(a)antracene; (19) fenantrene; (20) stirene; (21) metil terbutil etere; (22) 1,1,2-tricloroetano].

1.2.3 Il dataset del Gruppo CAP

Il dataset del Gruppo CAP si compone unicamente di dati di microinquinanti in acque sotterranee e complessivamente supera i 269000 valori di concentrazione relativi a campionamenti effettuati nel periodo 2009-2019.

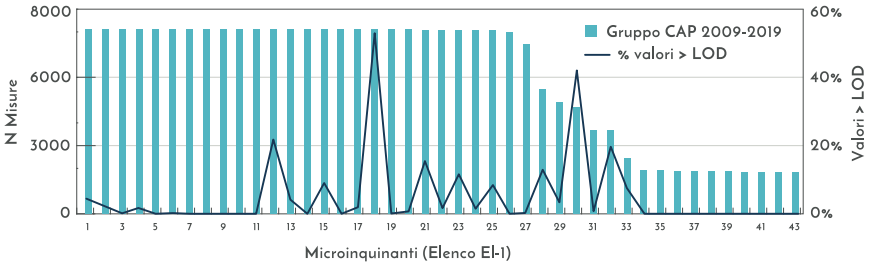


Fig. 1.5 - Frequenze delle sostanze maggiormente campionate (> 1500 misure/sostanza) in acque sotterranee dal Gruppo CAP. Le barre rappresentano il numero di misure per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra).

[Sostanze riportate in ascisse: (1) 5-metil-2-metiltio-1,3,4-tiodiazolo; (2) metolaclor; (3) oxadiazon; (4) 1,5-pentametilenetetrazolo; (5) prometon; (6) prometrina; (7) propanil; (8) propazina; (9) sebutilazina; (10) alachlor; (11) ametrina; (12) atrazina desetil; (13) bromacile; (14) cianazina; (15) desetil-terbutilazina; (16) desmetrina; (17) terbutilazina; (18) antiparassitari totali; (19) terbutrina; (20) molinate; (21) atrazina; (22) atrazina desisopropil; (23) 2,6-diclorobenzammide; (24) simazina; (25) tris(2 cloroetil)fosfato; (26) pendimethalin; (27) dimetridazolo; (28) bentazone; (29) mebicar; (30) LM6; (31) trietilfosforotioato; (32) tris(monocloro-isopropil)fosfato (tmcp); (33) n-butilbenzenesolfonammide; (34) diuron; (35) dimetoate; (36) linuron; (37) hexazinone; (38) imidacloprid; (39) isoproturon; (40) sulcotrione; (41) nicosulfuron; (42) bensulforon metile; (43) azimsulfuron].

Di queste concentrazioni il 5.6% supera il LOD. Le sostanze campionate sono 61 (il cui elenco completo è riportato nella lista EI-3 scaricabile da https://bit.ly/3fD1Pxu) e includono alcuni pesticidi, solventi clorurati e acidi perfluoroalchilici. Nel grafico sottostante (Fig. 1.5) vengono riportate le frequenze e le percentuali di valori al di sopra del LOD per le sostanze maggiormente campionate (<1500 misure).Tra le misure troviamo soprattutto pesticidi ed erbicidi. Per quanto riguarda PFOA e PFAS, sono presenti circa 7660 valori di cui però solo il 3.8% presenta valori > LOD.

Nel dataset di CAP tra le 43 sostanze più misurate, scelte in modo che quella con minori misure avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, quelle con valori dell'LOD superiori al 10% sono complessivamente 7: (12) atrazina desetil, (18) antiparassitari totali, (21) atrazina, (23) 2,6-diclorobenzammide, (28) bentazone, (30) LM6, (32) tris(monocloro-isopropil)fosfato.

1.2.4 Il dataset di BrianzAcque

Il dataset di BrianzAcque include 56989 dati di campionamenti risalenti al periodo 2014-2019 che riguardano 92 microinquinanti (il cui elenco completo è riportato nella lista EI-4 scaricabile da https://bit.ly/3fD1Pxu) ricercati nelle acque sotterranee del territorio della Provincia di Monza e Brianza. A differenza dei due dataset precedenti, tra le sostanze campionate da BrianzAcque sono presenti alcuni farmaci o sostanze ad uso farmacologico.

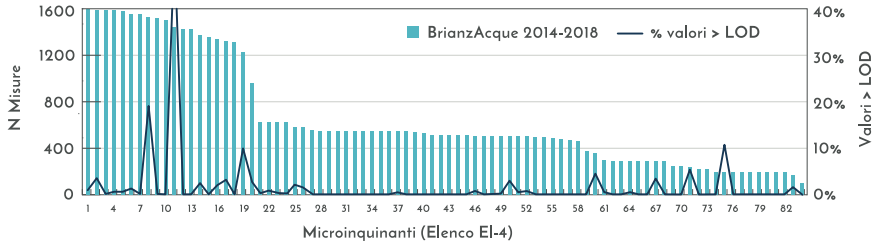


Fig. 1.6 - Frequenze delle sostanze maggiormente campionate (>100 misure/sostanza) da BrianzAcque. Le barre rappresentano il numero di misure per ogni sostanza (asse a sinistra), la linea rappresenta la percentuale di questi valori che sono > LOD (asse a destra). [Sostanze riportate in ascisse: (1) 2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine; (2) 2-amino-4-chloro-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, desethylatrazine; (3) simazine; (4) terbuthylazine; (5) 5-bromo-3-sec.-butyl-6-methyluracil; (6) 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine; (7) ametryn; (8) mebicar; (9) promazine; (10) prometryne; (11) LM6; (12) pentylenetetrazol; (13) sebuthylazine; (14) 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(-2-methoxy-1-methylethyl)acetamide; (15) sebuthylazin-desethyl; (16) 1,3,4-thiadiazole , 2 methyl - 5 (methylthio); (17) desethylterbuthylazine; (18) oxadiazon; (19) 2,6-dichlorobenzamide; (20) tris(2-chloroethyl) phosphate; (21) 3,4-benzopyrene; (22) benzo[b]fluoranthene; (23) benzo[k]fluoranthene; (24) isophenphos; (25) benzo[ghi]perylene; (26) indeno[1,2,3-cd]pyrene; (27) aldrin; (28) 2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate; (29) 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea; (30) cyanazine; (31) molinate; (32) prometon; (33) propanil; (34) terbutryn; (35) 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea; (36) linuron; (37) 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane; (38) BHC lindano; (39) glyphosphate; (40)(±)-α-amino-3-hydroxy-5-methylisoxazole-4-propionic acid hydrate; (41) perfluorodecanoic acid; (42) 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene; (43) 1,2-benzanthracene; (44) 1,2-benzophenanthrene; (45) phenanthrene; (46) perfluorobutanesulfonic acid; (47) perfluoroheptanoic acid; (48) perfluorohexanesulfonic acid; (49) perfluorononanoic acid; (50) perfluorooctanesulfonic acid; (51) perfluorooctanoic acid; (52) pendimethaline; (53) glufosinate-ammonium; (54) dieldrin; (55) 3,7-dichloro-8-quinolinecarboxylic acid; (56) perfluorobutanoic acid; (57) sulfotep; (58) endrin; (59) desmetryn; (60) bentazon; (61) chlorpyrifos; (62) 1,2-dihydroacenaphthylene; (63) benzo[j,k]fluorene; (64) cyclopenta[de] naphthalene; (65) diphenylenemethane; (66) perfluorohexanoic acid; (67) perfluoropentanoic acid; (68) pyrene; (69) anthracene; (70) phosethyl Al; (71) naphthalene; (72) perfluorododecanoic acid; (73) perfluoroeicosanoic acid; (74) dibenz[a,h]anthracene; (75) carbamazepine; (76) clarithromycin; (77) cyclophosphamide; (78) diazepam; (79) diclofenac acid; (80) erythromycin A; (81) nordiazepam; (82) perfluoroundecanoic acid; (83) perfluorotridecanoic acid; (84) perfluorotetradecanoic acid].

Per ogni analita i valori di concentrazione sono associati a diversi limiti di rilevabilità. Questo suggerisce che nel tempo siano variati i metodi adottati per l'analisi della singola sostanza. Complessivamente, il 2.8% dei valori ricade al di sopra di questi limiti. Anche in questo caso le sostanze maggiormente rilevate nelle acque sono principalmente pesticidi e biocidi, di cui però una minima parte di essi hanno concentrazioni al di sopra del limite di rilevazione analitica LOD. I farmaci e le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono presenti con circa 500 valori ciascuno; in particolare, sono presenti circa 200 misure di carbamazepina. Nel dataset di BrianzAcque tra le 84 sostanze più misurate, scelte in modo che quella con minori misure avesse comunque una frequenza non inferiore a 1/10 di quella maggiore, quelle con valori dell'LOD superiori al 10% sono complessivamente 4: (8) mebicar, (11) LM6, (19) 2,6-dichlorobenzamide, (75) carbamazepine.

1.2.5 Il dataset del CNR-IRSA

La campagna di analisi svolta dal CNR-IRSA ha riguardato le acque sotterranee, le acque trattate ad uso potabile e quelle superficiali (acque di lago o di fiume). I parametri esaminati dal CNR-IRSA all'interno di ogni contesto di analisi sono stati 28, di cui 12 riguardano le concentrazioni di alcuni PFAS e PFOS ritrovate nelle acque, e 16 rappresentano le proprietà chimico-fisiche delle acque nel momento del campionamento.

Per le acque di lago è stata svolta un'ulteriore analisi sulle concentrazioni di PFAS, PFCA e PFOS ritrovati nei pesci e nello zooplankton. Analizzando dapprima i campionamenti eseguiti sulle acque superficiali e sotterranee, in Fig. 1.7 - Frequenze delle sostanze rilevate nei campionamenti in acqua effettuati dal CNR-IRSA. le barre rappresentano il numero di valori validi per ogni sostanza (>LOD). In legenda è indicato l'intervallo temporale di campionamento per ciascun comparto idrico. viene presentato il numero di valori validi per ciascun parametro considerato. Tutti i valori rappresentati nel grafico sono già al netto delle concentrazioni al di sotto del limite di rilevazione analitico (LOD). In questi dataset la copertura maggiore di valori validi è data dai composti PFAS, e PFOS. I gruppi campionati con più valori al di sopra del LOD sono le acque potabili, le acque sotterranee e le acque di fiume. Per quanto riguarda invece i campionamenti relativi alla fauna ittica (Fig. 1.8) presenti nei grandi laghi lombardi, l'analita più frequente è il PFOS, di cui si hanno quasi 160 valori al di sopra del LOD.

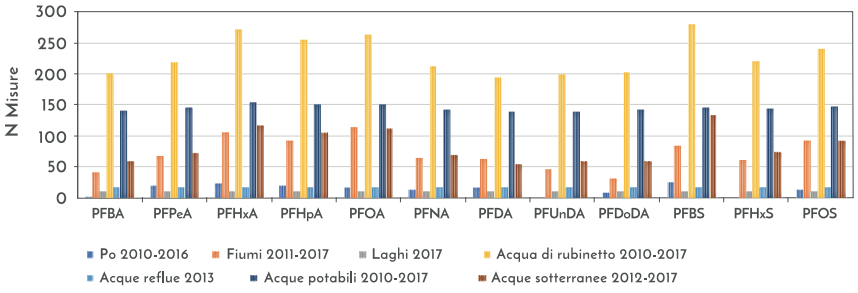


Fig. 1.7 - Frequenze delle sostanze rilevate nei campionamenti in acqua effettuati dal CNR-IRSA. le barre rappresentano il numero di valori validi per ogni sostanza (>LOD). In legenda è indicato l'intervallo temporale di campionamento per ciascun comparto idrico.

1.2.6 Il dataset del CNR-IRSA/CIPAIS

I dati forniti dalla Commissione Internazionale per la Protezione delle acque Italo-Svizzere (CIPAIS), che coordina le attività inerenti l'inquinamento o qualsiasi altra alterazione delle acque dei Laghi Maggiore e di Lugano, nonché dei corsi d'acqua transfrontalieri (http://www.cipais.org/), e qui utilizzati, riguardano le indagini condotte dal CNR-IRSA per conto di CIPAIS nell'ambito dei piani triennali di monitoraggio stabiliti dai due Paesi e per quello indicati in questa sede come "dataset CNR-IRSA/CIPAIS".
I dati riguardano alcune campagne di analisi della matrice sedimento e del biota lungo il Lago Maggiore e i suoi principali tributari. I campionamenti sulla fauna ittica risalgono agli anni 2001 – 2017 mentre le misurazioni sui sedimenti del Lago Maggiore e dei suoi tributari sono state effettuate tra il 1999 e il 2017. Le analisi effettuate sulle acque del lago Maggiore hanno riguardato la presenza di DDT, DDE, PBDE, mercurio e arsenico mentre le analisi effettuate nei tributari hanno rilevato anche la presenza di alcuni PCB e PAH. In Figura 1.9 e Figura 1.10 viene presentato un riepilogo delle frequenze. Non sono presenti microinquinanti emergenti tra gli analiti considerati in questo dataset, in quanto i campionamenti di cui si dispone di misure hanno riguardato macroinquinanti e composti organici normati (ad es. DDT).

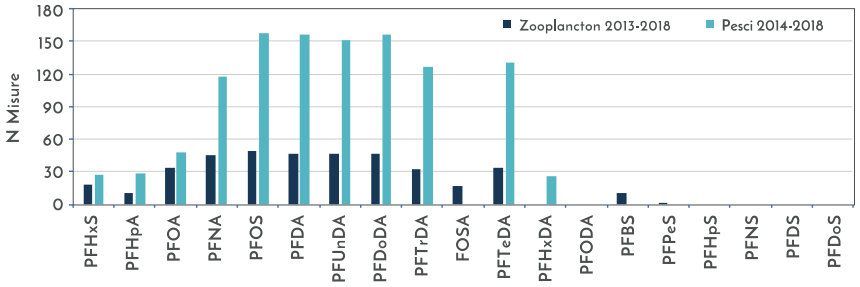


Fig. 1.8 - Frequenze delle sostanze rilevate dal CNR-IRSA nei campionamenti riguardanti la componente biologica lacustre. Le barre rappresentano il numero di valori validi (>LOD) per ogni sostanza.

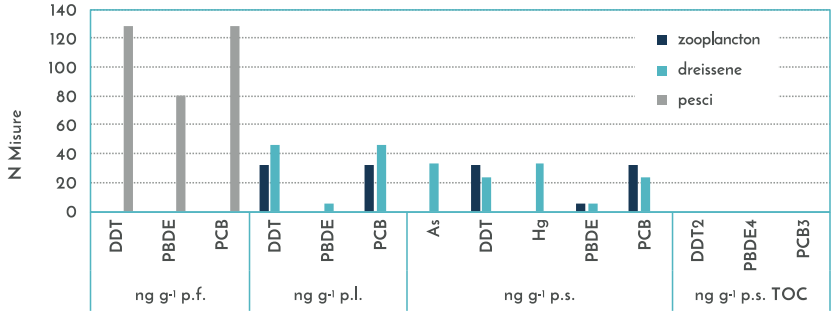


Fig. 1.9 - Frequenze delle sostanze rilevate nei campionamenti effettuati da CNR-IRSA/CIPAIS sul biota. Le barre rappresentano il numero di valori validi per ogni sostanza. Le sostanze sono indicate in base alla relativa unità di misura.

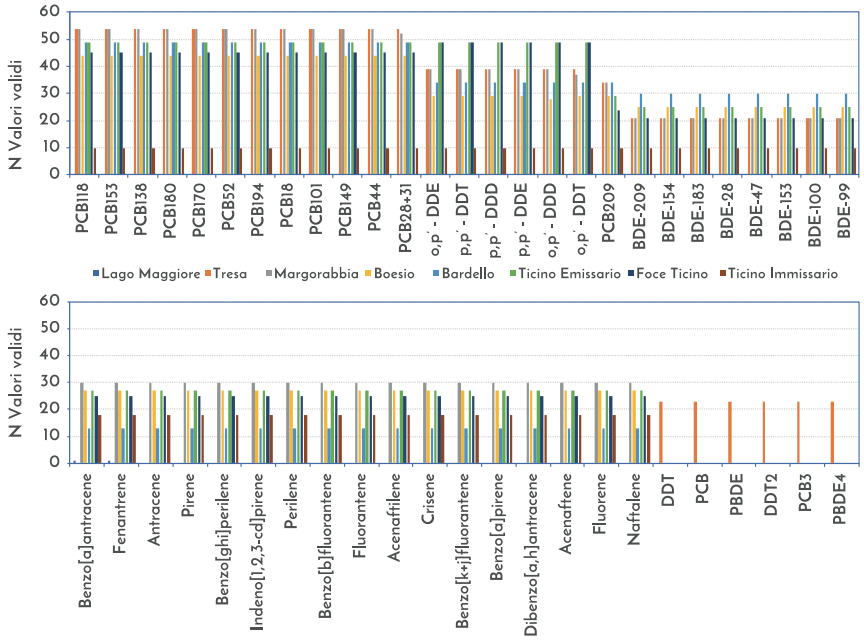


Fig. 1.10 - Frequenze dei contaminanti organici rilevati nei campionamenti di CNR-IRSA/CIPAIS nei sedimenti del Lago Maggiore e dei suoi tributari. Le barre rappresentano il numero di valori validi (>LOD) per ogni sostanza con concentrazioni espresse in ng g^{-1} (come p.s., p.s. TOC o normalizzate per 1% OC).

1.2.7 Il dataset dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri

I dataset provenienti dalle analisi dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri includono le concentrazioni di 84 sostanze, tra cui sono presenti farmaci, droghe, prodotti per la cura della persona e biomarker antropici. I campionamenti sono stati effettuati negli anni 2011 e 2013 in acque reflue (considerando i liquami in ingresso e in uscita dagli impianti di depurazione della città di Milano), in acque sotterranee, potabili e superficiali (per le acque superficiali i campionamenti hanno interessato i fiumi Seveso, Lambro e Olona). La maggior parte dei valori di concentrazione sono relativi alle acque reflue, come si può constatare in Figura Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.1.11. Carbamazepina, PFOA e PFOS sono i tre composti ritrovati maggiormente, con 130 valori circa al di sopra del limite di rilevazione analitica LOD.

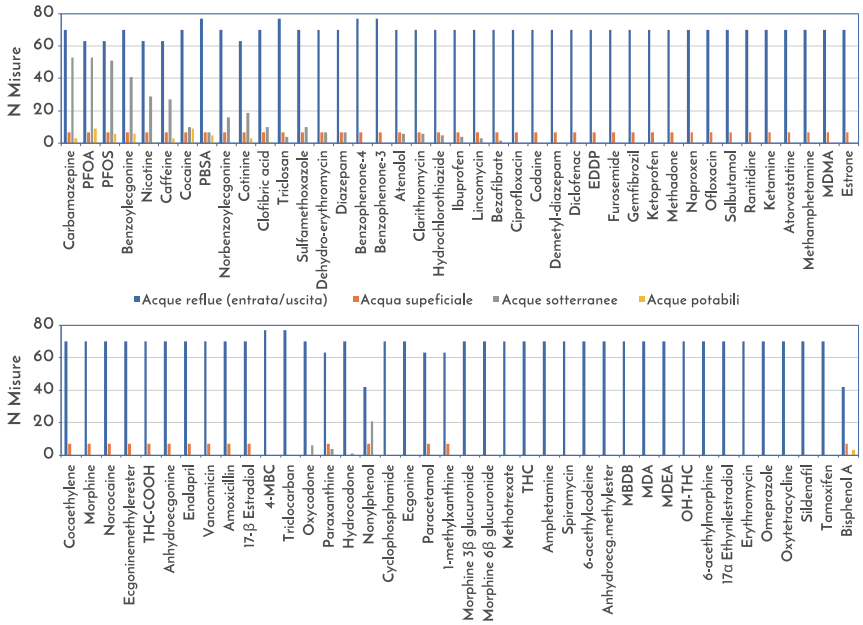


Fig. 1.11 - Frequenze delle sostanze rilevate nei campionamenti effettuati dall'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri. Le barre rappresentano il numero di valori validi per ogni sostanza > LOD con almeno 70 misure.

1.3 LA COPERTURA SPAZIALE

I dataset si distribuiscono in modo abbastanza omogeneo su tutto il territorio della Lombardia (Fig. 1.12). L'area della Pianura Padana presenta un maggior numero di misure rispetto all'area montana, in cui i punti di monitoraggio sono prevalentemente localizzati nel fondovalle.

La zona del Milanese si presenta come la più densa di campionamenti, grazie alle campagne di misurazione localizzate di MM, Gruppo CAP, BrianzAcque, e dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri. Anche i campionamenti del CNR-IRSA riguardanti le acque sotterranee e potabili sono maggiormente concentrati nell'area di Milano e dintorni (Fig. 1.13).

La distribuzione dei punti di campionamento al di fuori dell'area metropolitana milanese, sebbene meno fitta, mostra comunque una griglia molto regolare. La rete delle acque sotterranee si sviluppa dai margini settentrionali pedemontani, che segue in direzione est, e a sud raggiunge il corso del Fiume Po. Molto fitta è anche la rete di monitoraggio fluviale, che appare ben distribuita lungo gli assi fluviali.

Nel complesso, quindi, i punti di campionamento utilizzati in questo rapporto consentono di ritenere i risultati adeguati a fornire una immagine regionale integrata della presenza di inquinanti emergenti nel comparto acquatico.

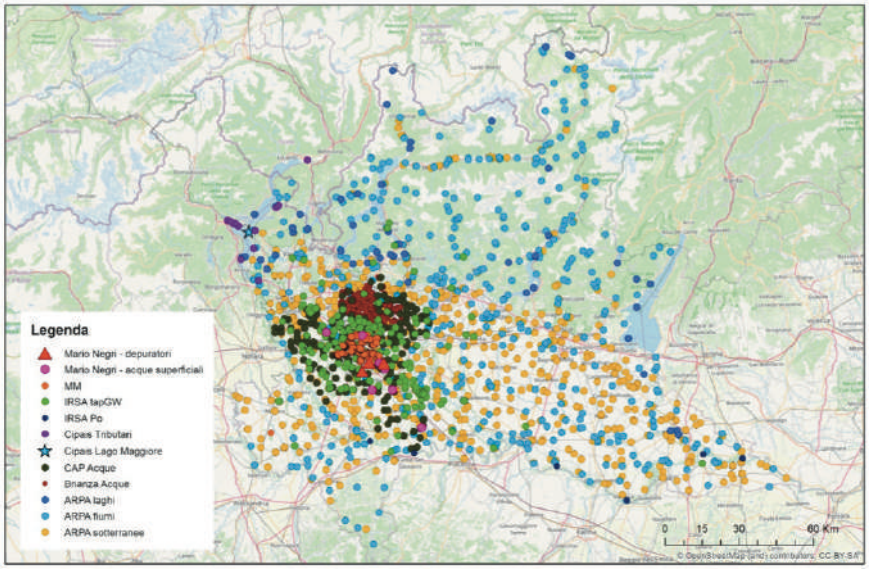


Fig. 1.12 - Copertura spaziale dei dataset analizzati.

1.4 METODOLOGIA DI ELABORAZIONE

1.4.1 Selezione dei parametri d'interesse per lo studio

Dal momento che la classificazione dei MIE è sempre oggetto di cambiamenti perché dinamica è la normativa che li riguarda, il network NORMAN[14] stila periodicamente un elenco delle sostanze emergenti e delle sostanze inquinanti emergenti più frequentemente discusse (l'ultimo aggiornamento della lista risale al febbraio 2016). Ciò ha indotto i partecipanti al SdL-GID di far riferimento a questa lista consolidata di sostanze classificate come MIE per la successiva fase di selezione dei parametri oggetto dello studio. La lista NORMAN riporta per ogni sostanza inclusa anche un valore di *minima concentrazione predetta priva di effetto* (o *Lowest PNEC*[15]), ovvero quella concentrazione ambientale limite al di sotto del quale non sono previsti effetti negativi per l'ecosistema riconducibili alla esposizione relativa alla determinata sostanza. Queste concentrazioni sono ottenute da modelli QSAR[16] o ricavate sperimentalmente e quando per una medesima sostanza sono disponibili più valori di NOEC o LOEC[17] per diversi organismi, per lo stesso comparto la lista ne riporta il minore di PNEC. Queste concentrazioni soglia sono state utilizzate per valutare un primo indice di rischio che stima la probabilità che una data sostanza superi la soglia PNEC. Allo stesso scopo, per le sostanze normate, è stato calcolato anche un analogo indice di rischio, che valuta il rischio di superamento del valore soglia previsto dalla normativa vigente (Dlgs. 152/2006).

[14] La rete NORMAN (https://www.norman-network.net/) è costituita ad un network internazionale di laboratori e di enti di ricerca che si occupano di monitoraggio dei MIE.

[15] PNEC: concentrazione prevedibile priva dieffetti di una sostanza in qualsiasi ambiente al di sotto della quale è molto probabile che gli effetti avversi non si verifichino durante un'esposizione a lungo termine o a breve termine (cfr. Regolamento REACH, https://bit.ly/2Bwil4y).

[16] I modelli di relazione struttura-attività (SAR) e di relazione quantitativa struttura-attività (QSAR), collettivamente chiamati (Q)SAR, sono modelli matematici utilizzati per desumere le proprietà fisico-chimiche, biologiche dei composti, in base alla loro struttura chimica nota (https://bit.ly/3eXn3G5).

[17] L'OCSE raccomanda (https://bit.ly/33f96Bj) che il modo principale di riassumere il rischio che una sostanza chimica potrebbe comportare per l'ambiente è l'indicazione della più alta concentrazione senza effetto osservato (NOEC) e della concentrazione di effetto osservato più bassa (LOEC), ovvero la concentrazione testata più bassa che è significativamente diversa dal controllo.

1.4.2 Analisi Esplorativa Univariata

Una volta individuata la selezione di parametri il primo passo è stato quello di analizzarne la distribuzione dei dati nelle tre matrici principali: acque sotterranee, superficiali e reflue. Oltre alla quantificazione dei valori mancanti e di quelli inferiori al limite di rilevabilità analitica (LOD), questa analisi ha consentito anche di individuare i valori estremi (o *outlier*) delle distribuzioni. Il criterio utilizzato per valutare i valori estremi è quello definito da Tukey 1977 è rappresentato nello schema della Figura 1.14.

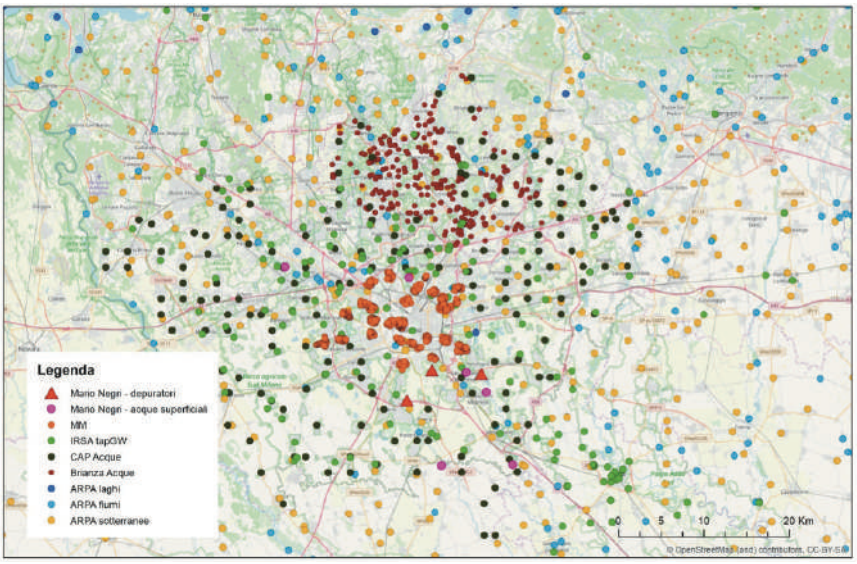


Fig. 1.13 - Focus della copertura dei campionamenti nell'hinterland milanese.

La figura mostra il grafico a scatola, o "*boxplot*", della distribuzione di un parametro generico e definisce come sono distribuiti i dati attorno al loro valore mediano e ai valori 25° e 75° percentile. La linea nera all'interno della scatola indica il valore mediano, mentre la scatola è delimitata dai quartili superiore (75° percentile) e inferiore (25° percentile) e quindi contiene al suo interno il 50% delle misure. Le due barre che compaiono agli estremi della scatola rappresentano una distanza di 1.5 volte la distanza interquartile (ITQ, Intervallo Inter-Quartile, ovvero la differenza tra i valori 75° e 25° percentile – IQR: *InterQuartile Range*). Tutte le misure che non cadono né all'interno della scatola e neppure all'interno dei limiti 1.5*ITQ possono essere considerati come "*outlier*", o valori anomali. I valori che si discostano dai lati della scatola più di 3 volte l'Intervallo Inter-Quartile (ITQ) possono essere considerati estremi.

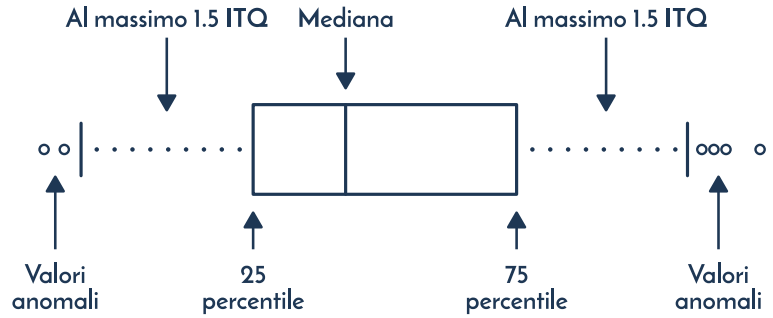


Fig. 1.14 – Rappresentazione di un grafico a scatola (o *box plot*) e relativi valori anomali (*outlier*).

1.4.3 Analisi Multivariata

Per i soli dataset forniti dal CNR-IRSA e dall'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri al fine di sintetizzare efficacemente l'informazione riportata si è fatto ricorso a tecniche di analisi multivariata (Afifi *et al*., 2003). La PCA, *Principal Component Analysis* o Analisi delle Componenti Principali (APC), come altri strumenti di analisi ereditati dalla psicologia quantitativa, è una tecnica statistica multivariata "esplorativa".

La caratteristica comune di queste tecniche è quella di non fare alcuna distinzione a priori tra variabili dipendenti ed indipendenti ma, considerando tutte le variabili come un gruppo unico di soggetti, di esaminarne la struttura delle relazioni reciproche. Si tratta di una tecnica di analisi che ha come principale obiettivo quello di "ridurre" i fattori in gioco (che nella PCA sono chiamati componenti) nella descrizione di un determinato fenomeno. Ad esempio, nel caso dei dataset CNR-IRSA e Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri l'utilità di questa tecnica è proprio la possibilità di sintetizzare l'informazione disponibile su molti parametri su un numero minore di variabili che riassumono la variabilità dei composti correlati fra loro.

La base di partenza dell'analisi, infatti, è la matrice di correlazione che contiene tutti i coefficienti di correlazione bivariata delle variabili di partenza.

Il coefficiente di correlazione lineare di Pearson misura la forza dell'associazione tra due variabili quantitative:

$$r = \frac{\mathrm{cov}(x,y)}{\sigma_x \, \sigma_y}$$

Essendo un indice normalizzato e variabile tra –1 e 1, il coefficiente di correlazione lineare consente di gestire variabili misurate su scale diverse.

1.4.4 Estrazione delle Componenti Principali

L'obiettivo dell'estrazione è quello di arrivare a determinare una serie di combinazioni lineari del tipo:

$$F_1 = w_{11} X_1 + w_{12} X_2 + \ldots + w_{1k} X_k$$
$$F_2 = w_{21} X_1 + w_{22} X_2 + \ldots + w_{2k} X_k$$

che definiscano ciascun fattore. In queste espressioni le X sono le k variabili che compongono la tabella dati mentre i termini w sono i pesi relativi (o coefficienti fattoriali) di ciascuna variabile nei confronti di ciascun fattore o componente. Un'importante caratteristica di questi fattori (o componenti) sta nel fatto che i pesi w relativi alle variabili che li individuano sono scelti in modo tale da esprimere il massimo della variabilità del campione e, dal secondo fattore (o componente) estratto in poi, il requisito successivo è l'ortogonalità ovvero la mancanza di correlazione con i fattori precedentemente estratti.

Il vincolo dell'ortogonalità implica che la varianza spiegata dai fattori successivi al primo sia via via sempre minore. Se quindi esiste davvero una struttura latente nei nostri dati la maggior parte della variabilità dovrebbe essere spiegata già dai primi fattori.

L'obbiettivo della PCA è proprio quello di "spiegare" la variabilità di una matrice dati in termini di fattori soggiacenti o variabili "latenti" (le componenti appunto), ortogonali tra loro, che riducano la ridondanza dell'informazione contenuta nella matrice originaria. La Tabella 1.2 riporta la varianza spiegata da un'estrazione di componenti principali e mostra come a fronte di una matrice di partenza costituita da 11 variabili, la PCA consente di estrarre 3 nuove variabili, le componenti, in grado di spiegare globalmente il 74% della varianza contenuta nella matrice originaria.

Una tabella molto utile per l'interpretazione delle componenti è la tabella dei pesi fattoriali. I pesi fattoriali (o *factor loadings*) sono l'espressione più diretta del peso delle variabili sulle componenti, sono cioè i coefficienti standardizzati della regressione multipla che individua ciascuna componente. Quando le componenti sono ortogonali, come nella PCA, questi coefficienti sono equivalenti a dei coefficienti di correlazione: un peso fattoriale di 0.7 indica una forte correlazione tra la variabile a cui il peso appartiene e il fattore a cui il peso si riferisce.

Per esempio, dall'esame di Tabella 1.3, è possibile vedere come la prima componente, che da sola è in grado di spiegare il 34% della varianza originaria, sia quella che riassume le concentrazioni dei composti PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFOS e PFBS mentre la seconda componente, che spiega il 24% della varianza originaria, sia direttamente correlata ai composti PFBA e PFHxA e inversamente correlata ai composti PFUnDA e PFDoDA (all'aumentare del valore della componente quindi aumentano le concentrazioni PFBA e PFHxA e diminuiscono PFUnDA e PFDoDA). La terza componente, pur spiegando il 15% della varianza originaria, riassume il solo parametro PFHxS.

Talvolta è utile rappresentare i pesi fattoriali nello spazio stesso delle componenti attraverso il grafico dei pesi fattoriali. Generalmente si rappresentano i pesi fattoriali relativi alle componenti che spiegano la maggior parte della varianza (e quindi soprattutto le prime) ed il principale vantaggio del grafico è quello di fornire una rappresentazione visiva, e quindi immediata, delle correlazioni esistenti tra le variabili. Questi grafici bidimensionali che però sintetizzano l'informazione di variabili multiple sono anche dette "mappe percettive" perché la posizione relativa dei punti consente di determinare i rapporti reciproci tra le variabili. Nel grafico dei pesi fattoriali rappresentato in Figura 1.15 è infatti possibile determinare come le variabili PFNA, PFOA, PFHpA e PFHxA siano tutte fortemente correlate con la componente 1 e tra loro. Dal medesimo grafico si può dedurre come i composti PFBA, PFHxA e PFUnDA, PFDoDA trovandosi in posizione opposte rispetto alla componente 2 siano ancora inversamente correlati tra loro.

1.4.5 La rotazione dei fattori

L'Analisi delle Componenti Principali diventa Analisi Fattoriale quando le componenti (che in questo caso vengono chiamate fattori) definite nell'ambito della prima estrazione vengono ruotate (Fig. 1.16). La rotazione viene generalmente utilizzata per massimizzare il significato o il senso fisico espresso dalle singole componenti estratte e può essere effettuata mediante criteri diversi che, a volte (per esempio nel caso delle rotazioni "oblique"), possono implicare la perdita dell'"ortogonalità".

Tab. 1.2 - Varianza spiegata dall'estrazioni delle componenti principali.

Componente	Autovalori iniziali			Varianza spiegata		
	Totale	%	% cumulata	Totale	%	% cumulata
1	3.831	34.8	34.8	3.831	34.8	34.8
2	2.644	24.0	58.9	2.644	24.0	58.9
3	1.657	15.1	73.9	1.657	15.1	73.9
4	0.993	9.0	83.0			
5	0.721	6.6	89.5			
6	0.468	4.3	93.8			
7	0.250	2.3	96.0			
8	0.165	1.5	97.5			
9	0.147	1.3	98.9			
10	0.083	0.8	99.6			
11	0.040	0.4	100.0			

Tab. 1.3 - Matrice dei pesi fattoriali delle componenti estratte tramite PCA. Sono riportati in grassetto i pesi fattoriali maggiori di 0.5 e minori di – 0.5.

(ng L^{-1})	Componente		
	1	2	3
PFBA	-0.110	0.621	-0.364
PFHxA	0.637	0.642	0.133
PFHpA	0.806	0.106	-0.499
PFOA	0.795	0.144	-0.148
PFNA	0.819	-0.151	-0.413
PFDA	0.685	-0.477	-0.105
PFUnDA	0.333	-0.824	0.282
PFDoDA	0.219	-0.768	0.238
PFBS	0.560	-0.015	0.057
PFHxS	0.362	0.430	0.778
PFOS	0.623	0.330	0.556

In generale il criterio di rotazione adottato dovrebbe portare a soddisfare le seguenti condizioni:

- ridistribuire la variabilità spiegata tra i fattori;
- massimizzare il contributo (peso fattoriale) delle variabili rispetto ad un unico fattore.
- Talvolta queste condizioni vengono soddisfatte già da una PCA e, naturalmente, nei casi in cui questo accade la rotazione risulta inutile. Altre volte la rotazione permette una migliore interpretazione dei risultati della PCA. Fra i criteri di rotazione proposti (in genere 4 o 5), quello più utilizzato è il criterio Varimax (Kaiser, 1958) che è spesso presente come impostazione di default nei moduli dedicati all'analisi fattoriale dei software più comuni. La Varimax (Fig. 1.16) è una rotazione ortogonale che porta a massimizzare la varianza spiegata dai nuovi assi "ruotati" verso le variabili che avevano il peso fattoriale più alto rispetto alle componenti originarie.

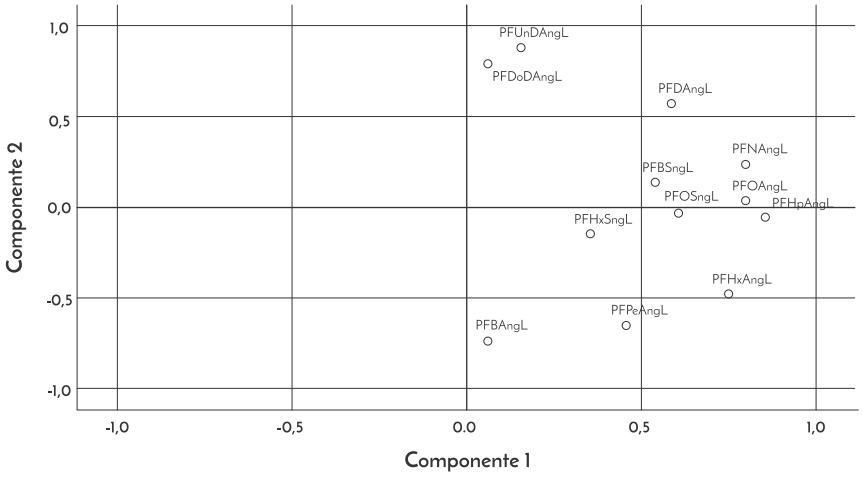


Fig. 1.15 - Pesi fattoriali relativi all'estrazione delle componenti riportata in Tab. 1.3.

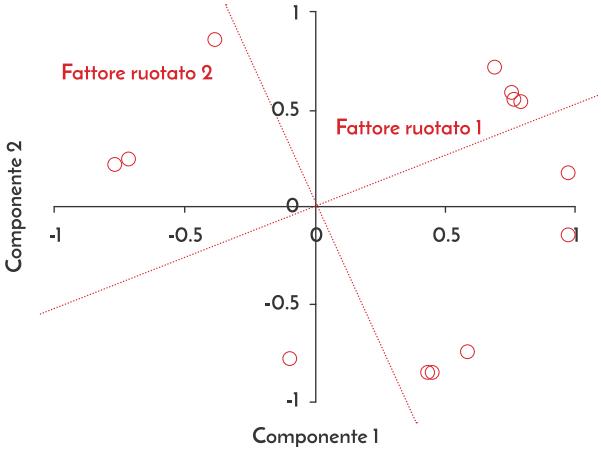


Fig. 1.16 - Rotazione di Fattori. L'ortogonalità degli assi viene mantenuta (Varimax).

1.4.6 Analisi dei Cluster

Se l'obiettivo di un'analisi fattoriale è quello di una riduzione delle variabili in gioco, l'obiettivo di un'Analisi dei Cluster è quello di segmentare l'insieme degli oggetti che si sta studiando (ad esempio un insieme di misure di parametri di qualità provenienti da stazioni di monitoraggio differenti) e di raggrupparne le unità che si somigliano (ovvero che presentano caratteristiche di concentrazione dei parametri di qualità simili). L'Analisi dei Cluster si fonda su un concetto di similarità che viene valutato attraverso indici metrici di somiglianza o di distanza. Ne esistono diverse varianti, fra cui le più note sono quelle appartenenti alla cosiddetta famiglia delle distanze di *Minkowski*:

$$d\,(\mathbf{x}_i,\mathbf{x}_j)=\sqrt[p]{\sum_{k=1}^{q}\left|\mathbf{x}_{ik}-\mathbf{x}_{jk}\right|^{p}}$$

alla quale appartengono anche la *Distanza City-Block*:

$$d_1\,(\mathbf{x}_i,\mathbf{x}_j)=\sum_{k=1}^{q}\left|\mathbf{x}_{ik}-\mathbf{x}_{jk}\right|$$

e la *Distanza Euclidea*:

$$d_2\,(\mathbf{x}_i,\mathbf{x}_j)=\sqrt[2]{\sum_{k=1}^{q}(\mathbf{x}_{ik}-\mathbf{x}_{jk})^{2}}$$

che sono fra le metriche di somiglianza più comunemente utilizzate.
Attraverso queste metriche, può essere ottenuta una matrice di similarità che racchiude l'informazione sulle somiglianze, a due a due, tra le unità statistiche che compongono il campione. A questo punto entra in gioco l'algoritmo di clustering – anche in questo caso ne esistono diverse varianti – che raggruppa le unità fra loro più simili.

Descriveremo qui brevemente il metodo gerarchico perché il più noto e che è stato utilizzato nelle analisi effettuate. Si tratta di una procedura che si sviluppa per fasi ordinate in cui vengono aggregati i due oggetti (unità o gruppi di unità) più omogenei tra loro in base alla misura di distanza o similarità. La base di partenza è quindi, come anticipato, la matrice di distanza o similarità:

$$\mathbf{D}=\begin{pmatrix} 0 & d(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) & \dots & d(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_n) \\ & 0 & \dots & d(\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_n) \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & 0 \end{pmatrix}$$

Sulla base di questa matrice di distanza l'algoritmo di clustering individua le due unità caratterizzate dalla distanza minore (e quindi dalla somiglianza maggiore) e le raggruppa facendole diventare un oggetto combinato rispetto al quale ricalcolare tutte le distanze. Occorre a questo punto che sia definita un'ulteriore regola di aggregazione pr gli insiemi derivanti dalle unità combinate.

Definita la metrica di somiglianza e la regola di aggregazione l'analisi ha inizio con i seguenti step:

- *1° fase*: si considerano le n unità come cluster elementari;
- *2° fase*: si scelgono, osservando la matrice di distanze, i due elementi più vicini che vengono aggregati e formano il primo cluster composito;
- *3° fase*: si ricalcola la matrice di distanze ridotta e si ripetono i primi due step in modo gerarchico fino ad ottenere un unico cluster finale che raccoglie tutte le unità.

L'espressione grafica di questo modo di procedere è il dendrogramma (Fig. 1.17). Dal dendrogramma rappresentato in Figura 1.17 è possibile desumere, ad esempio, come i casi 6 e 8 e 1 e 3 siano quelli più simili tra loro e come siano stati i primi ad essere raggruppati, prima a coppie: 6-8 e 1-3 e poi, dopo l'unione dei casi 2 e 7, come insieme di 4. Il raggruppamento termina quando la coppia 2-7 diventa parte dell'insieme 6-8-1-3 e si forma la coppia 4-5. A questo punto, infatti, viene formato il gruppo unico che racchiude tutte le 8 unità originarie. Naturalmente il gruppo unico, pur essendo il termine dell'analisi dei cluster, non è l'obiettivo finale in quanto molto più interessanti sono le coppie e i gruppi che si formano nei primi stadi. Il dendrogramma, nell'Analisi dei Cluster gerarchica, costituisce una guida nel decidere quanti gruppi considerare. Nel caso di Figura 1.17 per esempio, considerando una distanza di circa 8 come quella che consente di ritenere i gruppi adeguatamente omogenei, ci si potrebbe fermare ad una soluzione di 4 gruppi che verrebbe ad essere così costituita: *gruppo 1* (6-8-1-3), *gruppo 2* (2-7), *gruppo 3* (4), *gruppo 4* (5).

1.4.7 Analisi Fattoriale e dei Cluster combinate

Come appena visto, le tecniche di Analisi Fattoriale e dei Cluster hanno obiettivi molto diversi, pur essendo entrambe tecniche esplorative. In molti casi però il loro utilizzo combinato può rivelarsi molto più efficace. In generale infatti la *Cluster Analysis* risponde direttamente alle variabili che vengono indicate come chiave del raggruppamento per somiglianza. Nel caso delle misure di qualità se, per esempio, il raggruppamento tra stazioni venisse effettuato sui parametri di partenza, dal momento che come ricordato in precedenza, molti di questi possono essere ritenuti "ridondanti" in quanto correlati, i gruppi ottenuti dall'analisi sarebbero molto più influenzati da questo aspetto rappresentato da molte variabili e trascurerebbero le differenze tra altri caratteri, come ad esempio la componente 3 di Tabella 1.3 solo perché rappresentata da meno variabili. E non sempre questo effetto è desiderato.

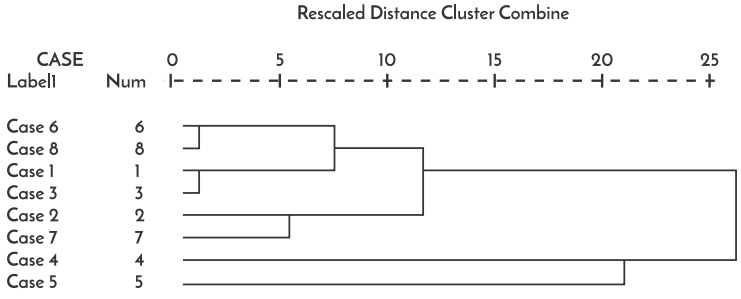


Fig. 1.17 – Esempio di dendrogramma ottenuto dall'analisi dei cluster.

1.5 LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Concentrando l'attenzione solo su quei composti inclusi nella lista NORMAN, che avessero almeno 10 misure con concentrazioni al di sopra del LOD, si è proceduto a calcolare il rapporto tra la massima concentrazione ambientale campionata (massima MEC, *Measured Environmental Concentration*) e i due limiti, rispettivamente quello legale stabilito dal D.lgs.152/2006 e quello ecotossicologico valutato attraverso il *Lowest PNEC*. Il rischio ecologico (*Risk Quotient, RQ*) è determinato dal rapporto tra la concentrazione ambientale prevista (PEC) o la concentrazione ambientale misurata (MEC) e la concentrazione prevista senza effetto (PNEC)[18]. Una strategia di valutazione del rischio dovrebbe essere accompagnata da una valutazione del PNEC basata su test ecotossicologici pertinenti al fine di definire il rapporto PEC/PNEC o MEC/PNEC e identificare l'ecotossicità. In questo caso si sono ricavati due indici di rischio: uno relativo al limite legale e uno riferito al PNEC. In ogni tabella, oltre ai due indici di rischio su menzionati viene riportata la concentrazione massima rilevata per ogni composto analizzato, e le probabilità di "*exceedence*" dei due limiti, calcolata andando a dividere il numero di superamenti, riferiti alle due soglie, per il numero totale di misurazioni.

1.6 RISULTATI

1.6.1 Individuazione dei parametri maggiormente frequenti e caratterizzati dal maggior rischio

L'analisi delle frequenze delle misure superiori al limite di rilevazione analitica, LOD, è stata la base per effettuare una prima scelta dei parametri da sottoporre ad analisi. Si deciso di raffinare ulteriormente la selezione sulla base di una valutazione del rischio ambientale. Si è perciò proceduto ad individuare una lista di sostanze sulle quali si sarebbe valutato il rischio ambientale nelle acque sotterranee e superficiali sulla base dei seguenti criteri:

- inclusione del composto nella lista NORMAN dei microinquinanti emergenti;
- sostanza presente nel dataset di riferimento con almeno 10 misure con concentrazioni al di sopra del limite di rilevazione analitico LOD;
- quantificazione del rischio ambientale calcolato come il rapporto tra la massima concentrazione rilevata nelle misure e due valori soglia: il valore soglia definito dal D.lgs.152/2006, laddove disponibile, e il valore di riferimento ecotossicologico valutato attraverso il Lowest PNEC.

Un estratto dei risultati è consultabile nelle tabelle seguenti (Tab. 1.4; 1.5 e 1.6). In ogni tabella, oltre ai due indici di rischio viene riportata la concentrazione massima rilevata per ogni composto analizzato, e infine le probabilità di superamento dei due limiti, calcolata andando a dividere il numero di superamenti, riferiti alle due soglie, per il numero totale di misurazioni. Per le acque superficiali, è stato considerato, oltre ai due limiti sopra citati, anche il limite standard di qualità ambientale delle acque a media annuale (SQA-MA), con il quale sono stati calcolati l'indice di rischio e la probabilità di superamento del limite. Viene riportato nell'ultima colonna il valore massimo dell'indice di rischio rilevato per ogni composto.

In Tabella 1.4 vengono riportate le sostanze con indice di rischio più alto ritrovate nelle analisi delle acque sotterranee. Si noti come i superamenti del limite legale siano inferiori

[18] L'approfondimento degli aspetti legati al Risk assessment esula dagli obiettivi di questo volume, sia per la vastità dell'argomento che per la sua complessità, che richiederebbero uno spazio consistente per una descrizione esaustiva. Utili indicazioni si possono ricavare dal sito dell'OECD "Summary Table of Available Tools for Risk Assessment" (https://bit.ly/39RWJwj) o consultando, ad esempio: Hernando *et al*., 2006; Bouissou-Schurtz *et al*., 2014; ESFA, 2019; CCME, 2020. In considerazione della vigente normativa europea per le sostanze industriali e i biocidi si suggerisce, inoltre, di consultare il "Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD, Part III-Cap. 3 - Environmental Risk Assessment), European Chemicals Bureau, European Commission 2003, EUR 20418 EN/3 (https://bit.ly/3aenISP).

all'1 %, mentre molto frequenti siano i superamenti per i composti organoalogenati. In riferimento al Lowest PNEC, invece, i superamenti sono inferiori allo 0.5 % per tutti i composti riportati. In Tabella 1.5 si riportano i composti caratterizzati dal rischio più elevato relativamente alle acque fluviali. Il rispetto del limite legale è garantito per quasi tutti i composti (a parte il glifosato, che presenta la percentuale di superamenti più alta, attorno al 18%), mentre considerando il valore SQA-MA si riscontra un superamento molto frequente per il dicofol (quasi 100%) e ancora per il glifosato. Inoltre, il Lowest PNEC viene frequentemente superato soprattutto da tre composti: l'imidacloprid (30.2%), nicolsulfuron e dicofol, uguale o prossimo al 100%.

Infine, per le acque di lago (Tabella 1.6) si riportano 8 sostanze, in quanto sono le uniche incluse nella lista NORMAN di cui si sono trovati più di 10 valori al di sopra del LOD. L'unica sostanza di cui si registra un superamento consistente è una tipologia di microcistina, una tossina prodotta dalle alghe blu-verdi di acqua dolce.

1.6.2 Distribuzione spaziale dei microinquinanti che mostrano il rischio più elevato

In questa sezione vengono presentate una serie di mappe esemplificative che riportano la distribuzione spaziale dei microinquinanti per i quali le analisi statistiche hanno evidenziato concentrazioni superiori alle soglie di rischio SQA-MA.
Le mappe rappresentano la situazione nelle acque sotterranee a scala regionale (Fig. 1.18), nelle province di Milano (Fig. 1.20) e di Monza e della Brianza (Fig. 1.19) e nella città di Milano (Fig. 1.21). Analogamente, le Figure 1.22 e 1.23 riportano i valori dei microinquinanti rilevati nei corpi idrici superficiali, rispettivamente i fiumi e i laghi.
Le mappe sono state realizzate utilizzando i dataset di ARPA Lombardia, MM, Gruppo CAP e BrianzAcque, che hanno una distribuzione territoriale estesa e una elevata quantità di dati superiori alle soglie di rilevabilità (> LOD).

Come si può osservare nelle figure, sono 5 le molecole per le quali vengono rappresentati i superamenti delle soglie di rischio: TCEP e TMCP, entrambi ritardanti di fiamma, la terbutilazina, l'erbicida che ha sostituito l'atrazina nelle maggior parte delle applicazioni agricole, il benzo(g,h,i)perilene, un idrocarburo policiclico aromatico tipico della combustione di combustibili fossili per riscaldamento e per autotrazione, e le microcistine, tossine prodotte dai cianobatteri.

I cinque microinquinanti identificati non sono presenti in tutti i comparti rappresentati: acque sotterranee, fiumi e laghi. Più precisamente:

- la terbutilazina mostra i più elevati valori di superamento (>120 volte il limite SQA-MA) nei fiumi, mentre nelle acque sotterranee i superamenti del relativo limite sono meno elevati, mentre non presenta superamenti nei laghi;
- il TMCP e il TCEP superano i limiti di 16 volte per il primo nei fiumi e di più di tre volte il secondo nelle acque sotterranee, ma non presentano superamenti nei laghi;
- le microcistine arrivano a superare di 16 volte il limite legale nei laghi;
- il benzo(g,h,i)perilene supera il limite di più di 3 volte nelle acque sotterranee, mentre è sotto il limite nei laghi e fiumi.

Tab. 1.4 - Riepilogo della valutazione del rischio associato alle sostanze maggiormente campionate nelle acque sotterranee e potabili (Concentrazioni in µg L^{-1}).

Contaminante	CAS	Limite Legale	Lowest Pnec	Totale misure	Concentrazione massima	Risk Quotient (RQ) MAC/LL **	Risk Quotient (RQ) MEC/PNEC ***	Risk Quotient (RQ) HI Max	Exceedence Limite Legale	Exceedence PNEC	Probabilità Limite legale (%)	Probabilità PNEC (%)
Dieldrin	60-57-1	0.03	NA	6324	478	15934	NA	15934	4	NA	0.06	0.00
Benzo (g,h,i) perilene	191-24-2	0.01	0.01	8569	84	8400	10244	10244	14	14	0.16	0.16
Simazina	122-34-9	0.10	1.0	21342	221	2210	221	2210	41	17	0.19	0.08
Atrazina-desetil	6190-65-4	0.10	0.60	22973	211	2105	351	2105	442	146	1.9	0.64
Atrazina	1912-24-9	0.10	0.60	21374	147	1473	245	1473	548	146	2.6	0.68
Prometrina	7287-19-6	0.10	0.02	15773	14	140	824	824	18	207	0.11	1.3
Bromacil	314-40-9	0.10	11.2	20754	65	653	5,8	653	196	3	0.94	0.01
TCEP*	115-96-8	0.10	4.0	16847	49	488	12	488	443	4	2.6	0.02
Terbutilazina desetil	30125-63-4	0.10	0.25	22758	45	446	178	446	239	158	1.1	0.69
Triclorometano	67-66-3	0.15	2.5	15524	65	433	26	433	1443	174	9.3	1.1
Terbutilazina	5915-41-3	0.10	0.06	21405	25	250	416	416	157	190	0.73	0.89
∑ organoalogenati	CHM-SLV-ALO	10	NA	6545	3993	399	NA	399	5334	NA	81	NA
Propazina	139-40-2	0.10	0.18	16223	18	178	99	178	61	38	0.38	0.23

* (tris-2cloroetil-fosfato) ** Concentrazione ambientale misurata (MEC)/limite legale (LL) *** Concentrazione ambientale misurata (MEC)/PNEC NA: non disponibile

Tab. 1.5 - Riepilogo della valutazione del rischio associato alle sostanze maggiormente campionate nelle acque fluviali (Concentrazioni in µg L^{-1}).

Contaminante	CAS	Limite legale	SQA-MA	Lowest PNEC	Totale misure	Concentrazione massima
Imidacloprid	138261-41-3	0.10	0.10	0.01	2788	20
Metolachlor	51218-45-2	0.10	0.10	0.2	10675	109
Glifosate	1071-83-6	0.10	0.10	4	8882	109
Terbutilazina	5915-41-3	0.10	0.50	0.06	11071	62
Dicofol	115-32-2	0.10	0.00	0.00	4443	0.03
Nicosulfuron	111991-09-4	0.10	0.10	0.01	2750	4.6
Diclofenac	15307-86-5	0.10	NA	0.05	2268	24
Terbutilazina desetil	30125-63-4	0.10	0.50	0.25	10545	13
Esazinone	51235-04-2	0.10	0.10	0.07	3913	7.0
Prometrina	7287-19-6	0.10	0.10	0.02	3699	1.0
Atrazina-desetil	6190-65-4	0.10	0.10	0.60	8647	3.2
Ametrina	834-12-8	0.10	0.10	0.50	3713	2.9
Dicamba	1918-00-9	0.10	0.10	0.50	4418	2.9
Terbutrina	886-50-0	0.10	0.07	0.02	4585	0.16
TMCP *	13674-84-5	NA	NA	120	76	8.0

Tab. 1.5 – (continua).

Contaminante	Risk Quotient (RQ) MAC/LL **	Risk Quotient (RQ) Max SQA-MA	Risk Quotient (RQ) MEC/PNEC ***	Risk Quotient (RQ) HI Max	Exceedence Limite Legale	Exceedence SQA-MA	Exceedence PNEC	Probabilità Limite legale (%)	Probabilità SQA-MA (%)	Probabilità PNEC (%)
Imidacloprid	200	200	2410	2410	19	19	841	0.68	0.68	30
Metolachlor	1088	1088	544	1088	657	657	393	6.2	6.15	3.7
Glifosate	1085	1085	26	1085	1571	1571	17	18	18	0.19
Terbutilazina	618	124	1030	1030	809	191	1211	7.3	1.7	11
Dicofol	0.30	23	938	938	NA	4442	4442	NA	100	100
Nicosulfuron	46	46	512	512	21	21	2750	0.76	0.76	100
Diclofenac	240	NA	480	480	352	NA	488	16	NA	22
Terbutilazina desetil	128	26	51	128	509	23	102	4.8	0.22	0.97
Esazinone	70	70	100	100	4	4	7	0.10	0.10	0.18
Prometrina	10	10	60	60	2	2	120	0.05	0.05	3.2
Atrazina-desetil	32	32	5	32	13	13	5	0.15	0.15	0.06
Ametrina	29	29	6	29	5	5	1	0.13	0.13	0.03
Dicamba	29	29	6	29	20	20	2	0.45	0.45	0.05
Terbutrina	1.6	2.5	9	9	3	11	203	0.07	0.24	4.4
TMCP *	NA	NA	0.07	0.07	NA	NA	NA	NA	NA	NA

* (tris-2cloroetil-fosfato) ** Concentrazione ambientale misurata (MEC)/limite legale (LL) *** Concentrazione ambientale misurata (MEC)/PNEC NA: non disponibile

Tab. 1.6 - Riepilogo della valutazione del rischio associato alle sostanze maggiormente campionate nelle acque lacustri (Concentrazioni in µg L^{-1}).

Contaminante	CAS	Limite legale	SQA-MA	Lowest PNEC	Totale misure	Concentrazione massima
Microcistina LR *	101043-37-2	NA	NA	0.01	71	3.7
Diclofenac	15307-86-5	0.10	NA	0.05	178	0.13
Terbutilazina desetil	30125-63-4	0.10	0.50	0.25	587	0.24
Toluene	108-88-3	15	5.0	17	1638	2.6
Benzo(a)antracene	56-55-3	0.01	NA	0.02	753	0.01
Fenantrene	85-01-8	NA	NA	0.50	375	0.10
Microcistina [D-Asp3] RR *	111755-37-4	NA	NA	1211	70	3.9
Microcistina RR *	111755-37-4	NA	NA	1211	70	3.9

Tab. 1.6 – (continua).

Contaminante	Risk Quotient (RQ)				Exceedence					
	MAC/ LL **	Max SQA-MA	MEC/ PNEC ***	RQ Max	Limite Legale	SQA-MA	PNEC	Probabilità		
								Limite legale (%)	SQA-MA (%)	PNEC (%)
Microcistina LR *	NA	NA	285	285	NA	NA	70	NA	NA	99
Diclofenac	1.3	NA	2.60	2.6	1.0	NA	4.0	0.56	NA	2.2
Terbutilazina desetil	2.4	0.48	1.0	2.4	5.0	NA	NA	0.85	NA	NA
Toluene	0.17	0.52	0.15	0.52	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Benzo(a)antracene	0.50	NA	0.21	0.50	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenantrene	NA	NA	0.20	0.20	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Microcistina [D-Asp3] RR *	NA	NA	0.003	0.003	NA	NA	70	NA	NA	100
Microcistina RR *	NA	NA	0.003	0.003	NA	NA	NA	NA	NA	NA

* Trattamento a ultrasuoni

** Concentrazione ambientale misurata (MEC)/limite legale (LL)

*** Concentrazione ambientale misurata/PNEC

NA: non disponibile

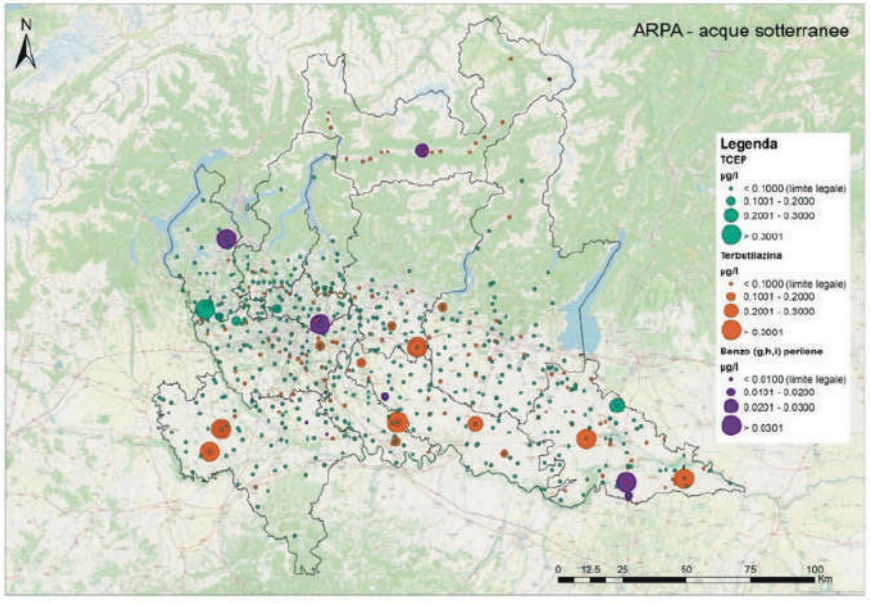


Fig. 1.18 - Mappa delle 3 sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset ARPA acque sotterranee).

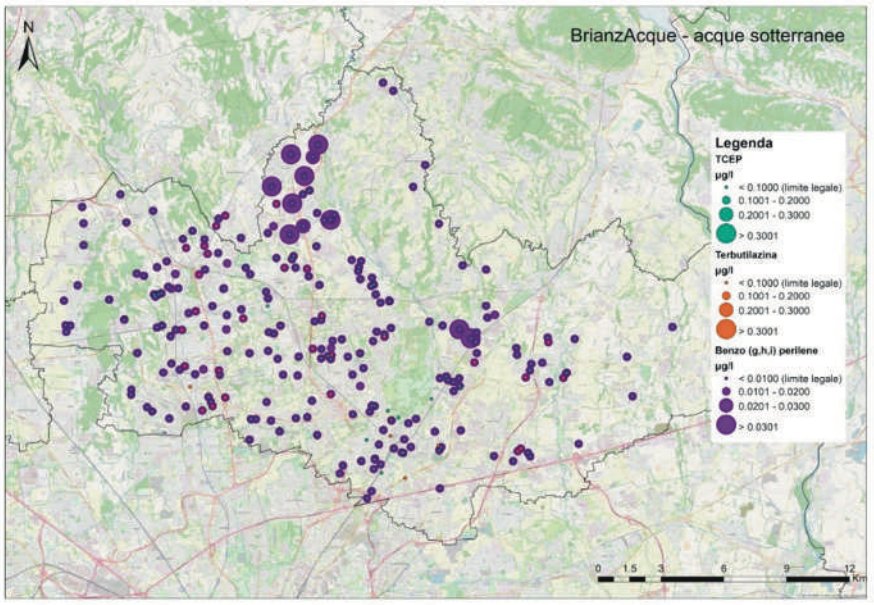


Fig. 1.19 - Mappa delle 3 sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset BrianzAcque acque sotterranee).

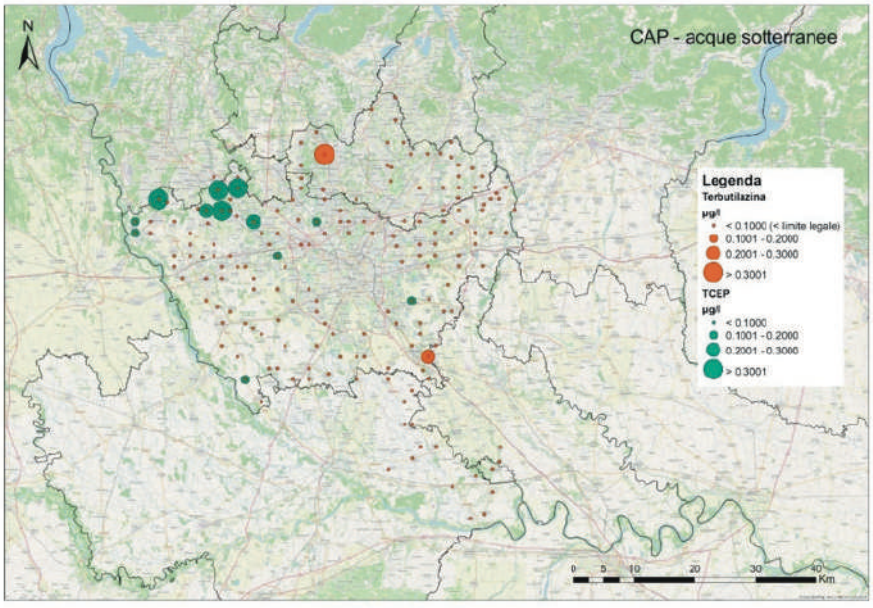


Fig. 1.20 - Mappa delle 3 sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset Gruppo CAP sotterranee).

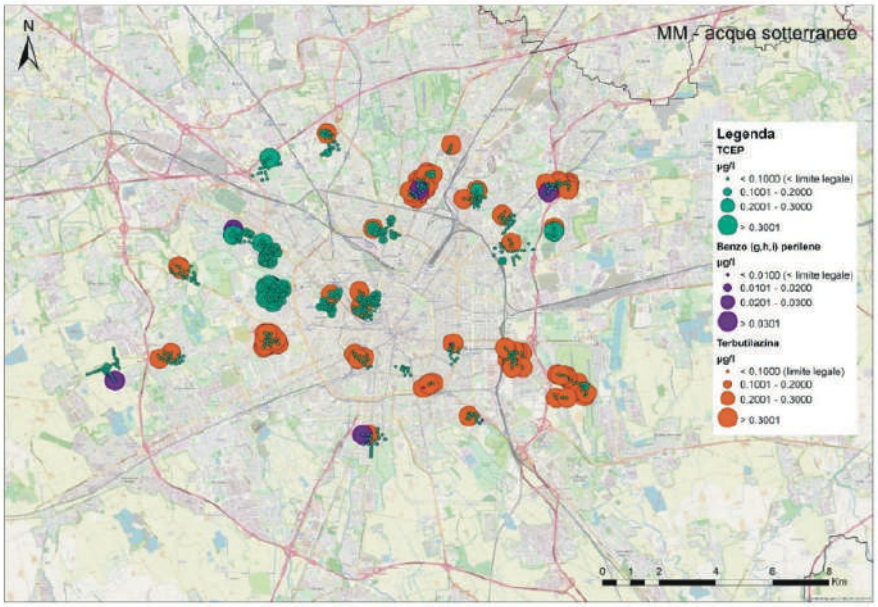


Fig. 1.21 - Mappa delle 3 sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset MM acque sotterranee).

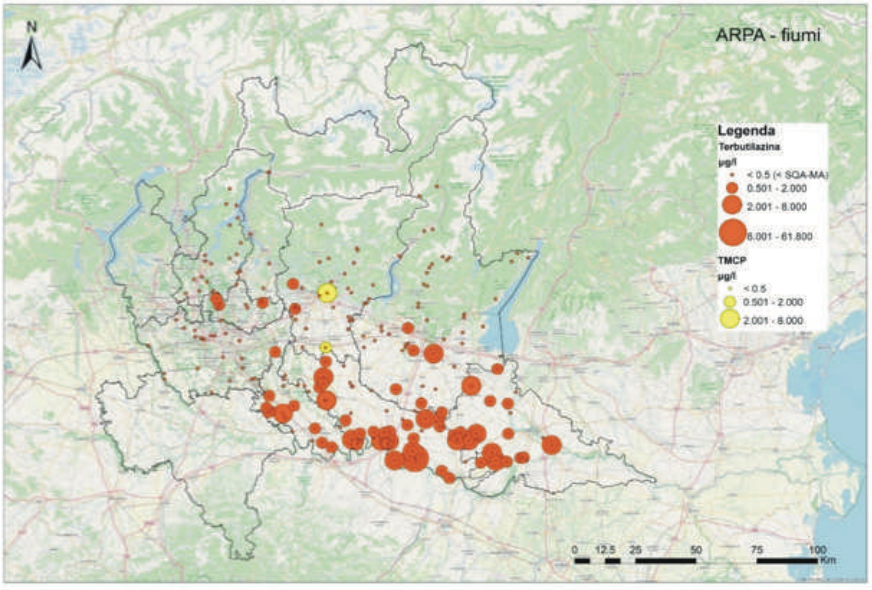


Fig. 1.22 - Mappa delle 2 sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset ARPA acque fluviali).

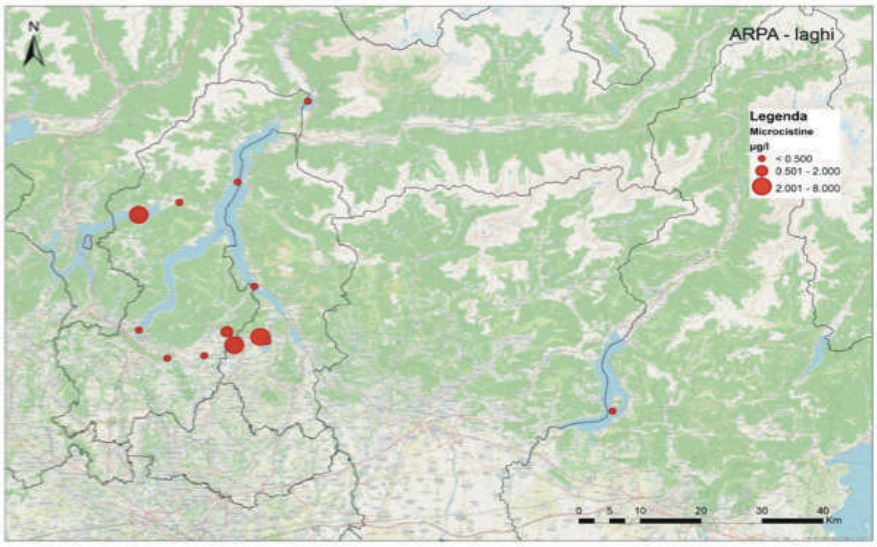


Fig. 1.23 - Mappa delle sostanze microinquinanti che per diffusione e pericolosità risultano quelle dal rischio più elevato (dataset ARPA acque lacustri).

La situazione che emerge non si discosta da quella che ci si può attendere prendendo in considerazione gli usi/pressioni dei microinquinanti individuati. La terbutilazina, largamente utilizzata nelle pratiche agricole, anche se soggetta a restrizioni sempre più rilevanti (Dgr 3233/2015), viene dilavata dalle piogge e finisce nei corsi d'acqua e/o permea nelle falde superficiali costituendo, di fatto, un problema ben noto. Infatti, la terbutilazina si distribuisce prevalentemente nelle aree di pianura con picchi nei corsi d'acqua che le attraversano, anche se appare significativa la presenza nell'area milanese. Per i ritardanti di fiamma (TMCP e TCEP) i picchi sono prevalentemente localizzati nelle aree industriali di produzione di arredi e di loro componenti, per la componentistica per l'automotive e, probabilmente, in punti di riciclo/smaltimento. Il benzo(g,h,i)perilene appare in linea con le aree a maggiore antropizzazione urbana. Infine, le microcistine si distribuiscono in relazione allo stato trofico degli ambienti lacustri, con una maggiore presenza nei corpi lacustri a più alto livello trofico come in alcuni laghi briantei e il bacino settentrionale del Lago di Lugano.

1.7 IL CASO DI STUDIO DEL LAGO MAGGIORE (ANALISI DI DETTAGLIO DEL DATASET CNR-IRSA/CIPAIS)

Il Lago Maggiore costituisce un esempio di corpo idrico del tutto particolare, sia dal punto di vista idrologico (superficie del bacino 6599 km^2, superficie lago 213 km^2, profondità massima 370 m, profondità media 176 m) che per quanto riguarda le pressioni antropiche che insistono sul lago stesso. Il bacino è per lo più italiano (circa 80%) e in parte minore svizzero (20%). Attualmente il lago è nello stato trofico olo-oligomittico e le sue acque subiscono un rimescolamento totale solo raramente.

Il bacino del Lago Maggiore include anche il Lago d'Orta, quello di Lugano e quello di Varese. Il bacino è abitato da più di 500000 persone distribuite in prevalenza nelle città di Varese, Lugano, Bellinzona, Locarno, Verbania e Domodossola; il turismo stagionale contribuisce per circa 300000 abitanti equivalenti.

Al lago afferiscono 33 principali tributari. In particolare alcuni, come il Ticino immissario e il Toce, hanno un deflusso medio annuale di 68 e 60 $m^3\ s^{-1}$, rispettivamente. Altri importanti tributari sono il Tresa (19 $m^3\ s^{-1}$) che esce dal lago di Lugano, il Margorabbia, il Boesio e il Bardello. L'emissario del lago è il Ticino emissario con un flusso medio annuale di 266 $m^3\ s^{-1}$. Il livello del lago in uscita è regolato dalla traversa di Golasecca che attenua con la regolazione delle sue paratie le esondazioni del lago.

In passato il lago ha subito un processo di eutrofizzazione, attenuato con il tempo dall'attivazione di impianti di trattamento delle acque reflue. Sui tributari del lago sono state realizzate diverse dighe per la produzione di energia elettrica. Dagli inizi dell''800 molte aziende tessili e metallurgiche si sono sviluppate nel bacino. Tra il 1930 e il 1980 anche l'industria chimica ha trovato spazio nel bacino del Fiume Toce e nell'area di Varese. L'impatto maggiore sulle acque del lago è stato però determinato dalla realizzazione all'inizio del '900 di un importante sito industriale a circa 15 km dalla foce del Toce che produceva intermedi e prodotti finali organoclorurati (es. DDT) grazie ad impianti cloro-soda che utilizzavano come catalizzatore il mercurio. La produzione di DDT è stata interrotta nel 1996, quando gli studi del CNR-IRSA sui sedimenti del Toce e quelli svizzeri sui pesci evidenziarono un'elevata contaminazione da DDT. Il DDT, infatti, è stato trasportato dal Fiume Toce alla Baia di Pallanza e si è accumulato negli organismi acquatici, in particolar modo nei pesci e nei sedimenti. Le concentrazioni massime di DDx sono state raggiunte nei sedimenti della Baia di Pallanza negli anni '60 (13000 $\mu g\ kg^{-1}$ OC p.s.) e quelle di mercurio totale alla fine degli anni '40 (26 $mg\ kg^{-1}$ d.w.) (Guilizzoni *et al*., 2012; Marziali *et al*., 2017; Guzzella *et al*., 2018). Anche se i valori di DDT totale nei sedimenti della Baia di Pallanza stanno decrescendo a causa della naturale copertura di materiale poco contaminato, l'attenzione sui valori nel biota (es. pesci) resta elevata per le specie molto ricche di grasso.

La pesca è stata vietata per anni a partire dal 1996 sia per gli agoni che per il coregone in quanto superava il valore previsto per il consumo umano: 50 $\mu g\ kg^{-1}$ p.f. di DDT per i pesci con meno del 5% di grasso e 100 $\mu g\ kg^{-1}$ p.f. di DDT per quelli che superavano tale valore), raggiungendo nell'agone i 3 $mg\ kg^{-1}$ p.f. DDT (Guzzella *et al*., 2018).

1.7.1 Trend temporali dei composti organici emergenti e non nel Lago Maggiore

La Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo svizzere (CIPAIS) dal 1996 sta sostenendo finanziariamente un programma di monitoraggio sul lago e sui suoi principali tributari, facendo riferimento alle sostanze prioritarie nei sedimenti e negli organismi acquatici (Fig. 1.24), seguendo la Direttiva 2013/39/EU e i relativi aggiornamenti o modifiche.

Per questo motivo nel monitoraggio sono stati aggiunti altri inquinanti di origine antropogenica come gli additivi industriali e componenti per fluidi dielettrici (policlorobifenili, PCB), i ritardanti di fiamma (polibromodifenileteri, PBDE) e gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) di possibile origine multipla, petrogenica o pirogenica.

In Figura 1.25 sono riportati i dati relativi alle concentrazioni di DDx in agone (in blu) e coregoni (in azzurro) dal 2001 al 2016, espressi in $ng\ g^{-1}$ p.f. Le due rette che interpolano i punti sono fortemente discendenti nel tempo e statisticamente significative ($p<0.001$ per l'agone, $p< 0.01$ per il coregone). I PCB si comportano come i DDx con una diminuzione significativa, ma le concentrazioni che sono state misurate sono molto più basse, di 1/3 inferiori a quelle del DDx. Per i PBDE nel periodo analizzato (2008-2016) le concentrazioni in agoni e coregoni sono dieci volte più basse e molto variabili nel tempo (Fig. 1.25), quindi probabilmente associate ad input discontinui che arrivano al lago attraverso i tributari.

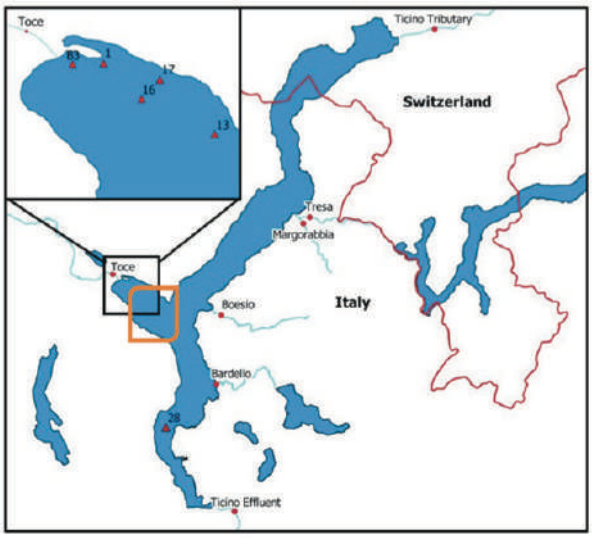


Fig. 1.24 - Punti di campionamento dei sedimenti lacustri e dei tributari (in rosso) ed area di campionamento delle specie ittiche (arancione) nel Lago Maggiore.

Il trend temporale dei tributari e del Ticino emissario ci permette di desumere alcune importanti considerazioni sui contributi dei vari fiumi. Il Fiume Toce è la principale fonte di contaminazione da DDX per il lago come evidenziato anche dai livelli elevati nel Ticino emissario (Fig. 1.26). In entrambi i fiumi le concentrazioni superano le soglie di TEC (MacDonald *et al.*,2000)[19]. I PCB nei sedimenti (Fig. 1.27.a) mostrano valori variabili nei tributari I massimi sono stati osservati nel Ticino emissario che ha un andamento decrescente significativo dal 2001 al 2015 ($p<0.05$) e non supera mai il valore del TEC. Nel caso dei PBDE (Fig. 1.27) è evidente il contributo dei tributari Boesio e del Bardello alla contaminazione del lago, soprattutto in anni recenti (2013-2015). I bacini di questi due tributari, che giungono dalla porzione lombarda del bacino, sono fortemente industrializzati sia per il settore tessile che per quello elettronico e/o dell'edilizia. Non esistono per i PBDE valori di PEC e TEC uniformemente accettati, ma solo un valore guida canadese che fa riferimento ad una soglia di 19 ng g^{-1}. I dati sui sedimenti dei tributari per i PAH (Fig. 1.26) evidenziano una contaminazione diffusa derivante da vari tributari, che comunque rimane al di sotto dei valori di TEC. Soltanto nel caso del Ticino emissario si è superato nel 2013 il valore di TEC (Fig. 1.28). Elaborando i dati in base ai composti presenti (Fig. 1.29), si evidenzia una chiara prevalenza dei composti di origine pirogenica, rispetto a quelli petrogenici, legati anche al trasporto atmosferico di composti leggeri (LOW-PAH).

[19] Linee guida per la qualità dei sedimenti (Sediments quality guidelines, SQG), sviluppate dai corrispondenti dati sulla chimica dei sedimenti e sugli effetti biologici, sono abitualmente utilizzate per un'ampia varietà di scopi tra cui identificare potenziali sostanze chimiche problematiche prima del rilascio, il collegamento di fonti chimiche alla contaminazione dei sedimenti, l'attivazione di azioni normative e la definizione di obiettivi di bonifica. Gli SQG, se usati con altri strumenti come test di tossicità sui sedimenti, bioaccumulo e sondaggi sulla comunità bentonica, possono permettere di valutare i pericoli associati ai sedimenti contaminati. Gli SQG per i sedimenti di acqua dolce (MacDonald *et al.*, 2000) sono stati utilizzati per sviluppare una concentrazione di effetto soglia (TEC; al di sotto della quale non si prevedono effetti avversi) e una concentrazione di effetti probabili (PEC; al di sopra della quale si prevede che gli effetti avversi si verifichino frequentemente). Va sottolineato che qui il significato di PEC è diverso da quello trattato nel Paragrafo 1.5: ovvero qui si tratta di una concentrazione di effetto, mentre in precedenza si trattava di una concentrazione di esposizione. Volendo approfondire, si suggeriscono queste due sintesi: https://bit.ly/3krrBsk e https://bit.ly/2PzJkzA.

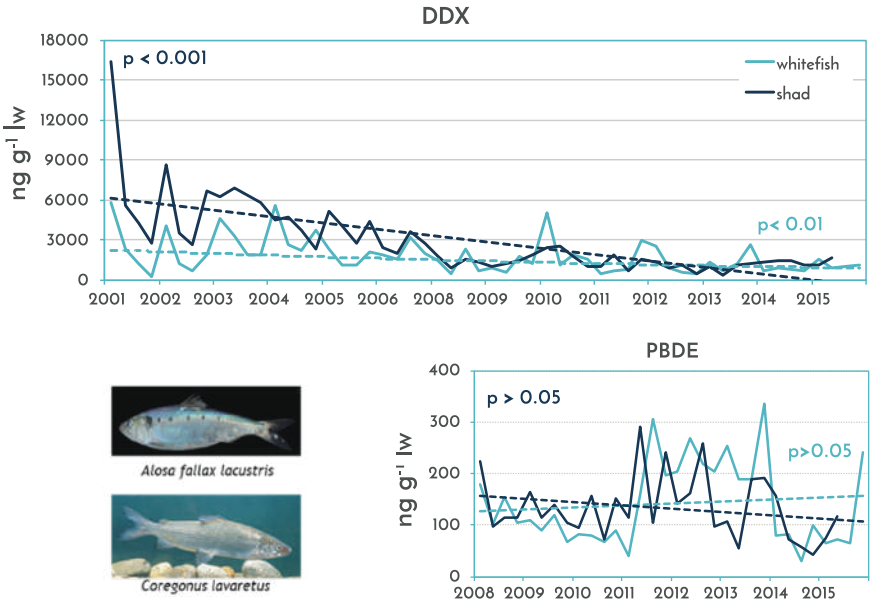


Fig. 1.25 - Andamenti delle concentrazioni di DDx e PBDE (ng g^{-1} l.w.) negli agoni (*shad*, *Alosa fallax lacustris*, blu) e nei coregoni (*whitefish*, *Coregonus lavaretus*, azzurro) nel Lago Maggiore.

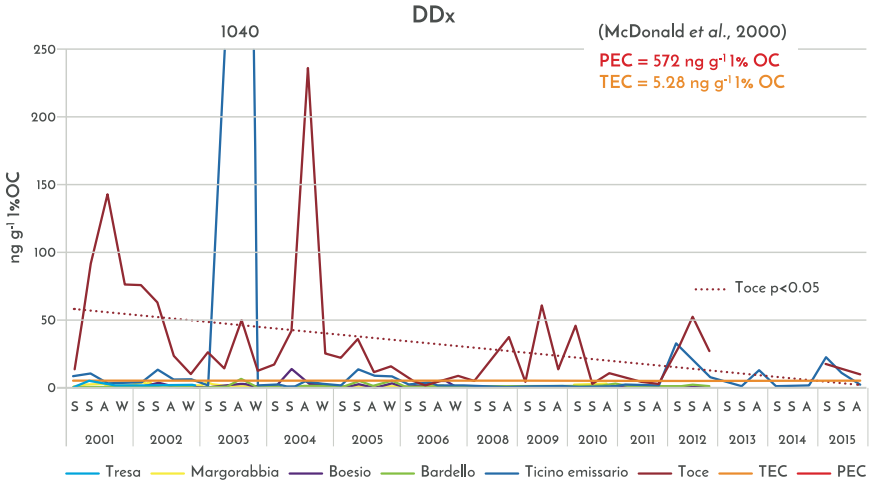


Fig. 1.26 - Concentrazioni di DDx in ng g^{-1} p.s. nei sedimenti dei tributari afferenti al Lao Maggiore. Nel Toce la diminuzione nel tempo è statisticamente significativa ($p<0.05$).

1.7.2 Confronto tra Lago Maggiore e Lago di Lugano

Il Lago di Lugano ha un bacino imbrifero di 566 km^2, una superficie di 49 km^2 con profondità media di 134 m e massima di 288 m. Il lago si colloca prevalentemente in territorio svizzero ed è collegato al Lago Maggiore attraverso il Fiume Tresa. Si tratta di un lago stratificato (meromittico) con caratteristiche mesotrofiche per il bacino nord ed eutrofiche per quello sud.

La Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo svizzere (CIPAIS) sta sostenendo anche per questo lago un programma di monitoraggio su alcuni microinquinanti organici emergenti e su alcune matrici del lago come i sedimenti e la popolazione ittica (Fig. 1.30).

Poiché la contaminazione di questo lago è contenuta, al contrario del Lago Maggiore il monitoraggio è stato condotto in modo discontinuo nel tempo. Le carote di sedimenti lacustri raccolte a fine 2011 (Fig. 1.30) hanno mostrato una maggiore concentrazione di DDx e PCB nella stazione di Melide rispetto Figino, entrambe nel bacino sud ma rispettivamente nel ramo orientale e occidentale. Nel lago di Lugano, comunque, la contaminazione da DDx e PCB è risultata inferiore a quella del Maggiore e sempre inferiore al valore di PEC per i sedimenti.

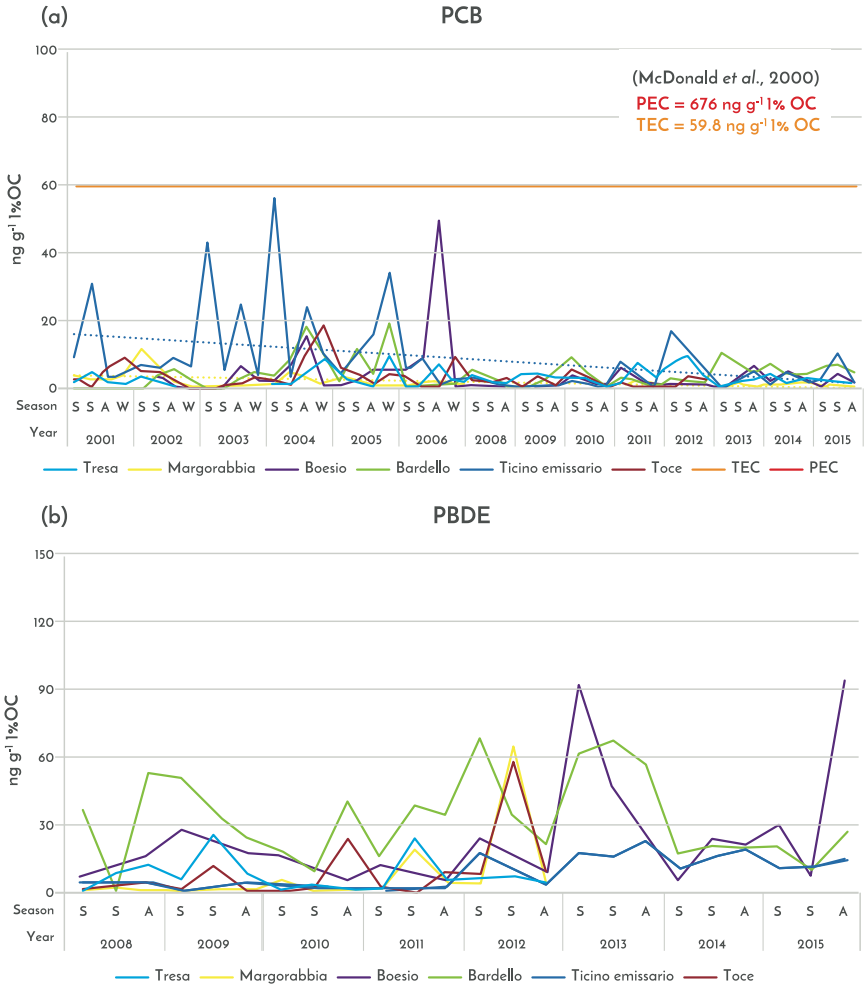


Fig. 1.27 –Concentrazioni di PCB (a) e di PBDE (b), in ng g^{-1} p.s., nei sedimenti dei tributari afferenti al Lago Maggiore. Per i PBDE non sono disponibili valori di PEC o TEC nei sedimenti, ma alcune linee guida canadesi ne fissano il valore a 19 ng g^{-1}.

La media dei valori di concentrazione dell'agone e nel persico per DDx e PCBs è illustrata in Figura 1.32. In entrambe le specie ittiche la contaminazione di DDx e PCBs decresce dal 1993 al 2009. La specie più contaminata è, come per il Lago Maggiore, l'agone che nel 1993 probabilmente superava i limiti di edibilità europei (Repubblica del Cantone Ticino, 2007). I livelli negli anni recenti delle specie ittiche del Lago di Lugano si stanno riducendo e sono inferiori a quelle del Maggiore per DDx e PCBs.
Unica eccezione è costituita dai PBDE (Fig. 1.33) che nelle specie ittiche del Lago di Lugano risultano significativamente più contaminate di quelle del Lago Maggiore (campioni del 2015).

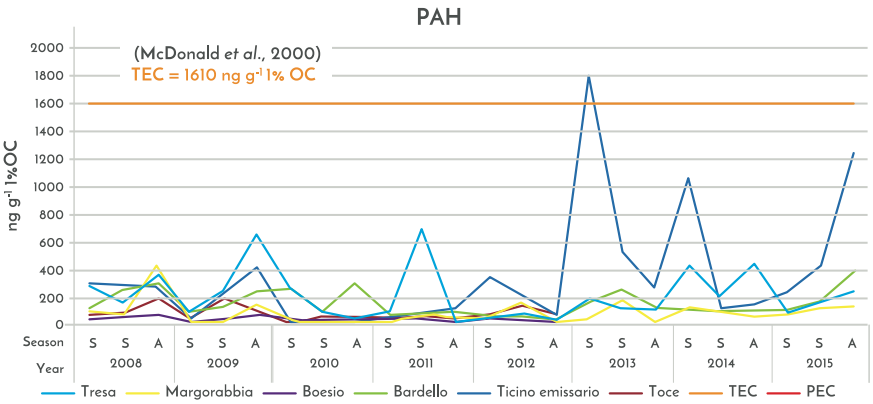


Fig. 1.28 - Concentrazioni di PAH in ng g^{-1} p.s. nei sedimenti dei tributari afferenti al Lago Maggiore.

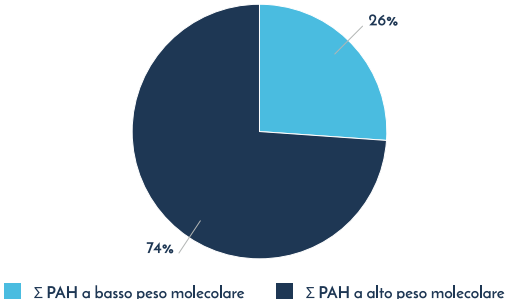


Fig. 1.29 - Distribuzione percentuale di PAH di diversa origine, petrogenica (basso peso molecolare) o pirogenica (alto peso molecolare), nel Ticino emissario in un periodo recente (2014-2017).

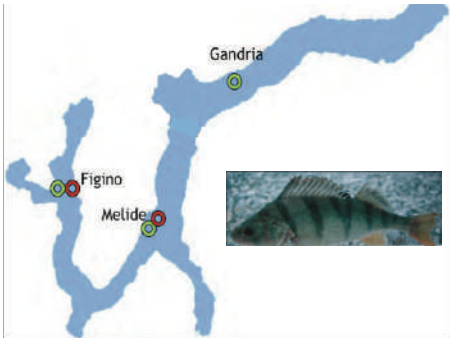


Fig. 1.30 – Campionamento di specie ittiche (punti verdi) e sedimenti (punti rossi) nel Lago di Lugano.

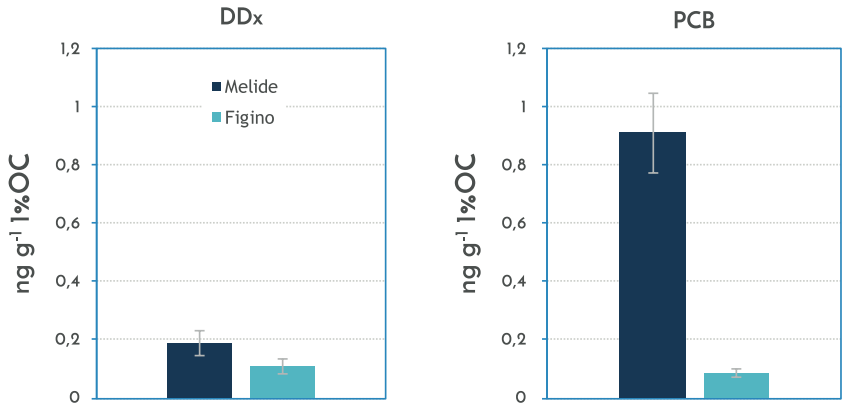


Fig. 1.31 - Concentrazioni di DDx e PCB (ng g^{-1} normalizzate 1% OC) nei sedimenti a Melide e Figino.

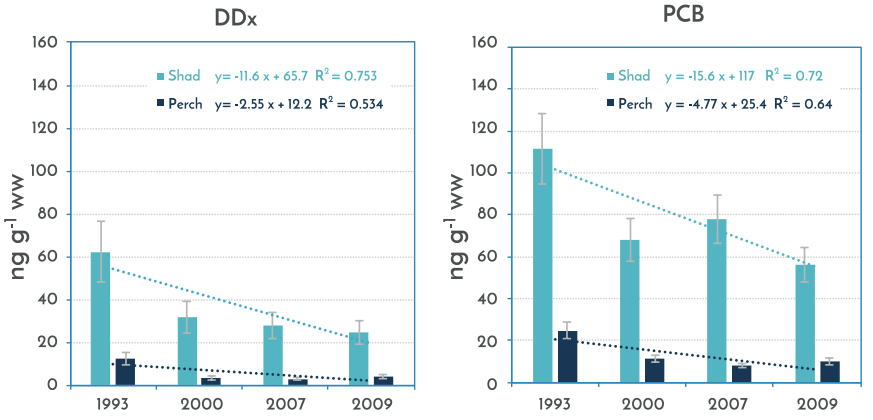


Fig. 1.32 - Concentrazioni medie (ng g^{-1} ww) di DDx e PCBs nell'agone (*shad*) e nel persico (perch) 1993 al 2009.

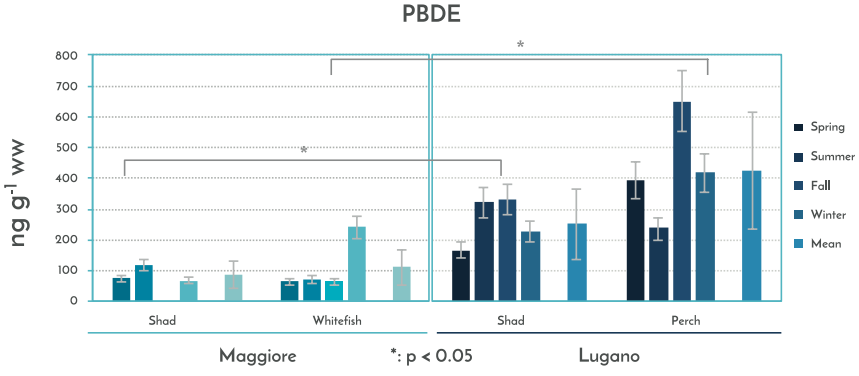


Fig. 1.33 - Concentrazioni di PBDE in agone (*shad*) e coregone (*whitefish*) nel Lago Maggiore e in agone e persico (perch) nel Lago di Lugano nel 2015. Le differenze tra Lago Maggiore e Lugano sono significative (*= p<0.05).

In conclusione, il confronto tra il lago di Lugano e quello Maggiore evidenzia per il primo una minor contaminazione sia dei sedimenti che nelle specie ittiche indagate per DDx e PCBs, con la sola eccezione dei ritardanti di fiamma organobromurati (PBDE) che nelle specie ittiche del Lago di Lugano sono significativamente maggiori.

1.8 IL CASO DI STUDIO DEI PFAS IN LOMBARDIA (ANALISI DI DETTAGLIO DEL DATASET CNR-IRSA)

Il dataset CNR-IRSA, contenendo misure sia sulle acque trattate (potabili) sia su quelle non trattate superficiali (acque di lago o di fiume), si presenta molto complesso e interessante. Inoltre, essendo una dozzina i composti indagati si è ritenuto utile utilizzare un approccio di analisi multivariata per descrivere la variabilità presente nel dataset.
Le analisi sono state effettuate per matrice: acque sotterranee (inclusive delle acque potabili), acque fluviali, acque lacustri, matrice biologica lacustre (zooplancton e pesci) e acque reflue.

1.8.1 PFAS nelle acque potabili e sotterranee

L'analisi ha riguardato 154 campioni di acqua potabile e 162 campioni di acque sotterranee. La Tabella 1.7 riporta le statistiche descrittive delle sostanze analizzate. Essendo la tecnica di analisi utilizzata (PCA/FA) molto sensibile ai valori mancanti, dopo un'analisi preliminare condotta su tutti i congeneri si sono eliminati dall'analisi successiva l'acido perfluorobutanoico (PFBA) e l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS). L'esclusione di questi due congeneri non determina alcuna particolare distorsione nell'analisi effettuata perché, come si può notare dalla Tabella 1.8, sia PFBA sia PFHxA cadono in quest'analisi sulle componenti in cui erano presenti anche altri congeneri a cui sono risultati correlati.

Tab. 1.7 - Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice acque sotterranee e potabili. Sono evidenziate le sostanze che fanno abbassare il numero delle analisi disponibili per l'analisi multivariata.

(ng L^{-1})	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFBA	201	<LOD	305	8.0	24
PFPeA	317	<LOD	41	1.3	3.3
PFHxA	318	<LOD	30	3.3	4.5
PFHpA	318	<LOD	26	1.6	3.2
PFOA	318	<LOD	67	7.4	11
PFNA	318	0.5	23	0.77	1.9
PFDA	318	0.5	11	0.45	1.0
PFUnDA	318	0.5	3.9	0.23	1.0
PFDoDA	318	1.0	13	0.47	2.0
PFBS	317	1.0	29	1.5	3.0
PFHxS	221	<LOD	141	6.2	19
PFOS	318	<LOD	347	16	43
Numero di casi validi	190				

*Deviazione standard

L'analisi ripetuta dopo l'esclusione dei due congeneri porta all'estrazione di 4 fattori (ottenuti dopo rotazione Varimax delle componenti principali estratte). I 4 fattori sono in grado di spiegare l'83.0% della varianza contenuta nella matrice dati di partenza. La Tabella 1.9 mostra i pesi fattoriali delle componenti ruotate.

Si può osservare come:

- la prima componente ruotata sia costituita dai congeneri PFHpA (acido perfluoroeptanoico), PFOA (acido perfluorottanoico), PFNA (acido perfluorononanoico), e PFDA (acido perfluorodecanoico) e spieghi il 27% della varianza contenuta nel dataset di partenza;
- la seconda componente ruotata spiega poco meno della prima (il 24.1% della varianza) e sintetizza i composti PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico), PFDoDA (acido perfluorododecanoico) e PFDA (acido perfluorodecanoico) che si trova a cavallo tra la prima e la seconda componente; in questa componente sarebbe anche rientrato l'acido perfluorobutanoico (PFBA) correlato a questi congeneri;

Tab. 1.8 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti effettuata sul dataset completo delle acque sotterranee/potabili. Sono messi in evidenza in grassetto i pesi fattoriali > |0.5|.

	Componente			
	1	2	3	4
PFBA	0.065	**-0.734**	-0.240	0.269
PFPeA	0.459	**-0.649**	-0.401	-0.012
PFHxA	**0.750**	-0.480	0.283	-0.061
PFHpA	**0.858**	-0.053	-0.411	-0.106
PFOA	**0.799**	0.035	-0.019	-0.131
PFNA	**0.801**	0.239	-0.367	0.272
PFDA	**0.588**	**0.573**	-0.187	0.374
PFUnDA	0.159	**0.878**	0.025	0.041
PFDoDA	0.065	**0.788**	-0.014	-0.040
PFBS	**0.542**	0.139	0.069	**-0.763**
PFHxS	0.356	-0.142	**0.877**	0.065
PFOS	**0.607**	-0.033	**0.668**	0.291
Varianza (%)	**27.0**	**22.9**	**20.6**	**12.5**
Varianza cumulata (%)	**27.0**	**49.9**	**70.5**	**83.0**

Tab. 1.9 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo delle acque sotterranee/potabili. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente			
	1	2	3	4
PFHxA			0.69	0.41
PFHpA	0.82			
PFOA	0.58		0.47	
PFNA	0.94			
PFDA	0.64	0.57		
PFUnDA		0.96		
PFDoDA		0.90		
PFBS				0.91
PFOS			0.94	
Varianza (%)	**27.3**	**24.1**	**18.2**	**13.9**
Varianza cumulata (%)	**27.3**	**51.5**	**69.7**	**83.6**

- la terza componente ruotata spiega il 18.2% della varianza e contiene i congeneri PFOS (acido perfluorooctansolfonico), PFHxA (acido perfluoroesanoico), e in misura minore PFOA (acido perfluorottanoico); in questa componente sarebbe anche rientrato con tutta probabilità l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS) correlato al PFOS;
- la quarta componente ruotata spiega circa il 13.9% della varianza ed è determinata soprattutto dal PFBS (acido perfluorobutansolfonico) e in misura molto minore dal PFHxA (acido perfluoroesanoico) a cavallo tra la terza e la quarta componente.

I grafici di Figura 1.34 e 1.35 mostrano la variabilità del campione nello spazio delle componenti. Si può notare che per quanto esista una sovrapposizione nei valori delle concentrazioni, i campioni di acqua potabile tendono ad avere concentrazioni inferiori rispetto alle acque sotterranee, soprattutto in relazione alla prima componente. Nel caso della terza componente il trend sembrerebbe, in alcuni casi, invertito essendoci diversi campioni di acqua potabile con concentrazioni più elevate rispetto alle acque sotterranee. Tuttavia, anche in questo caso il grosso delle analisi di acqua potabile mostra valori inferiori a quelli delle acque sotterranee.

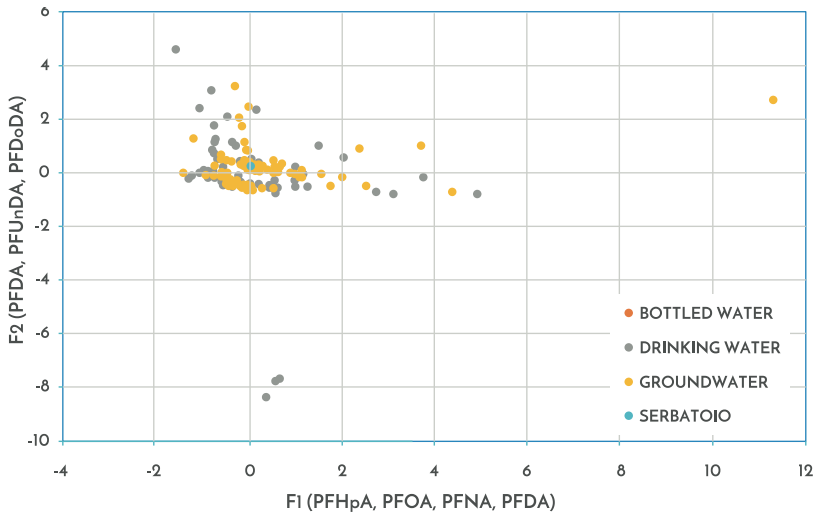


Fig. 1.34 – Rappresentazione dei punteggi fattoriali delle prime due componenti ruotate. Sono evidenziati in colore i campioni di acqua potabile (grigio) e acque sotterranee (giallo).

Per meglio raggruppare i valori delle concentrazioni rilevate e identificare dei profili di qualità specifici è stata effettuata anche un'Analisi dei Cluster gerarchica (HCA) a partire dalle componenti ruotate precedentemente descritte. L'analisi HCA ha portato ad identificare 8 profili di concentrazione rappresentati in Figura 1.36. Il grafico mostra la presenza di valori estremi (media maggiore o inferiore di più di 2 volte la deviazione standard) in alcuni cluster (3, 6, 7, 8) e delle caratteristiche medie nei rimanenti. In particolare, i cluster di concentrazione 3, 6 e 7 presentano dei valori molto elevati rispettivamente in relazione ai congeneri della quarta (PFBS, PFHxA), prima (PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA) e terza componente (PFOS, PFHxA mentre il cluster 8 presenta valori molto più bassi della media del campione rispetto alla seconda componente (PFDA, PFUnDA, PFDoDA).

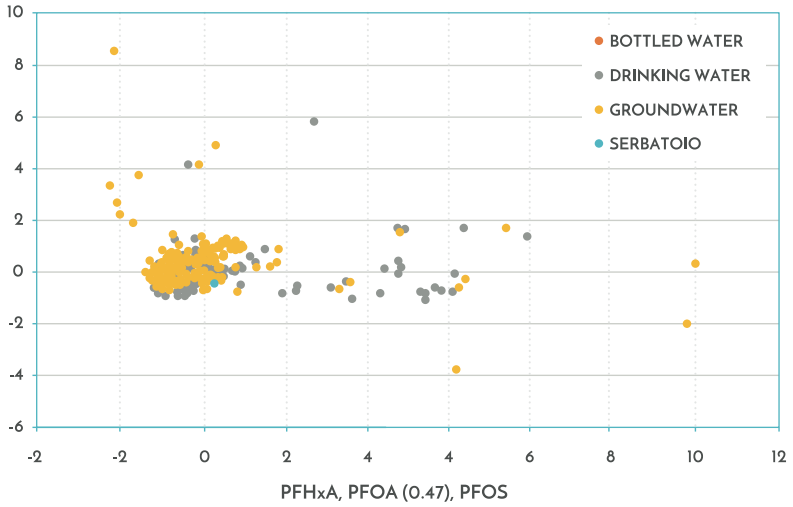
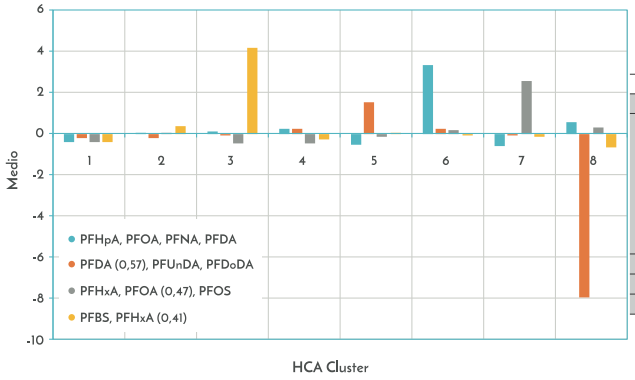


Fig. 1.35 - Rappresentazione dei punteggi fattoriali delle prime due componenti ruotate. Sono evidenziati in colore i campioni di acqua potabile (grigio) e acque sotterranee (giallo).



Ward Method

		Frequenza	Percentuale
Valido	1	86	58.5
	2	5	3.4
	3	18	12.2
	4	15	10.2
	5	10	6.8
	6	1	0.7
	7	4	2.7
	8	7	4.8
	Totale	146	99.3
Mancante		1	0.7
Totale		147	100.0

Fig. 1.36 - Medie delle componenti rappresentative di ciascun cluster di concentrazione individuato. La scala della media è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1. La tabella sulla destra riporta anche la dimensione percentuale di ciascuno dei cluster.

È quindi interessante andare a vedere nel dettaglio la composizione di questi profili di concentrazione. Il grafico a barre di Figura 1.37 mostra la composizione in termini di acqua potabile e sotterranea di ciascuno di questi profili. I grafico mostra come il profilo del cluster 1, quello caratterizzato dalle concentrazioni più basse della media del campione e più popolato di dati (contiene il 58% dei valori analizzati) sia costituito quasi interamente da acqua potabile. L'acqua potabile è anche dominante nel cluster 5 e 7 che però costituiscono frazioni molto minori del campione analizzato, rispettivamente il 6.8% e il 2.7%. Il cluster 4 è invece il profilo dominante per quel che riguarda le acque sotterranee, caratterizzato da concentrazioni medie per le prime due componenti e inferiori alla media per terza e la quarta componente.

La mappa riportata in Figura 1.38 mostra la distribuzione spaziale dei cluster individuati. Si può notare come il cluster 4 e il cluster 1 siano i profili qualitativi più diffusi nell'area investigata, rispettivamente per le acque potabili e sotterranee. Altrettanto interessante è verificare dove ricadono i cluster che contengono valori estremi (*outlier*, vedi Figura 1.39). Si può osservare come il cluster 6, caratterizzato da concentrazioni più elevate dei PFAS della prima componente, sia prevalente nella zona al confine tra la provincia di Milano e quella di Monza e della Brianza. Simile distribuzione, anche se più estesa, è quella del cluster 5 caratterizzato da valori mediamente più elevati dei congeneri PFDA, PFUnDA, PFDoDA. Il cluster 3 invece, caratterizzato da valori elevati di PFBS, sembra essere molto puntuale e presente solo in alcuni comuni nella zona dell'Adda (Cassano, Vaprio, Trezzo d'Adda e Paderno Dugnano), a Milano e nei comuni di Caravaggio, Rozzano e Rescaldina. Il cluster 7, caratterizzato da concentrazioni elevate di PFHxA, PFOS e PFOA, sembra invece localizzato soprattutto nella zona del Lodigiano nei comuni di Montanaso e Lodi e presenta qualche valore anche nei comuni di Sesto San Giovanni, Monza e Sedriano.

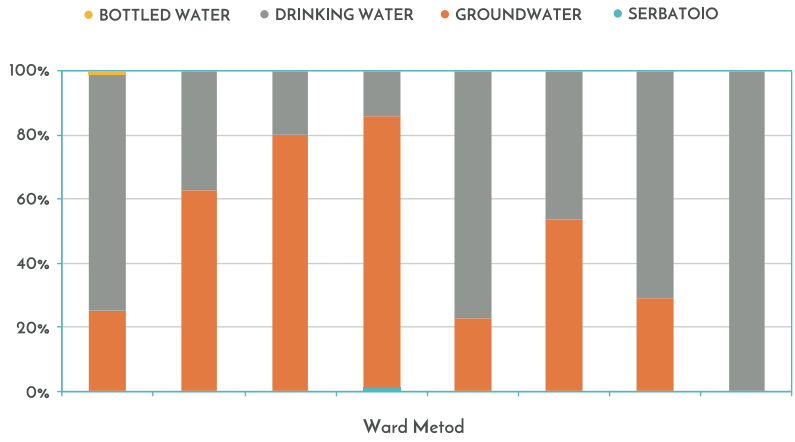


Fig. 1.37 - Composizione percentuale dei cluster di concentrazione riportata nella Fig. 1.36.

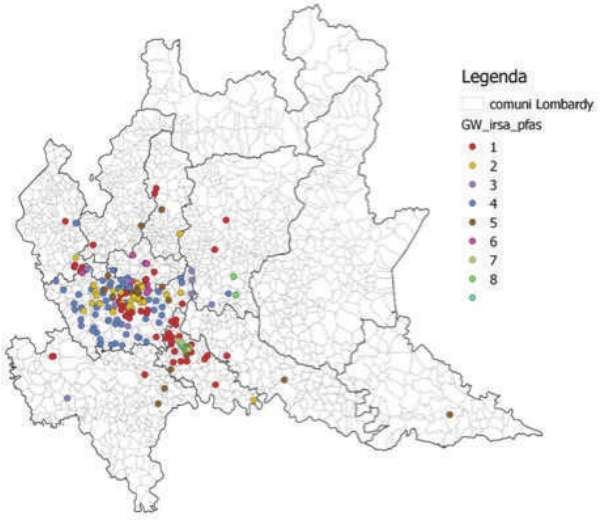


Fig. 1.38 - Mappa della distribuzione dei cluster relativi alla concentrazione di congeneri PFAS nelle acque potabili e sotterranee.

1.8.2 PFAS nelle acque fluviali

L'analisi ha riguardato 147 campioni di acqua fluviale. La Tabella 1.10 riporta le statistiche descrittive delle sostanze analizzate. In questo caso essendo la differenza legata ai valori mancanti di soli 3-4 casi, non sono stati eliminati dall'analisi successiva l'acido perfluorobutanoico (PFBA) e l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS).
L'analisi PCA/FA porta all'estrazione di altri 5 fattori (ottenuti dopo rotazione Varimax delle componenti principali estratte). Questi fattori sono in grado di spiegare l'88.4% della varianza contenuta nella matrice dei dati di partenza. La Tabella 1.11 mostra i pesi fattoriali delle componenti ruotate. Si può osservare come:

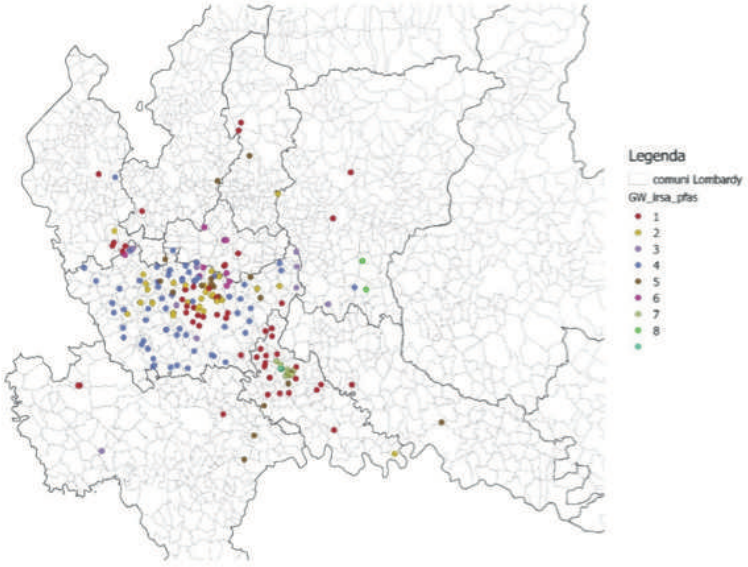


Fig. 1.39 - Mappa di dettaglio della distribuzione dei cluster minori (*outlier*) relativi alla concentrazione di congeneri PFAS nelle acque potabili e sotterranee.

Tab. 1.10 - Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice acque fluviali. Sono evidenziate le sostanze che fanno abbassare il numero delle analisi disponibili per l'analisi multivariata.

(ng L^{-1})	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFBA	143	<LOD	501	31	77
PFPeA	147	<LOD	253	21	38
PFHxA	147	<LOD	205	17	29
PFHpA	147	0.5	93	5.5	10
PFOA	147	0.5	303	21	34
PFNA	147	0.5	174	4.1	16
PFDA	147	0.5	99	3.8	12
PFUnDA	147	0.5	58	1.2	6.2
PFDoDA	147	1.0	6	0.50	3.5
PFBS	146	1.0	860	20	75
PFHxS	144	<LOD	15	1.2	2.8
PFOS	147	2.5	150	14	24
Numero di casi validi	142				

*Deviazione standard

- la prima componente ruotata sia costituita dai congeneri PFHpA (acido perfluoroeptanoico), PFOA (acido perfluorottanoico), PFNA (acido perfluorononanoico), e PFDA (acido perfluorodecanoico) e PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico) spieghi il 35.9% della varianza contenuta nel dataset di partenza;
- la seconda componente ruotata spiega molto meno della prima (il 17.6% della varianza) e sintetizza l'informazione sui composti PFPeA (acido perfluoropentanoico) e PFHxA (acido perfluoroesanoico) e PFBA (acido perfluorobutanoico) che si trova a cavallo tra la seconda e la terza componente;
- la terza componente ruotata spiega il 14.1% della varianza e include i congeneri PFDoDA (acido perfluorododecanoico) e inversamente correlato il PFBA (acido perfluorobutanoico);
- la quarta componente ruotata spiega circa il 11.9% della varianza ed è determinata da PFHxS (acido perfluoroesansolfonico) e PFOS (acido perfluorottansolfonico);
- la quinta componente contiene il PFBS (acido perfluorobutansolfonico) e spiega il 9% circa della varianza.

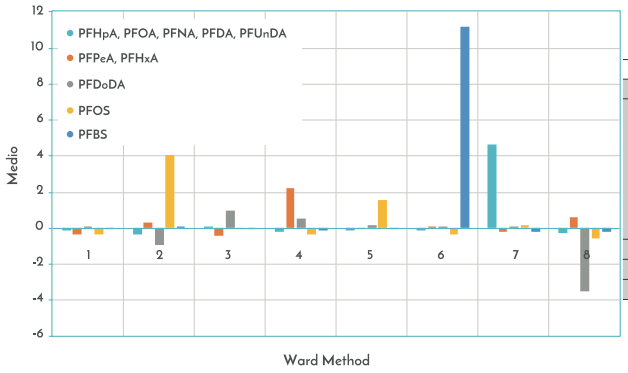
Tab. 1.11 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo delle acque fluviali. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente				
	1	2	3	4	5
PFBA		0.460	-0.766		
PFPeA		0.966			
PFHxA		0.947			
PFHpA	0.848				
PFOA	0.938				
PFNA	0.956				
PFDA	0.934				
PFUnDA	0.927				
PFDoDA			0.942		
PFBS					0.965
PFHxS				0.804	
PFOS				0.833	
	35.9	**17.6**	**14.1**	**11.9**	**8.9**
Varianza cumulata (%)	**35.9**	**53.5**	**67.6**	**79.5**	**88.4**

Rispetto al caso delle acque potabili e sotterranee la prima componente presenta le stesse associazioni tra congeneri della prima componente sotterranea, ma contiene anche l'acido perfluoroundecanoico e spiega una fetta di varianza maggiore. La seconda componente fluviale non corrisponde a nessuna componente vista per le acque sotterranee, così come la terza e la quarta, mentre la quinta componente sembra corrispondere alla quarta componente delle acque sotterranee.

Anche nel caso delle acque fluviali è stata utilizzata l'Analisi dei Cluster gerarchica (HCA) a partire dalle componenti ruotate precedentemente descritte. L'analisi HCA ha portato ad identificare 8 profili di concentrazione rappresentati in Figura 1.40. Come in precedenza fra gli 8 cluster delle acque fluviali sono presenti dei cluster di valori estremi (*outlier*): il 2, 6, 7 che presentano rispettivamente valori molto elevati di PFOS, PFBS, e dei congeneri della prima componente (PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA e PFUnDA). Il cluster 8, come avveniva anche per le acque sotterranee, è costituito da valori molto bassi rispetto alla media. La Figura 1.41 mostra la distribuzione territoriale di questi cluster.

Nel caso delle acque fluviali il cluster 1, a maggiore diffusione (il 58.5%), è quello caratterizzato dalle concentrazioni più basse e inferiori alla media del campione, gli altri cluster rimangono molto più confinati a situazioni localizzate.



Ward Method

		Frequenza	Percentuale
Valido	1	86	58.5
	2	5	3.4
	3	18	12.2
	4	15	10.2
	5	10	6.8
	6	1	0.7
	7	4	2.7
	8	7	4.8
	Totale	146	99.3
Mancante		1	0.7
Totale		147	100.0

Fig. 1.40 - Medie delle componenti rappresentative di ciascun cluster di concentrazione individuato. La scala della media è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1. La tabella sulla destra riporta anche la numerosità di ciascuno dei cluster.

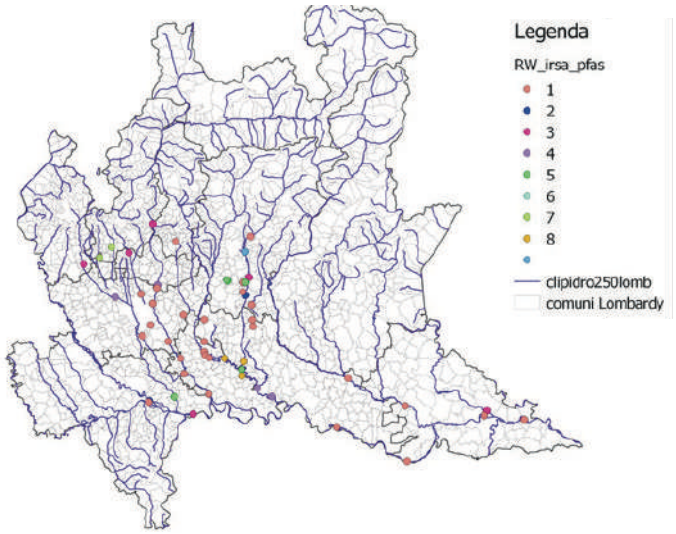


Fig. 1.41 - Mappa dei cluster relativi alle acque fluviali.

1.8.3 PFAS nelle acque lacustri

L'analisi ha riguardato 11 campioni di acqua lacustre. La Tabella 1.12 riporta le statistiche descrittive delle sostanze analizzate.

L'analisi PCA/FA porta all'estrazione di 4 fattori (ottenuti dopo rotazione Varimax delle componenti principali estratte). I 4 fattori sono in grado di spiegare l'89.3% della varianza contenuta nella matrice dati di partenza, come indicato nella Tabella 1.13 che riporta i pesi fattoriali delle componenti ruotate. Si può osservare come:

- la prima componente ruotata sia costituita dai congeneri PFOA (acido perfluorottanoico), PFDA (acido perfluorodecanoico), PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico), PFDoDA (acido perfluorododecanoico) e PFOS (acido perfluorooctansolfonico) e spieghi il 37.2% della varianza contenuta nel dataset di partenza;
- la seconda componente ruotata spiega poco meno della prima (il 23.4% della varianza) e sintetizza i

composti PFBA (acido perfluorbutanoico), PFHxA (acido perfluoroesanoico), PFOA (acido perfluorottanoico) a cavallo tra la prima e la seconda componente, e PFNA (acido perfluorononanoico);

- la terza componente ruotata spiega il 15.5% della varianza e contiene i congeneri PFPeA (perfluoropentanoico) e PFHxS (acido perfluoroesansolfonico);
- la quarta componente ruotata spiega circa il 13.2% della varianza ed è determinata soprattutto dal PFHpA (acido perfluoeptanoico) e risulta inversamente correlata al PFBS (perfluorobutansolfonico) e al PFHxA (acido perfluoroesanoico).

Tab. 1.12 - Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice acque lacustri.

(ng L^{-1})	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFBA	11	<LOD	9457	0.86	2851
PFPeA	11	<LOD	7300	0.76	2193
PFHxA	11	<LOD	1277	0.27	0.49
PFHpA	11	<LOD	1200	0.40	0.39
PFOA	11	<LOD	2683	1132	1019
PFNA	11	<LOD	0.69	0.16	0.24
PFDA	11	<LOD	2700	0.82	0.93
PFUnDA	11	<LOD	8300	2000	2769
PFDoDA	11	<LOD	8500	2960	3437
PFBS	11	<LOD	6066	1527	1902
PFHxS	11	<LOD	1900	0.33	0.67
PFOS	11	<LOD	6800	2464	2288
Numero di casi validi	**11**				

*Deviazione standard

I profili di qualità (correlazioni tra congeneri) presenti nelle acque lacustri sembrano discostarsi un po' dalle acque sotterranee e appaiono più simili a quelli fluviali. La Figura 1.42 mostra come le caratteristiche delle acque lacustri campionate siano molto diverse tra loro, senza entrare nel dettaglio specifico dei punti di monitoraggio, perché esula dal contesto generale di questa analisi.

1.8.4 PFAS nella matrice biologica lacustre

La matrice biologica lacustre è stata analizzata la componente zooplanctonica e la fauna ittica. L'analisi ha riguardato 51 campioni di zooplancton e circa 90 campioni di fauna ittica, entrambi campionate nei principali laghi lombardi.

Tab. 1.13 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo delle acque lacustri. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente			
	1	2	3	4
PFBA		0.928		
PFPeA			0.955	
PFHxA		0.701		-0.563
PFHpA	0.495			0.754
PFOA	0.658	0.665		
PFNA		0.829		
PFDA	0.965			
PFUnDA	0.933			
PFDoDA	0.906			
PFBS	-0.404	-0.486		-0.673
PFHxS	0.419		0.856	
PFOS	0.849			
Varianza (%)	**37.2**	**23.4**	**15.5**	**13.2**
Varianza cumulata (%)	**37.2**	**60.6**	**76.1**	**89.3**

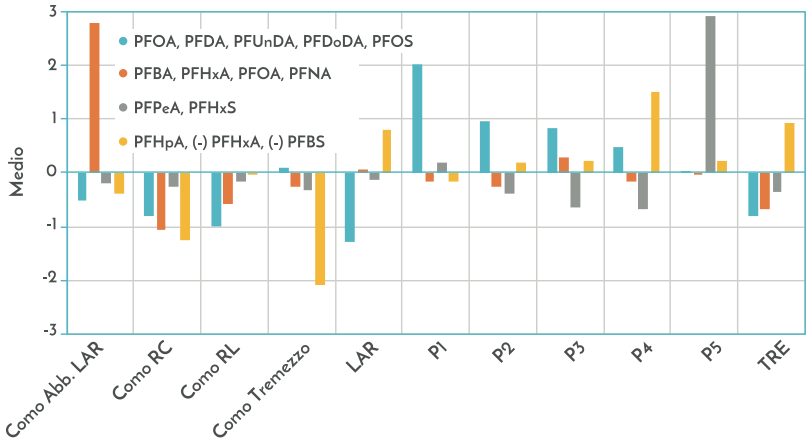


Fig. 1.42 - Medie delle componenti rappresentative delle concentrazioni dei PFAS nelle diverse stazioni di monitoraggio delle acque lacustri. La scala della media è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1.

La Tabella 1.14 riporta le statistiche descrittive delle sostanze analizzate nello zooplancton e la Tabella 1.15 nell'ittiofauna. Per quanto riguarda lo zooplancton i dati presentati sono già stati oggetto di una recente pubblicazione (Pascariello *et al.*, 2019), ma le analisi statistiche qui riportate, pur riferendosi al medesimo dataset, sono differenti rispetto a quelle dello studio, nel quale l'analisi PCA viene utilizzata senza rotazione e vengono considerate soltanto le prime due componenti rappresentative del 54% della varianza.
L'analisi PCA/FA, inclusiva dei precursori delle sostanze perfluoroalchiliche che limitano il campione a 35 casi, porta in questa elaborazione all'estrazione di 5 fattori (ottenuti dopo rotazione Varimax delle componenti principali estratte). I 5 fattori sono in grado di spiegare l'87.6% della varianza contenuta nella matrice dati di partenza.

Tab. 1.14 -: Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice zooplancton. Sono evidenziate le sostanze (in questo caso tutti precursori di sostanze perfluoroalchiliche) che fanno abbassare il numero delle analisi disponibili per l'analisi multivariata.

(ng g^{-1})	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFHxS	51	<LOD	1945	0.12	0.33
PFHpA	51	<LOD	0.90	0.03	0.13
PFOA	51	<LOD	9429	0.63	1599
PFNA	51	<LOD	0.90	0.24	0.23
PFOS	51	<LOD	18928	3136	3332
PFDA	51	<LOD	1800	0.48	0.43
PFUnDA	51	<LOD	1800	0.30	0.33
PFDoDA	51	<LOD	1986	0.27	0.33
PFTrDA	35	<LOD	0.97	0.22	0.24
FOSA	35	<LOD	1052	0.13	0.24
PFTeDA	35	<LOD	1011	0.13	0.21
Numero di casi validi	35				

*Deviazione standard

Tab. 1.15 - Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice ittiofauna. Sono evidenziate le sostanze che fanno abbassare il numero delle analisi disponibili per l'analisi multivariata.

(ng g^{-1}) ww	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFHxA	60	<LOD	3376	0.26	0.68
PFHpA	62	<LOD	0.30	0.02	0.06
PFOA	66	<LOD	1191	0.05	0.16
PFNA	86	<LOD	1591	0.28	0.35
PFDA	89	<LOD	6959	1205	1441
PFUnDA	88	<LOD	3751	0.63	0.74
PFDoDA	88	<LOD	2697	0.58	0.61
PFTrDA	87	<LOD	7088	0.91	1209
PFTeDA	86	<LOD	3074	0.42	0.52
PFHxS	61	<LOD	1133	0.06	0.19
PFOS	90	0.42	80816	14059	16773
Numero di casi validi	**46**				

*Deviazione standard

La Tabella 1.16 mostra i pesi fattoriali delle componenti ruotate. Dalla tabella è possibile notare come i precursori FOSA e PFTeDA siano rispettivamente associati al PFOA e ai congeneri PFDoDA e PFUnDA. Il precursore PFTrDA, pur essendo soprattutto legato alla terza componente a cui è associato il PFOA, risulta correlato anche alle prime due componenti.

Tab. 1.16 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo dello zooplancton. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente				
	1	2	3	4	5
PFHxS					0.992
PFHpA				0.964	
PFOA	0.418		0.693		
PFNA	0.909				
PFOS	0.820				
PFDA	0.956				
PFUnDA	0.476	0.731			
PFDoDA		0.931			
PFTrDA	0.446	0.551	0.591		
FOSA			0.853		
PFTeDA		0.909			
Varianza (%)	**28.5**	**23.9**	**15.4**	**10.6**	**9.3**
Varianza cumulata (%)	**28.5**	**52.4**	**67.8**	**78.4**	**87.6**

Per meglio ottimizzare l'uso del dataset, e avendo riscontrato come i precursori non siano portatori di un'informazione univoca ed essenziale ma risultano correlati ad altre sostanze di cui si dispone di un maggior numero di misure, l'analisi è stata ripetuta escludendo i tre precursori (Tab. 1.17).

Tab. 1.17 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo dello zooplancton. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente				
	1	2	3	4	5
PFHxS				0.988	
PFHpA			0.932		
PFOA					0.990
PFNA	0.894				
PFOS	0.705	0.476			
PFDA	0.859				
PFUnDA	0.476	0.604	0.573		
PFDoDA		0.911			
Varianza (%)	**29.9**	**19.7**	**17.7**	**12.8**	**12.6**
Varianza cumulata (%)	**29.9**	**49.7**	**67.4**	**80.2**	**92.7**

In questa nuova analisi i fattori estratti sono ancora 5 e sono in grado di spiegare il 92.7% della varianza del dataset di partenza. Grazie al maggior contentenuto informativo della soluzione ruotata si può osservare come:

- la prima componente sia costituita dai congeneri PFNA (acido perfluorononanoico), PFOS (acido perfluorooctansolfonico), PFDA (acido perfluorodecanoico), e spieghi il 29.9% della varianza contenuta nel dataset di partenza;
- la seconda componente ruotata spiega il 19.7% della varianza e correla con PFUnDa (acido perfluoroundecanoico), PFDoDA (acido perfluorododecanoico) e almeno in parte con il PFOS (acido perfluorooctansolfonico);
- la terza componente ruotata spiega il 17.7% della varianza ed è correlata direttamente con il congenere PFHpA (acido perfluoroeptanoico) e PFUnDA (perfluoroundecanoico)
- la quarta componente ruotata spiega il 12.8% della varianza ed è correlata solo con PFHxS (acido perfluoroesansolfonico);
- la quinta componente ruotata spiega più meno come la quarta, il 12.6% della varianza, ed è correlata solo con PFOA (acido perfluorottanoico).

Il grafico di Figura 1.43 mostra la media delle 5 componenti trovate nello zooplancton nei diversi laghi campionati. Si può notare chiaramente come le concentrazioni dei congeneri siano differenti. Il Lago di Iseo mostra di avere le concentrazioni più elevate di PFOA, concentrazioni medie di PFHpA e PFUnDa e concentrazioni ben al di sotto della media degli altri laghi per gli altri congeneri. Il Lago Maggiore si distingue per concentrazioni più elevate della media per i congeneri delle prime due componenti, mentre il ramo occidentale del Lago di Como presenta concentrazioni di poco superiori alla media per i congeneri della prima e della quarta componente. È infine interessante valutare la stagionalità di queste osservazioni (Fig. 1.44). Pur essendo presente una certa variabilità tra lago e lago, il grafico suggerisce per alcuni congeneri una maggiore concentrazione in particolari stagioni. Ad esempio per il PFOA, le cui concentrazioni sono più elevate nei mesi autunnali nel caso del ramo occidentale del Lago di Como e nel Lago di Iseo. La stagione invernale risulta essere quella maggiormente contaminata nel caso del ramo orientale del Lago di Como, qui indicato per brevità Lago di Lecco[20], e nel Lago Maggiore.

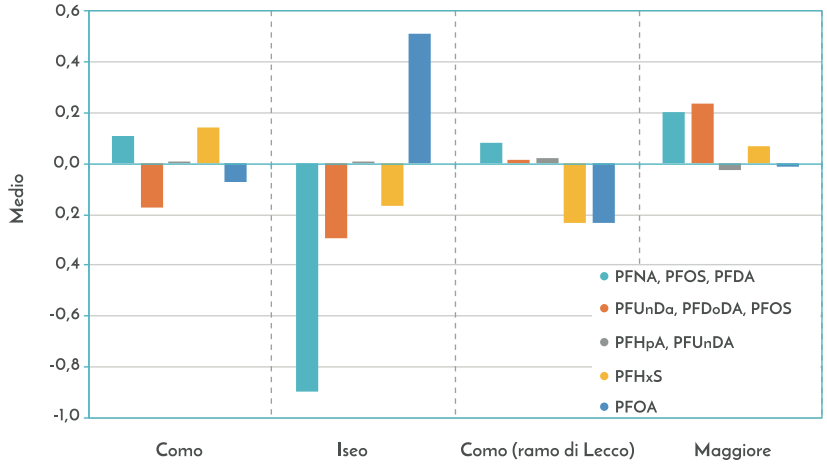


Fig. 1.43 - Caratteristiche medie delle componenti dei PFAS presenti nel biota (zooplancton) nei laghi oggetto dell'indagine. La scala è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1.

[20] Si ricorda che, in tutti i casi, quando si riporta Lago di Como ci si riferisce a tutto il corpo lacustre. Nei casi in cui ci si riferisse solo al ramo occidentale sarà specificamente indicato.

Anche nel caso del dataset relativo all'ittiofauna, è già disponibile una pubblicazione (Mazzoni *et al.*, 2019). Tuttavia, le analisi qui riportate sono anche in questo caso differenti rispetto a quanto pubblicato. Infatti, lo studio citato più che sulla distribuzione relativa dei congeneri nell'ittiofauna dei diversi laghi, si è concentrato soprattutto sul confronto dei livelli della contaminazione totale e sul rischio legato al consumo dei pesci.

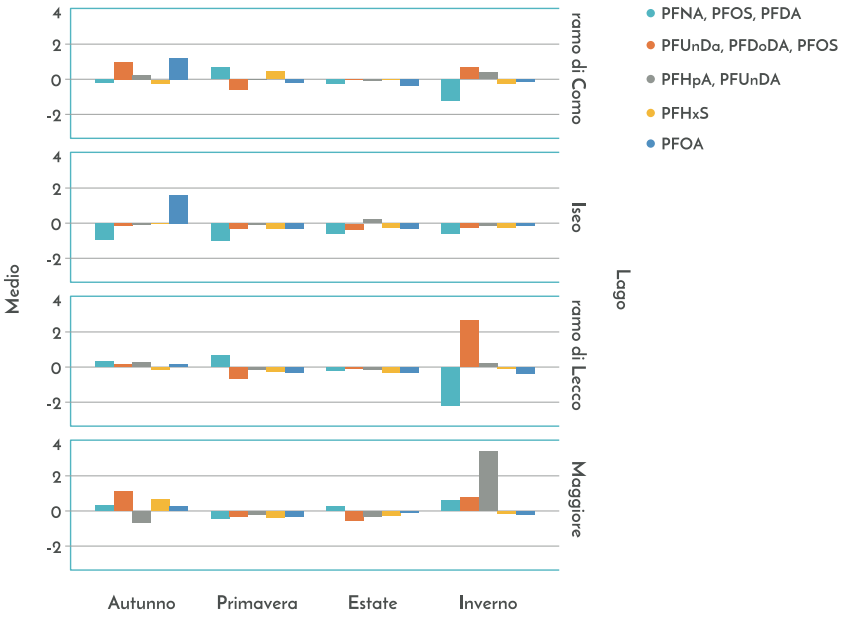


Fig. 1.44 - Caratteristiche di stagionalità delle medie delle componenti dei PFAS presenti nel biota (zooplancton) nei laghi oggetto dell'indagine. La scala è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1.

Nel presente studio sono state, invece, considerate tutte le sostanze analizzate. L'analisi PCA/FA effettuata porta all'estrazione di 4 componenti ruotate che sono in grado di spiegare il 90.5% della varianza del dataset di partenza (Tab. 1.18). Si può osservare come:

- la prima componente ruotata spiega il 48.5% della varianza ed è correlata ai congeneri PFNA (acido perfluorononanoico), PFDA (acido perfluorodecanoico), PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico), PFDoDA (acido perfluoro-n-undecanoico), PFOS (acido perfluoroctansulfonico), e i precursori PFTrDA, PFTeDA, PFHxS;
- la seconda componente ruotata spiega il 18.5% della varianza e correla con PFHxA (acido perfluoroesanoico), e PFHpA (acido perfluoroeptanoico);
- la terza componente ruotata spiega il 14.3% della varianza ed è correlata direttamente con il congenere PFOS (acido perfluorooctansulfonico) e parzialmente anche con i congeneri PFDA (acido perfluorodecanoico), PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico) e PFDoDa (acido perfluoro-n-undecanoico);
- la quarta componente ruotata spiega più meno come la quarta, il 9.2% della varianza, ed è correlata solo con PFOA (acido perfluorottanoico).

Il grafico di Figura 1.45 mostra la media delle 4 componenti rinvenute nell'ittiofauna dei laghi e si può notare chiaramente come le concentrazioni dei congeneri siano differenti nei diversi laghi. Il Lago di Iseo, anche nel caso dell'ittiofauna, presenta le concentrazioni

più elevate di PFOA, concentrazioni medie di PFHpA e PFUnDa e concentrazioni ben al di sotto della media degli altri laghi per gli altri congeneri. Il dato del Lago Maggiore e del ramo occidentale del Lago di Como conferma anche per l'ittiofauna il pattern osservato nel caso dello zooplancton. Il Lago di Lecco sembra invece più contaminato di quanto non apparisse in base alle analisi dello zooplancton.

È infine interessante anche in questo caso valutare la stagionalità di queste osservazioni (Fig. 1.46). Nel caso dell'ittiofauna l'indicazione che la stagione autunnale e invernale fossero le più contaminate sembra attenuarsi perché in alcuni laghi, come per esempio il Lago di Iseo, il Lago di Lecco e il Lago Maggiore, un picco appare associato soprattutto alla stagione estiva. Nel caso del Lago di Garda il picco delle concentrazioni sembra invece associato alla stagione autunnale.

Tab. 1.18 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo dello zooplancton. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

	Componente			
	1	2	3	4
PFHxA		0.997		
PFHpA		0.996		
PFOA				0.992
PFNA	0.841			
PFDA	0.811		0.452	
PFUnDA	0.860		0.412	
PFDoDA	0.821		0.404	
PFTrDA	0.945			
PFTeDA	0.916			
PFHxS	0.868			
PFOS			0.897	
Varianza (%)	**48.5**	**18.5**	**14.3**	**9.2**
Varianza cumulata (%)	**48.5**	**67.0**	**81.3**	**90.5**

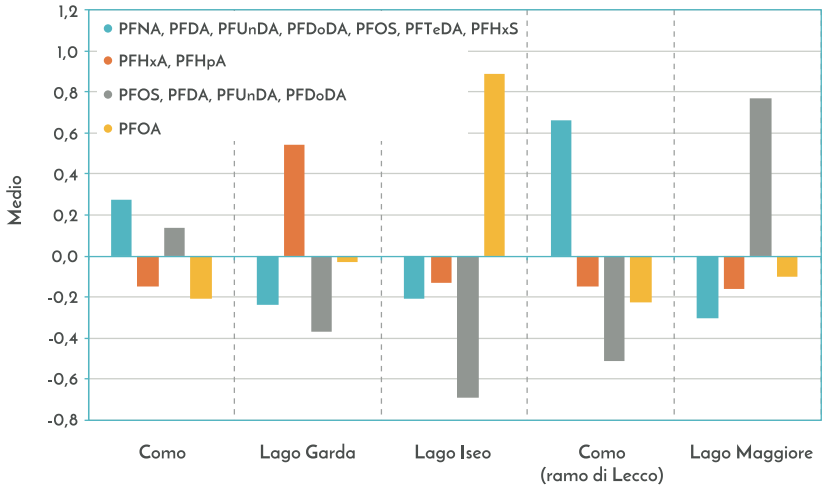


Fig. 1.45 - Caratteristiche medie delle componenti dei PFAS presenti nel biota (ittiofauna) nei laghi oggetto dell'indagine. La scala è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1.

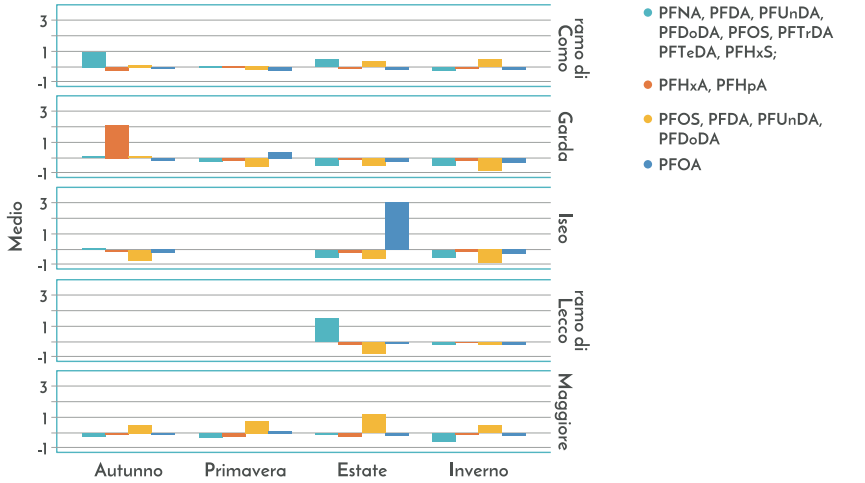


Fig. 1.46 - Caratteristiche di stagionalità delle medie delle componenti dei PFAS presenti nel biota (ittiofauna) nei laghi oggetto dell'indagine. La scala è quella delle variabili standardizzate con media 0 e deviazione standard 1.

1.8.5 PFAS nelle acque reflue

L'analisi ha riguardato 17 campioni di acque reflue. La Tabella 1.19 riporta le statistiche descrittive delle sostanze analizzate. PFBA e PFHxS essendo stati rilevati sempre al di sotto del limite di rilevazione analitica sono stati esclusi dalle analisi successive.

L'analisi PCA/FA porta all'estrazione di 3 fattori (ottenuti dopo rotazione Varimax delle componenti principali estratte). I 3 fattori sono in grado di spiegare l'87.7% della varianza contenuta nella matrice dati di partenza. La Tabella 1.20 mostra i pesi fattoriali delle componenti ruotate. Si può osservare come:

- la prima componente ruotata sia costituita dai congeneri PFHxA (acido perfluoroesanoico), PFOA (acido perfluorottanoico), PFNA (acido perfluorononanoico), PFDA (acido perfluorodecanoico), PFUnDA (acido perfluoro-n-undecanoico), e spieghi il 48.7% della varianza contenuta nel dataset di partenza;
- la seconda componente ruotata spiega poco meno della prima (il 26.5% della varianza) e sintetizza i composti PFPeA (acido perfluoropentanoico), PFHpA (acido perfluoeptanoico), PFOS (acido perfluorooctansolfonico) ed è inversamente correlata con PFDoDA (acido perfluorododecanoico);
- la terza componente ruotata spiega il 12.5% della varianza ed è correlata direttamente con il congenere PFDoDA (acido perfluorododecanoico) ed inversamente PFBS (perfluorobutansolfonico).

I grafici di Figura 1.47 e 1.48 mostrano le caratteristiche dimensionali (in termini di abitanti equivalenti, AE) degli impianti di depurazione in cui il refluo è stato campionato. Gli impianti sono stati suddivisi in 3 classi dimensionali (fino a 50000 AE, tra 50000-250000 AE e maggiori di 250000 AE). Si nota come:

- la maggiore dispersione e le maggiori concentrazioni interessino i congeneri della prima componente e gli impianti di dimensioni tra i 50000 e i 250000 AE (Fig. 1.47);
- nel caso della terza componente si nota che gli impianti caratterizzati dalle maggiori concentrazioni di PFDoDA e dalle minori concentrazioni di PFBS sono quelli più grandi (AE > 250000, cfr. Fig. 1.48).

Tab. 1.19 - Statistiche descrittive dei PFAS analizzati nella matrice acque reflue.

(ng L^{-1})	N	Minimo	Massimo	Media	DS*
PFBA	17	<LOD	0.0	0.0	0.0
PFPeA	17	<LOD	30	5.6	9.0
PFHxA	17	<LOD	364	42	86
PFHpA	17	<LOD	81	28	29
PFOA	17	<LOD	2322	266	564
PFNA	17	<LOD	456	72	117
PFDA	17	<LOD	1414	108	338
PFUnDA	17	<LOD	1128	72	272
PFDoDA	17	<LOD	4.3	1.1	1.5
PFBS	17	<LOD	3.3	0.32	0.93
PFHxS	17	<LOD	0	0	0
PFOS	17	<LOD	3.9	0.59	1.3
Numero di casi validi	17				

*Deviazione standard

Tab. 1.20 - Matrice dei pesi fattoriali relativa all'estrazione delle componenti ruotate attraverso il criterio Varimax effettuata sul dataset completo delle acque reflue. Sono evidenziati i soli pesi fattoriali > |0.4|.

(ng L^{-1})	Componente		
	1	2	3
PFPeA		0.800	
PFHxA	0.987		
PFHpA		0.879	
PFOA	0.985		
PFNA	0.916		
PFDA	0.993		
PFUnDA	0.982		
PFDoDA		-0.660	0.602
PFBS			-0.924
PFOS		0.768	
Varianza (%)	**48.7**	**26.5**	**12.5**
Varianza cumulata (%)	**48.7**	**75.2**	**87.7**

1.9 IL CASO DI STUDIO DEI FARMACI IN LOMBARDIA: ANALISI DI DETTAGLIO DEL DATASET MARIO NEGRI

Nel caso del dataset dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri, pur essendo disponibili dati su diverse matrici (reflui in ingresso ed uscita ad impianti d depurazione, fiumi e acque sotterranee) si è preferito dedicare una analisi approfondita sulle concentrazioni nei reflui in ingresso agli impianti di depurazione di Milano Nosedo, Milano San Rocco e Peschiera Borromeo. La scelta, in questa sede, di limitare l'analisi ai reflui in ingresso ha risposto al principio di valutare la potenziale diffusione ambientale dei farmaci fortemente associati al grado di antropizzazione del territorio, attraverso lo studio delle loro concentrazioni nelle reti dei collettori dei reflui urbani dove questi presentano le concentrazioni più elevate.

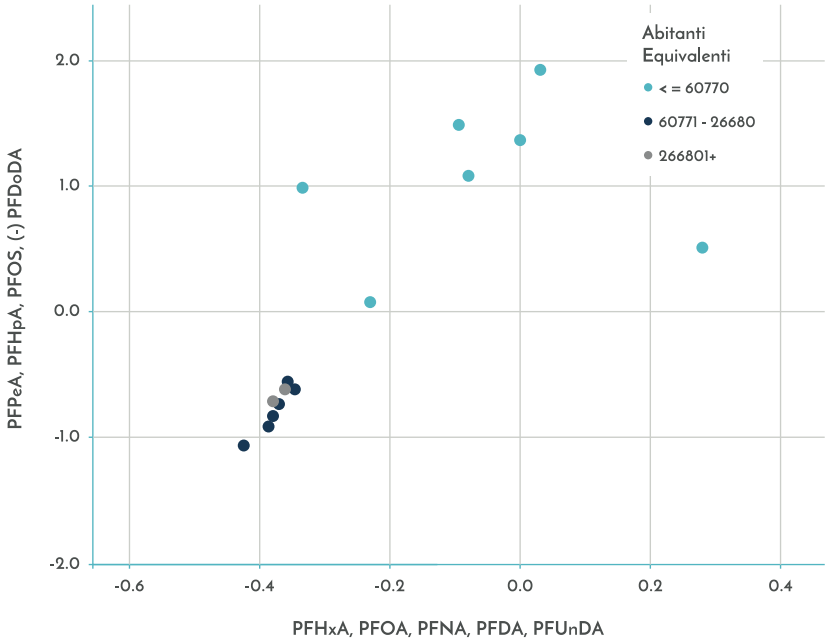


Fig. 1.47 - Caratteristiche dei reflui campionati in termini di prima e seconda componente dei PFAS e in funzione della classe dimensionale degli impianti.

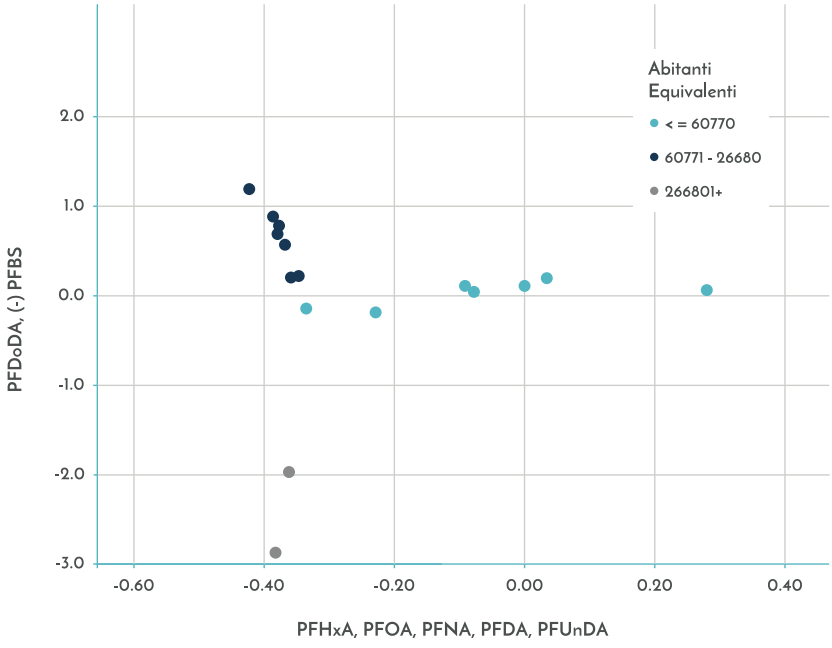


Fig. 1.48 - Caratteristiche dei reflui campionati in termini di prima e terza componente dei PFAS e in funzione della classe dimensionale degli impianti.

Nel complesso in questa elaborazione sono stati considerati i 36 farmaci, elencati nel seguito semplicemente in ordine alfabetico, esulando in questo contesto ogni approfondimento sulla loro natura e funzione terapeutica, per le quali si rimanda alla letteratura specialistica (ad es: Castiglioni *et al*., 2018):

amoxicillina, atenololo, atrovastatina, benzafibrato, carbamezapina, ciclofosfamide, ciprofloxacina, claritromicina, clorofibric acid, deidro-eritromicina, demetildiazepam, diazepam, diclofenac, enalapril, eritromicina, estradiolo, estrone, etinilestradiologemfibrozil, furosemide, ibuprofen, idroclorotiazide, ketoprofene, lincomicina, metotressato, naxoprene, ofloxacina, omeprazolo, ossitetraciclina, paracetamolo, ranitidina, salbutamolo, sildenafil, spiramicina, sulfametoxazole, tamoxifen, vancomicina,

L'elaborazione dei dati è stata svolta, come nei precedenti casi adottando il metodo di analisi dei cluster gerarchico, che ha portato alla individuazione di 9 cluster.

Come è possibile notare in Figura 1.49, il cluster 9 è include le concentrazioni appena sopra la soglia di rilevabilità. I successivi cluster identificano concentrazioni sempre superiori fino ad arrivare alle concentrazioni molto alte presenti nel cluster 5.

Alcuni di questi cluster (in particolare il cluster 1, 2 e 5) sono costituiti da pochi valori e come tali rappresentano delle situazioni poco frequenti. A questi cluster corrispondono anche concentrazioni più elevate.

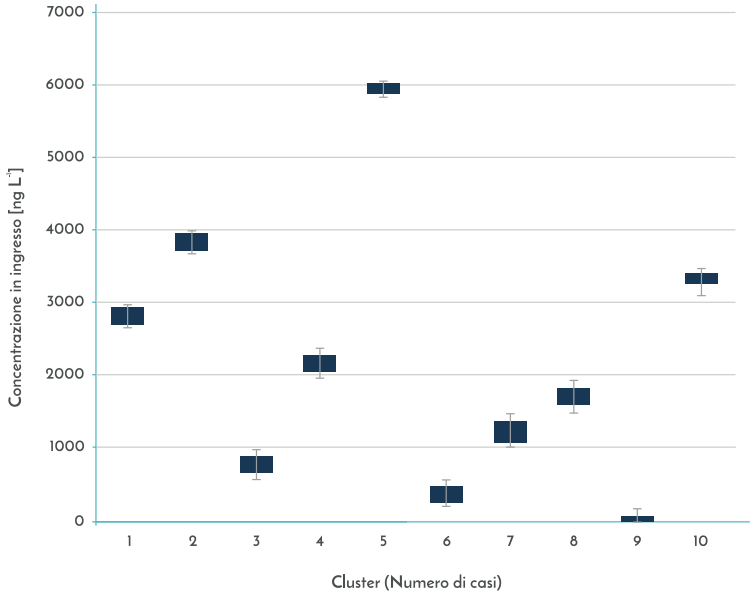


Fig. 1.49 - Caratteristiche medie dei cluster individuati per messo dell'analisi HCA effettuate sulle concentrazioni in ingresso ai 3 impianti di depurazione di Milano.

La Figura 1.50 mostra la composizione dei cluster in termini di farmaci rilevati più frequentemente. Se, come già ricordato, il cluster 9 è costituito da molte sostanze che si rilevano in ingresso agli impianti a concentrazioni appena sopra la soglia di rilevabilità, alcuni cluster meritano particolare attenzione. I cluster 4 e 8 per esempio sono costituiti prevalentemente da ibuprofene e paracetamolo e atenololo e sono caratterizzati da concentrazioni simili.

È interessante osservare (Fig. 1.51) come i cluster 4 e 7 siano anche differenziabili rispetto alla loro frequenza settimanale, con quello più frequente nel fine settimana. Il cluster 4 oltre ad essere quello che corrisponde alle concentrazioni più elevate nel gruppo dei cluster più frequenti, include un maggior numero di misure rilevate nel periodo autunnale-invernale (Fig. 1.52).

Il cluster 6 é il cluster della carbamazepina, usata spesso come tracciante dei reflui civili, del diclofenac, della furosemide e della deidro-eritromicina, e presenta delle concentrazioni appena più elevate di quelle del cluster 9. Si può quindi ipotizzare che esistano nei reflui delle associazioni ricorrenti tra farmaci e altre sostanze biologicamente attive e che probabilmente esista una variabilità infrasettimanale e forse anche stagionale nelle concentrazioni di alcune sostanze.

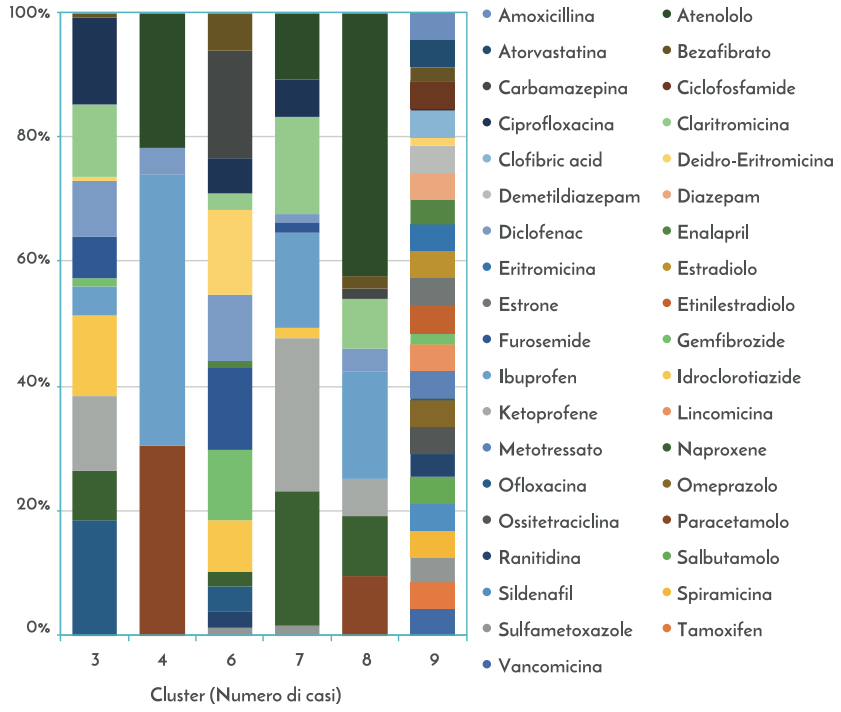


Fig. 1.50 – Rappresentazione della composizione dei cluster in termini di MIE rilevati.

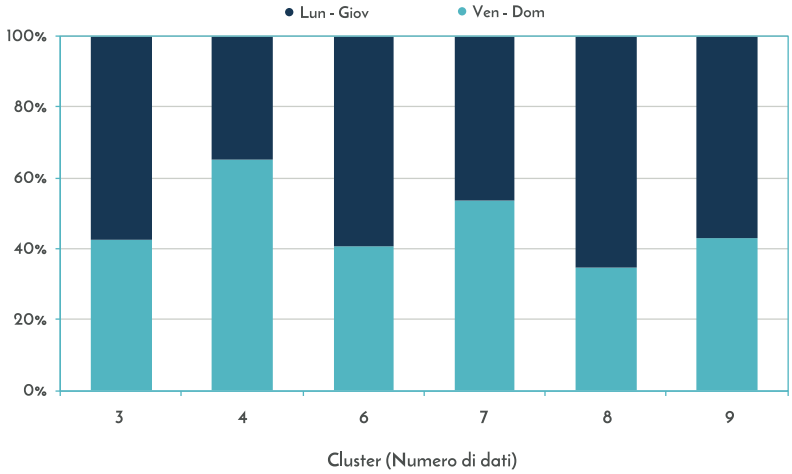


Fig. 1.51 – Andamento della ripartizione della composizione dei cluster nei giorni feriali e nei fine settimana.

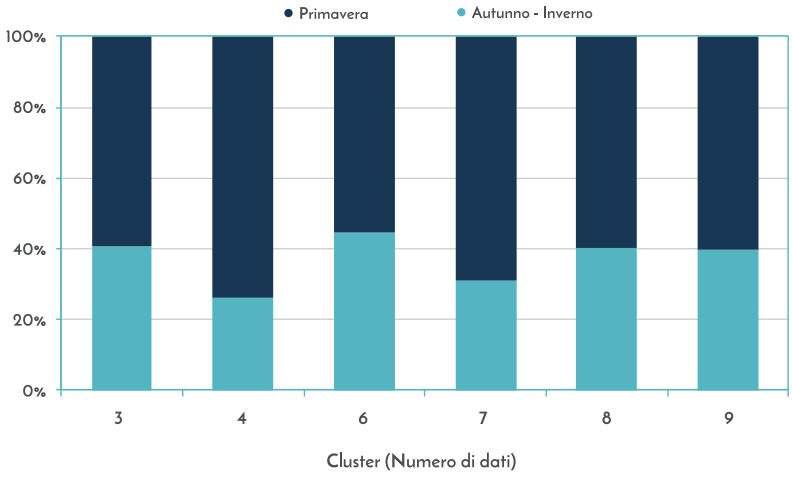


Fig. 1.52 - Andamento della ripartizione della composizione dei cluster principali in primavera e in autunno-inverno.

2.

Contaminazione e rimozione di microinquinanti emergenti nelle acque reflue e nelle acque destinate al consumo umano

[1]Antonelli M., [2]Benzoni S., [3]Bergna G., [4]Bernardi M., [5]Bertanza G., [1]Cantoni B., [1]Delli Compagni R., [1]Gugliandolo M.C., [1]Malpei F., [6]Mezzanotte V., [7]Pannuzzo B., [2]Porro E.

[1] Politecnico di Milano, DICA. Piazza Leonardo da Vinci, 32, 20133 Milano;
[2] ARPA Lombardia, Settore Attività Produttive e Controlli. Via Rosellini, 17, 20124Milano;
[3] Lariana Depur S.p.A., Via Laghetto, 1. 22073 Fino Mornasco (CO);
[4] Gruppo CAP, Via del Mulino, 20090 Assago (MI);
[5] Università degli Studi di Brescia, DICATAM. Via Branze, 43, 25123 Brescia;
[6] Università degli Studi di Milano Bicocca, DISAT. Piazza della Scienza 1, 20126 Milano;
[7] MM S.p.A., Via del Vecchio Politecnico 8, 20121 Milano.

2.1 CONTESTO E FINALITÀ

Il termine MicroInquinanti Emergenti (MIE) comprende quelle sostanze che potrebbero essere oggetto di regolamentazione futura in base ai dati di monitoraggio della loro presenza e persistenza nei diversi comparti ambientali, alla loro ecotossicità e ai potenziali effetti sulla salute umana. La definizione stessa racchiude gli aspetti più critici della questione ai fini dell'inquinamento ambientale e delle strategie adottabili. Il primo riguarda l'estrema ampiezza della categoria che comprende, ad esempio, residui o prodotti di degradazione di farmaci, ormoni, alcuni pesticidi, ritardanti di fiamma, fragranze, impermeabilizzanti, antimacchia, antiaderenti, ecc. Tale varietà rende pressoché impossibile operare esclusivamente alla fonte per diminuire i carichi immessi nell'ambiente. Basti pensare ai farmaci di cui si può promuovere un uso più attento, ma non è immaginabile vietarne l'utilizzo. Il secondo riguarda la pericolosità accertata per molti composti, e presumibile per altri, nell'ambiente a concentrazioni molto basse, tali da rendere difficile da un lato la loro determinazione analitica e dall'altro la loro rimozione mediante processi convenzionali. Infine, il fatto di essere definiti emergenti rende conto delle esperienze ancora limitate in merito agli inquinanti in questione. Se, infatti, gli effetti sull'ambiente e sulla salute sono studiati da diversi anni, ancora pochi dati probanti esistono in merito ai possibili interventi per ridurne le concentrazioni nelle acque.

In questo contesto si inserisce il lavoro svolto dal SdL Tecnologie ed esposto nei prossimi capitoli, che ha voluto raccogliere e riordinare i risultati finora ottenuti da ricerche scientifiche e da esperienze reali con specifico riferimento alla Regione Lombardia.

Scopo del presente paragrafo è quello di fare il punto della situazione in merito alle possibili strategie per ridurre i rischi legati alla contaminazione da MIE dell'ambiente acquatico e delle acque destinate al consumo umano, in termini rigorosamente tecnici, ma utilizzabili non tanto dal mondo della ricerca quanto dagli operatori del settore a diversi livelli, nonché in sede di decisioni strategiche.

2.2 LA SITUAZIONE CONOSCITIVA IN LOMBARDIA: LA DEPURAZIONE

La distribuzione del numero di impianti di depurazione di acque reflue urbane in funzione della potenzialità è riportata in Tabella 2.1: gli impianti di depurazione sono complessivamente 1790 di cui però solo 411 di potenzialità superiore ai 2000 AE (Abitanti Equivalenti).

Tab. 2.1 - Suddivisione per "classi depurative" degli impianti di depurazione di acque reflue urbane in Lombardia.

Dimensione dei depuratori	Numero di depuratori
< 2000 AE	968
U 2000 AE	411
2000 M AE < 10000	230
10000 M AE < 50000	123
U 50000 AE	58
Totale	**1790**

Di conseguenza, si può affermare che la situazione impiantistica lombarda non è ancora ottimale: alcune zone non sono adeguatamente servite ed è presente ancora una notevole quantità di impianti di potenzialità inferiore 2000 AE che - data la dimensione - non garantiscono un elevato livello depurativo sui parametri convenzionali, come COD e forme azotate, per la tipologia di processi adottati e l'impossibilità di un controllo puntuale del processo di trattamento, al contrario di quanto avviene in depuratori di maggiori dimensioni. Inoltre, tali processi sono del tutto inadeguati per far fronte a problematiche di contaminazione più complesse, come quella associata alla rimozione dei MIE. La problematicità della situazione si può dedurre anche dai dati derivanti dalla rendicontazione regionale sulle infrazioni comunitarie di cui siamo oggetto come paese Italia e, nello specifico, come regione Lombardia. Attualmente si contano 129 agglomerati in fase di infrazione comunitaria. A tal proposito è opportuno ricordare che non per tutti gli agglomerati in fase di infrazione la non conformità è legata all'inadeguatezza dei depuratori al loro servizio. Ci sono infatti casi di mancato collettamento fognario, o di reti fognarie insufficienti, nonché di scarichi da scolmatori di rete non depurati. Nella maggior parte dei casi, però, la non conformità è dovuta proprio alla presenza di depuratori sottodimensionati rispetto alle esigenze dell'agglomerato, o non adeguatamente progettati per trattare il carico inquinante in ingresso.

In base alle informazioni fornite dagli Uffici d'Ambito[21], pur non del tutto aggiornate, è possibile avere una fotografia dei livelli di trattamento presenti negli impianti di depurazione, come mostrato in Tabella 2.2. Si fa presente che il numero totale degli impianti di depurazione considerati è diverso in Tabella 2.1 e in Tabella 2.2, in quanto per la Tabella 2.1 è stata considerata la potenzialità autorizzata, mentre per la Tabella 2.2 la potenzialità massima di progetto. In relazione ai trattamenti terziari, va segnalato che solo in 6 impianti è presente l'ozonizzazione, non sempre operativa (si veda nel seguito per spiegazioni di maggior dettaglio), primariamente per l'abbattimento del colore.

Per quanto riguarda i limiti allo scarico della normativa italiana e regionale, la normativa regionale lombarda di recente emanazione (R.R. 6/2019) regolamenta in modo più stringente rispetto a quanto previsto dalla normativa nazionale (D.lgs. 152/2006) i parametri tipici della depurazione biologica (BOD, COD, SST, TN, TP e N-NH4), mentre non si è finora occupata della normazione di altri contaminanti, per i quali i limiti di riferimento continuano quindi ad essere quelli previsti dalla Tabella 3 Allegato 5 del D.lgs. 152/2006. La Tabella 3 risale, per quanto concerne la maggior parte dei parametri, alla L. 319/76 (cosiddetta legge Merli), parzialmente rivisti nel D.lgs. 152/1999; si tratta, quindi, di una normativa decisamente datata. Per quanto concerne i depuratori di acque reflue, il D.lgs. 152/2006 specifica che "i parametri di Tabella 3 che devono essere controllati sono solo quelli che le attività presenti sul territorio possono scaricare in fognatura"; in pratica - dato che spesso i dati sugli scarichi in fognatura sono incompleti - ci si focalizza sulla ricerca di metalli, tensioattivi e poco altro. Va inoltre ricordato che alcuni MIE sono di origine urbana e non industriale, come i farmaci o i prodotti per l'igiene personale; conseguentemente, per come è attualmente impostata la normativa, tali composti sfuggono al monitoraggio.

[21] In regione Lombardia in ogni Provincia è stato istituito un Ufficio d'Ambito nella forma di azienda speciale con funzioni operative, con un bilancio separato da quello provinciale (https://bit.ly/32Xoimu).

Tab. 2.2 - Livello di trattamento in impianti di depurazione con potenzialità U 2000 AE in Lombardia (dati rielaborati, fonte: Uffici d'Ambito).

Livello di trattamento	Numero di depuratori
Solo processo biologico	80
Processo biologico e trattamenti terziari (nitrificazione, post-denitrificazione, defosfatazione, filtrazione, disinfezione, fitodepurazione)	327

Sono da segnalare le iniziative della filiera tessile. La Camera Nazionale della Moda Italiana, con le associazioni di categoria del tessile, ha prodotto delle proprie "Linee guida sui requisiti eco-tossicologici per le miscele chimiche e gli scarichi industriali delle aziende manifatturiere" che riporta un elenco esaustivo delle sostanze utilizzate, da tener presente nella valutazione dei propri scarichi e fanghi. Diversi grandi brand hanno, inoltre, dato vita al progetto ZDHC (*Zero Discharge of Hazardous Chemicals*) volto a limitare tramite autoregolamentazione degli aderenti la presenza di sostanze/composti chimici "pericolosi" (https://www.roadmaptozero.com).

Per costituire un quadro conoscitivo a livello di territorio lombardo è stato predisposto un questionario indirizzato ai gestori del Servizio Idrico integrato. Il questionario (Allegato 1) è stato elaborato nell'ambito del Gruppo di Lavoro MIE (GdL-MIE) del cluster regionale LE2C e ha previsto, oltre alle indicazioni sui microinquinanti emergenti monitorati, la raccolta di una serie di informazioni sui dati tipici di qualità dei reflui (ingresso e uscita) nonché sul dimensionamento e le tipologie di trattamento in atto presso il depuratore. I questionari sono stati distribuiti ai Gestori tramite ARPA, e in Tabella 2.3 sono riassunte le risposte pervenute. Si tratta di impianti superiori ai 50000 AE. Per i due impianti di Como e di Castiglione delle Stiviere sono stati inviati i dettagli delle sostanze monitorate con le relative concentrazioni, che sono riportati in Tabella 2.4. Va rilevato che i depuratori di acque reflue urbane che hanno maggiormente risposto al questionario sono quelli ove è rilevante fra gli allacciati la presenza di industrie del settore tessile.

2.3 IMPOSTAZIONE DI FILIERE DI TRATTAMENTO PER ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO E ACQUE REFLUE

Sia gli impianti di potabilizzazione che gli impianti di depurazione sono costituiti da sequenze, più o meno complesse, di processi finalizzati alla rimozione di specifici contaminanti. I criteri con cui tale sequenza viene definita sono molteplici, ma in estrema sintesi e semplificazione, si può affermare che la scelta dei processi e l'ordine con cui sono disposti dipendono da:

Tab. 2.3 - Esiti del questionario conoscitivo del monitoraggio dei MIE negli impianti di depurazione in Lombardia.

Gestore	Depuratore	Potenzialità autorizzata kAE	Potenzialità di progetto kAE	Sostanze monitorate	Altre sostanze monitorate	Livello di trattamento 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Cogeide	Mozzanica	145.6	145.6	Composti perfluorati																		
Como Acqua	Carimate	86.4	98	Composti perfluorati e detergenti	"Parametri linee guida ZDHC"	X	X				X		X				X					
	Merone	120	125			X			X	X	X		X							X		
	Bulgarograsso - Alto Lura	87	96,.			X	X					X			X							X
	Mariano comense	60	60			X	X							X				X				
Comodepur	Como	197.0	208.2			X	X		X				X				X				X	
Lariana Depur	Fino Mornasco - Alto Seveso	75.3	140			X	X						X									X
Tea Acque - AqA	Castiglione delle Stiviere	70	70	Composti perfluorati				X	X		X		X		X				X			

1 Pre-denitrificazione
2 Nitrificazione
3 Post-denitrificazione
4 Post-denitrificazione MBBR
5 SBR su ritorni linea fanghi
6 Defosfatazione
7 Defosfatazione e decolorazione in simultanea
8 Chiariflocculazione
9 Filtrazione a dischi
10 Filtrazione su tela a disco
11 Filtrazione su sabbia
12 Filtrazione a sabbia e tela
13 Disinfezione con ipoclorito di sodio (eventuale)
14 Disinfezione con acido peracetico
15 Disinfezione con acido peracetico e con UV
16 Disinfezione con radiazione UV
17 Ozonizzazione

- caratteristiche chimiche e fisiche del contaminante da rimuovere;
- principio di rimozione tipico di ciascun processo;
- molteplicità di contaminanti presenti e loro concentrazione relativa, che possono portare a interazioni che riducono l'efficienza dei processi stessi.

Considerata la profonda diversità di contaminanti che contraddistinguono le acque naturali (superficiali e sotterranee), da cui ci si approvvigiona per la produzione di acqua destinata al consumo umano, e le acque reflue collettate tramite fognatura, le filiere di trattamento in potabilizzatori e depuratori sono profondamente diverse. A loro volta, in riferimento alla potabilizzazione, gli schemi di trattamento sono assai diversificati, in funzione della fonte di approvvigionamento (fiume, lago, falda), per la sostanziale diversità di caratteristiche intrinseche e di contaminazione indotta che caratterizza queste fonti.

In genere, in potabilizzazione si sfruttano processi chimici e fisici di rimozione, mentre in depurazione si fa ricorso a processi biologici, cioè mediati dall'attività di biomasse batteriche. Va comunque sottolineato che nessuno degli impianti, sia di potabilizzazione che di depurazione ad oggi operante, è stato progettato specificatamente per la rimozione dei MIE: gli impianti, infatti, sono stati progettati e sono gestiti per la rimozione dei macrocontaminanti e dei microinquinanti convenzionali, tipici di ciascuna matrice da trattare (acqua primaria approvvigionata, acqua reflua).

Di conseguenza, al di là delle loro caratteristiche chimico-fisiche e delle loro concentrazioni, il fattore che maggiormente influenza l'effettiva rimozione dei MIE in un impianto di potabilizzazione o di depurazione è la presenza di trattamenti appropriati. Pertanto, è fondamentale analizzare i processi di rimozione convenzionalmente presenti negli schemi di trattamento, per verificare l'eventuale presenza di processi noti, da letteratura, per essere efficaci nella rimozione dei MIE.

Tab. 2.4 - Dati sull'effluente ai depuratori, per il depuratore di Como e di Castiglione delle Stiviere, forniti con la risposta al questionario "Monitoraggio dei MIE negli impianti di depurazione in Lombardia".

Depuratore	MIE	Periodo di monitoraggio	Tipo di campioni	Concentrazione Minima	Concentrazione Massima
				ng L^{-1}	
Como	PFHpA	ott-18	"Refluo (medio 24 h)"	10	2
	TCPP	ott-18		84	
	PFPeA	ott-17		3	4
	Arancio disperso	dic-17		7	16
Castiglione delle Stiviere	PFBA	Ogni 2 settimane	Refluo (medio 24h)	< 5	475
	PFPeA				118
	PFHxA				249
	PFHpA				84
	PFNA				5
	PFDeA				6
	PFDoA				< 5
	PFUnA				< 5
	PFBS				2546
	PFHxS				77
	Somma altri PFAS *				3435
	PFOA				511
	PFOA – isomeri ramificati				9
	PFOA - somma isomeri lineari e ramificati				55
	PFOS				5
	PFOS – isomeri ramificati				< 5
	PFOS - somma isomeri lineari e ramificati				5
	Somma PFOA e PFOS (compresi isomeri lineari e ramificati)				57
	HFPO-DA				< 5

* PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFNA, PFDeA, PFUnA, PFDoA

Di seguito, vengono brevemente richiamate le strutture tipiche degli impianti di potabilizzazione e depurazione, per una più facile comprensione dei paragrafi che seguono, dedicati ai processi disponibili per la rimozione dei MIE. Sempre per una migliore comprensione, nel Paragrafo 2.5 vengono richiamati i principi di rimozione dei processi in grado di assicurare un'efficace rimozione dei MIE, che sono applicabili sia alla potabilizzazione sia alla depurazione.

2.3.1 Impianti di potabilizzazione

Come detto, le filiere di trattamento per la produzione di acqua destinata al consumo umano sono differenti in funzione della fonte di approvvigionamento:

- gli impianti destinati a trattare acque superficiali sono complessivamente abbastanza standardizzati, essendo rivolti soprattutto alla rimozione di: solidi sospesi e colloidali, sostanza organica di origine naturale (NOM, *Natural Organic Matter)*, carica microbiologica ed eventuali microinquinanti organici e sottoprodotti di disinfezione. Ne consegue che la filiera convenzionale per il trattamento delle acque superficiali è composta da: chiariflocculazione e filtrazione rapida e disinfezione, quasi sempre integrate da trattamenti specifici come l'ossidazione con ozono e l'adsorbimento su carbone attivo, per la rimozione più efficiente della NOM, dei microinquinanti organici e dei sottoprodotti di disinfezione e ossidazione;
- gli impianti per il trattamento di acque di falda sono invece più diversificati, essendo molto più varie le tipologie di contaminanti potenzialmente presenti e da rimuovere, che dipendono dalla natura dei terreni entro cui si trova l'acquifero, dalla profondità dell'acquifero, che ne determina la vulnerabilità, e dall'eventuale contaminazione da microinquinanti organici. Le necessità di trattamento sono spesso rivolte alla modifica di pochi parametri caratterizzanti la matrice; di conseguenza, nella maggior parte dei casi si fa ricorso a impianti mono-processo. In funzione dei contaminanti da rimuovere, si possono avere: adsorbimento su carbone attivo granulare, strippaggio, separazione con membrane di nanofiltrazione o osmosi inversa.

Come già accennato, non tutti i processi sopra citati consentono la rimozione dei MIE.

Chiariflocculazione e filtrazione sono processi dedicati alla rimozione di materiale in sospensione. I MIE si trovano sempre in forma disciolta, ragion per cui tali processi non hanno effetti diretti significativi. Alcuni studi di laboratorio, in cui sono stati riprodotti su piccola scala tali processi mediante jar-test, hanno evidenziato efficienze di rimozione di diverse classi di MIE variabili tra il 30% e il 90%, per concentrazioni iniziali dei MIE nella matrice liquida dell'ordine dei $\mu g\ L^{-1}$ e $mg\ L^{-1}$, assai più elevate di quanto di norma si riscontra nelle acque naturali. Tali risultati non sono invece stati confermati da studi su impianti a piena scala, verosimilmente per le concentrazioni iniziali di MIE di molto inferiori, dell'ordine dei $ng\ L^{-1}$: le efficienze di rimozione massime rilevate sono state del 20%.

Per quanto riguarda lo strippaggio, questo processo permette la rimozione dei contaminanti per trasferimento dalla fase liquida alla fase gas (aria) ed è applicabile quindi ai soli contaminanti volatili, cioè quei composti le cui caratteristiche chimiche consentono questo trasferimento di fase a temperatura e pressione ambiente, come i solventi. Nessun MIE ha queste caratteristiche.

2.3.2 Impianti di depurazione

Gli impianti di depurazione hanno uno schema abbastanza standardizzato, che comprende una sedimentazione primaria, un processo biologico per la rimozione del carbonio organico (la frazione residua nell'effluente trattato è detta EfOM, *Effluent*

Organic Matter) e delle forme azotate, un'eventuale filtrazione terziaria per la riduzione del contenuto di solidi sospesi e una disinfezione finale, generalmente con radiazione ultravioletta (UV) o acido peracetico.

La sedimentazione primaria e la filtrazione comportano rimozioni dei MIE molto variabili, non trovandosi questi ultimi in forma sospesa. Infatti, le interazioni con i solidi, siano essi fanghi primari o fanghi biologici, sono influenzate dal carattere idrofilo/lipofilo del contaminante, dalla sua tendenza a essere idrolizzato, nonché dalle caratteristiche fisico-chimiche del fango, in particolare l'entità e le caratteristiche della frazione organica e la dimensione delle particelle. Nel caso dei fanghi biologici, i principali meccanismi alla base delle interazioni di superficie sono riconducibili alle interazioni idrofobe tra catene alifatiche e anelli aromatici di un composto con la parete cellulare lipofila dei microrganismi e, soprattutto, con le guaine mucopolisaccaridiche da essi secrete e le frazioni grasse dei fanghi, alle interazioni elettrostatiche tra gruppi funzionali a carica positiva (es.: ammine, azoto quaternario) degli inquinanti con le superfici a carica negativa dei microrganismi che costituiscono la biomassa. In generale, la tendenza di un composto ad essere interessato da questi fenomeni viene correlata al valore del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua, solitamente espresso in forma logaritmica ($\log K_{ow}$), meglio ancora se calcolato tenendo conto del pH ($\log D_{ow}$). Il coefficiente K_{ow} può quindi essere considerato un indice dell'idrofobicità di un composto. Si può così prevedere un'elevata efficienza di ritenzione sul fango attivo per composti idrofobi con $\log K_{ow} > 3.2$ (a pH = 8.0).

Effetti trascurabili si possono attribuire alla disinfezione, in quanto in genere non sufficiente a causare la fotolisi diretta da parte della radiazione UV, o l'ossidazione chimica da parte dell'acido peracetico, che rappresentano i due disinfettanti più utilizzati negli impianti di depurazione.

Per quanto riguarda il processo biologico, la sua efficacia dipende dalle caratteristiche specifiche del singolo composto appartenente alla classe dei MIE, ma va sottolineato che i meccanismi di rimozione dei contaminanti in un processo biologico sono di tre tipi (Alvarino *et al*., 2018):

- biodegradazione, per trasformazione biochimica, che porta alla mineralizzazione completa o parziale del composto per metabolismo batterico;
- rimozione per via fisica o chimico-fisica, per adsorbimento e/o inglobamento del contaminante nei fiocchi di fango attivo (nei processi a biomassa sospesa) o nella pellicola biologica (nei processi a biomassa adesa), che sono periodicamente allontanate dal sistema, in base al tasso di crescita della biomassa batterica;
- strippaggio o emissione in atmosfera in forma di aerosol, favorito dalla presenza di sistemi di aerazione.

Nel caso dei MIE, come già detto, il terzo meccanismo è trascurabile, mentre assumono rilevanza i primi due meccanismi: il primo perché consente un'effettiva rimozione del contaminante (Paragrafo 2.4), il secondo perché si configura come un trasferimento dalla fase liquida alla fase solida (fanghi), che vanno quindi opportunamente gestiti (Paragrafo 2.8).

2.4 PROCESSI BIOLOGICI PER LA DEPURAZIONE DI ACQUE REFLUE

Il processo biologico maggiormente diffuso è il processo a fanghi attivi, in cui la biomassa batterica si sviluppa in forma di aggregati sospesi nella massa idrica da trattare. Sono possibili anche altre configurazioni (processi a biomassa adesa), in cui la biomassa

viene fatta sviluppare in forma di sottile pellicola (biofilm) su supporti fissi o mobili all'interno dei reattori. Nel seguito, si riportano brevemente i principi di processo utili a comprendere l'azione del processo biologico sulla rimozione dei MIE, quindi indicazioni circa le efficienze di rimozione ottenibili.

Va comunque da subito sottolineato che i trattamenti convenzionali a fanghi attivi, anche qualora completati da filtrazione terziaria e disinfezione, non garantiscono un rendimento di rimozione elevato e stabile per molti MIE presenti nelle acque reflue urbane. Inoltre, i MIE maggiormente idrofobi (poco affini all'acqua) e biorefrattari (scarsamente biodegradabili e quindi non utilizzabili dalla biomassa batterica come substrato di crescita) possono accumularsi nei fanghi e quindi essere rilasciati nell'ambiente, in caso di riuso agricolo dei fanghi medesimi (Paragrafo 2.8).

2.4.1 Principi del processo biologico

Come già si è detto, la volatilizzazione e l'interazione con i solidi sospesi contribuiscono in misura poco rilevante alla rimozione dei MIE, mentre un ruolo più importane viene svolto dalla biodegradazione.

Per quanto riguarda la biodegradazione, i principali parametri di processo che la influenzano, peraltro tra loro interconnessi, sono:

- Le condizioni redox. In generale, i MIE sono rimossi in misura maggiore in condizioni aerobiche (Alvarino *et al.*, 2018). In sostanza, si può prevedere un'elevata efficienza di biodegradazione aerobica per i composti idrofili (log K_{ow} < 3,2), che possiedono solo gruppi funzionali facilmente ossidabili (es.: gruppi ossidrilici o gruppi amminici primari). Tuttavia, alcuni prodotti farmaceutici, come solfametossazolo SMX o naproxene NPX, sono facilmente rimossi durante la digestione anaerobica dei fanghi, così come alcuni (roxitromicina ROX, claritromicina CLA e clindamicina CLI) sono rimossi solo in condizioni anossiche. Si è osservato che, negli impianti ove vi sia la compresenza di stadi di trattamento biologico operanti in condizioni redox diverse, si può determinare una maggiore diversificazione della popolazione batterica, ampliando quindi lo spettro enzimatico e, in ultima analisi, incrementando l'efficienza di biodegradazione dei MIE. È anche stato dimostrato che la presenza di attività nitrificante promuove la rimozione di alcuni MIE, come, ad esempio, ibuprofene IBP, estrone E1, 17-β-estradiolo E2, 17-α-etinilestradiolo EE2, naproxene NPX, tricloroetilene TCE;
- il tempo di residenza idraulica e l'età del fango. Per quanto riguarda il primo, esso va posto in relazione con le cinetiche di degradazione e, nelle normali condizioni di funzionamento di un impianto di trattamento di acque reflue urbane, può risultare un fattore limitante nel caso di composti con biodegradabilità media o bassa. Un'età del fango elevata (indicativamente dell'ordine di 15-20 giorni) permette lo sviluppo di biomassa a crescita lenta (compresi i batteri nitrificanti, del cui effetto si è detto sopra) e quindi una maggiore diversificazione della comunità batterica, oltre che un più facile acclimatamento a fattori perturbanti e sostanze tossiche. Anche i composti lentamente biodegradabili possono essere trasformati biologicamente, in seguito al loro inglobamento nel fiocco di fango attivo. Un recente studio a scala di laboratorio ha evidenziato un ruolo importante della concentrazione di biomassa nella rimozione dei MIE: all'aumentare della concentrazione sono state ottenute maggiori efficienze di rimozione (Gusmaroli *et al.*, 2020).

Recenti studi hanno riguardato più in dettaglio i percorsi metabolici della biodegradazione dei MIE. È emerso che, data la loro bassissima concentrazione, è necessaria la compresenza di un substrato primario che consenta la produzione di enzimi utili alla biotrasformazione degli inquinanti in tracce mediante co-metabolismo. Questi temi sono tuttavia ancora oggetto di ricerca per comprendere meglio le vie cataboliche e le relative cinetiche, nonché il ruolo delle condizioni operative.

2.4.2 Prestazioni del processo a fanghi attivi

Da quanto riportato sopra, risulta evidente come non sia possibile trarre conclusioni definitive e, soprattutto, generalizzabili sulla rimozione/persistenza di un composto nel trattamento convenzionale a fanghi attivi. Molte sostanze hanno mostrato tassi di rimozione significativamente diversi in impianti diversi, a causa dei molteplici fattori di influenza, dovendosi comprendere, tra questi, anche la composizione dell'acqua reflua e quindi la compresenza di innumerevoli sostanze che possono interferire, anche in funzione delle rispettive concentrazioni, in senso competitivo (ad esempio per quanto attiene all'adesione alla superficie dei solidi) o sinergico (come nel caso del co-metabolismo). L'ampia variabilità delle prestazioni riportate in letteratura è ben descritta in Figura 2.1, che sintetizza i dati riportati in un recente lavoro di revisione (Krzeminski *et al*., 2019), in cui gli Autori hanno operato una selezione delle pubblicazioni esaminate, focalizzandosi solo su ricerche svolte su impianti reali o pilota alimentati con acqua reflua reale. I MIE evidenziati sono tra quelli ritenuti più significativi dal punto di vista ambientale e per i possibili effetti negativi sulla salute umana, oltre a essere tra quelli ritrovati più frequentemente negli effluenti degli impianti di depurazione. Le variazioni riscontrate nelle prestazioni, oltre ai fattori già discussi, possono anche essere dovute a variazioni stagionali delle prestazioni degli impianti e all'elevata variabilità delle concentrazioni di microinquinanti nei liquami; in caso di valori molto bassi (eventualmente anche con qualche dato inferiore al limite di rilevabilità), il calcolo dell'efficienza di rimozione è affetto da un significativo grado di incertezza. Non ultimo, anche le diverse modalità di conduzione delle campagne di monitoraggio (durata, sezioni di misura, frequenza e modalità di campionamento, ecc.) possono aver contribuito alla dispersione dei risultati.

Vari ricercatori hanno comunque provato a identificare criteri per classificare i MIE in relazione all'efficienza di rimozione prevedibile in un impianto a fanghi attivi, come riportato nei lavori di revisione a cura di Grandclément *et al*. (2017) e di Krzeminski *et al*. (2019). Ad esempio, considerando contemporaneamente il sequestro sui solidi e la biodegradazione, si possono individuare tre gruppi di sostanze, in funzione della loro biodegradabilità (espressa dalla costante di velocità K_{biol}) e della maggiore o minore affinità con la fase solida (esprimibile tramite il parametro K_d, coefficiente di ripartizione solido/liquido):

- K_{biol} < 0.1 L g_{SS}^{-1} d^{-1} (SS: solidi sospesi): biodegradazione trascurabile (< 20%), ma possibilità di accumulo nei fanghi se K_d > 1 L g_{SS}^{-1} d^{-1};
- 0.1 < K_{biol} < 10 L g_{SS}^{-1} d^{-1}: rimozione parziale (20 - 90%);
- K_{biol} > 10 L g_{SS}^{-1} d^{-1}: rimozione per degradazione biologica anche oltre il 90%, in funzione delle condizioni operative.

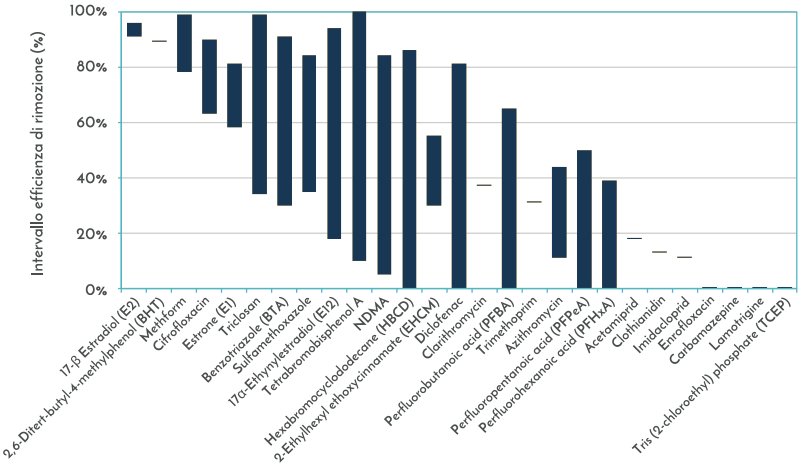


Fig. 2.1 – Intervallo di valori di efficienza di rimozione di alcuni MIE (Krzeminski *et al*., 2019) in sistemi a fanghi attivi convenzionali.

Dalla disamina integrata di diversi lavori si ricavano le prestazioni attese di seguito riportate:

- alcuni Autori hanno rilevato scarse efficienze di rimozione (<40%) per atrazina ATZ, diazinon DZN, diclofenac DCF, carbamazepina CBZ, metoprololo METOP, acido mefenamico MFA, sulpiride, bezafibrato;
- per bisfenolo A BPA, caffeina CFN, ibuprofene IBP, 17-α-etinilestradiolo EE2, 17-β-estradiolo E2, estrone (E1), naproxene NPX, nonilfenolo NP, triclosan TCS, acetaminofene o paracetamolo PAR, acido acetilsalicilico ASA, fragranze muschiate, diclofenac DCF, trimetoprim TMP, fluoxetina, ciprofloxacina, sono state rilevate efficienze in genere relativamente elevate (> 70%).

L'adsorbimento sui fanghi è stato individuato come il meccanismo di rimozione prevalente per alcuni farmaci biorefrattari (es.: carbamazepina CBZ e solfametizolo), ormoni (es.: 17-α-etinilestradiolo EE2 e 17-β-estradiolo E2) e alcuni interferenti endocrini (es.: nonilfenolo NP e bisfenolo A BPA).

Da notare la non perfetta coerenza tra i dati disponibili (vedi anche confronto con Figura 2.1): alcune sostanze sono infatti annoverate in più gruppi a causa, come già detto, dell'ampia variabilità dei risultati determinata dall'influenza di molteplici fattori, spesso non controllabili o non conosciuti. Così, ad esempio, per il diclofenac DCF, alcuni lavori evidenziano una rimozione scarsa, mentre altri ne attestano la degradazione. In questo specifico caso, come anche per eritromicina e 17-α-etinilestradiolo EE2, si è ad esempio osservato un effetto positivo dell'incremento dell'età del fango. Diversi risultati possono quindi essere stati ottenuti operando in condizioni differenti.

Talvolta, per alcuni composti (es.: carbamazepina CBZ, ofloxacina OFX, lamotrigina) sono stati rilevati bilanci di massa negativi (Blair *et al*., 2015). È stato ipotizzato che alcune sostanze possano essere racchiuse in particelle fecali e quindi rilasciate in fase liquida quando le feci vengono decomposte dai microrganismi. Un'altra teoria proposta è che i metaboliti dei MIE vengano ritrasformati nei composti progenitori attraverso l'attività microbica.

2.4.3 Prestazioni dei reattori biologici a membrana (MBR, Membrane BioReactor)

In linea teorica, i fattori che possono influenzare positivamente le prestazioni di un sistema MBR rispetto a un sistema convenzionale a fanghi attivi sono i seguenti (Alvarino *et al*., 2018; Grandclément *et al*., 2017; Garcia-Becerra and Ortiz, 2018; Rizzo *et al*., 2019):

- biodegradazione a opera di specie batteriche a crescita lenta, la cui presenza è favorita dall'età del fango generalmente elevata. Il diametro del fiocco di fango tendenzialmente inferiore a quello dei sistemi convenzionali (10 - 100 µm rispetto a 100 – >500 µm) e la presenza di batteri dispersi nel *mixed liquor* possono inoltre favorire il trasferimento di massa e quindi l'efficienza di eliminazione di alcune sostanze. Questi fattori tendono a promuovere in particolare la rimozione per biodegradazione dei composti molto solubili;
- adesione di composti idrofobi all'interno della membrana e/o sul substrato che si deposita sulla superficie esterna.

Al contrario, il ruolo della mera ritenzione dei MIE da parte della membrana, per filtrazione, non è rilevante. La massa molare di queste sostanze è infatti generalmente compresa tra 100 e 400 g mol^{-1} (e comunque quasi sempre inferiore a 1000 g mol^{-1}). Questi valori si traducono in raggi molecolari tendenzialmente inferiori a 1 nm, ciò che di fatto ne impedisce la ritenzione da parte di membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione pulite.

Alcuni Autori hanno però mostrato che, a parità di condizioni operative, non sussistono differenze significative tra sistemi MBR e impianti a fanghi attivi convenzionali. In effetti, Reif *et al*. (2011) hanno rilevato rese più elevate in un sistema MBR rispetto a un impianto convenzionale, con un'età del fango di 10 giorni; tuttavia, portando l'età del fango a 20 giorni, le prestazioni dei due sistemi sono risultate paragonabili. In sostanza, sia i sistemi MBR sia quelli convenzionali, a parità di condizioni, possono rimuovere efficacemente sostanze idrofile con gruppi funzionali nucleofili. Al contrario, l'efficienza di rimozione di composti idrofili con gruppi funzionali elettrofili è molto bassa (inferiore al 20%). Un vantaggio dei sistemi MBR potrebbe risiedere nella maggiore capacità di biodegradare composti idrofobi, in quanto, per effetto dell'adsorbimento sulle membrane e sui solidi sospesi, se ne può aumentare il tempo di ritenzione. Si citano infine gli studi che si stanno oggi conducendo per funzionalizzare le membrane, specificamente per migliorare la rimozione dei MIE.

In Figura 2.2, si riportano le rese di abbattimento registrate in sistemi MBR. Si può notare come alcuni composti vengano rimossi pressoché integralmente, mentre per altri i rendimenti siano molto bassi e, soprattutto, presentino un ampio intervallo di variabilità.

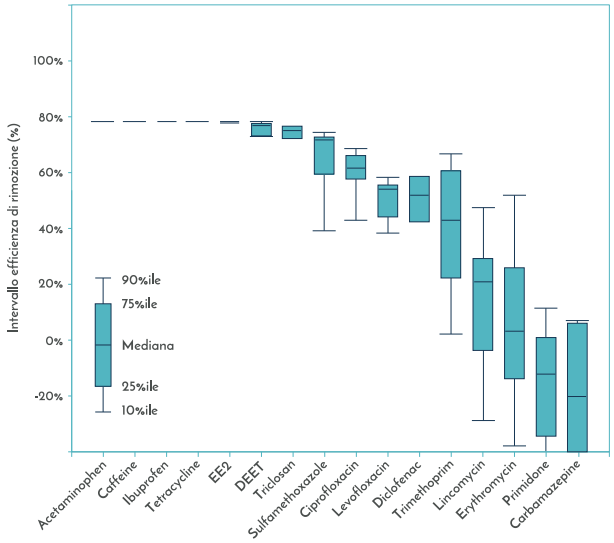


Fig. 2.2 – Efficienza di rimozione di alcuni microinquinanti in sistemi MBR (Yang *et al*., 2011, come modificata da Rodriguez-Narvaez *et al*., 2017)

2.4.4 Prestazioni dei sistemi a biomassa adesa, granulare e ibridi

I sistemi a biofilm hanno la prerogativa di consentire lo sviluppo di popolazioni batteriche a crescita lenta, portando allo sviluppo di un consorzio batterico molto diversificato. Ciò, unitamente alla possibile formazione di zone a diverso potenziale redox all'interno del biofilm, potrebbe favorire la rimozione dei MIE (Alvarino *et al*., 2017). Oggi si stanno anche applicando e studiando sistemi a biomassa granulare e reattori ibridi, con la compresenza di biomasse sospese, adese, granulari.

2.5 PROCESSI AVANZATI DI RIMOZIONE DEI MIE: PRINCIPI E FATTORI DI INFLUENZA

Come già anticipato, vi sono alcuni processi specificatamente applicabili per la rimozione dei MIE, sia in acque destinate al consumo umano sia in acque reflue, essendo i meccanismi di rimozione compatibili con le caratteristiche proprie dei MIE. Nel seguito, vengono sinteticamente richiamati i principi di processo e i principali fattori che ne influenzano

l'efficienza. In dettaglio, i processi maggiormente studiati negli ultimi decenni, applicabili a piena scala, che risultano in grado di rimuovere i MIE sono:

- adsorbimento su carbone attivo, in forma granulare (GAC, *Granular Activated Carbon*) o di polvere (PAC, *Powdered Activated Carbon*);
- separazione su membrane in pressione: nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (RO, *Reverse Osmosis*);
- ossidazione tramite ozono o mediante processi di ossidazione avanzata (AOP, *Advanced Oxidation Processes*).

2.5.1 Adsorbimento su carbone attivo

L'adsorbimento è un processo di trasferimento di un contaminante disciolto (soluto) dalla fase liquida sulla superficie di un solido poroso. Il carbone attivo è il solido poroso più utilizzato, per la molteplicità di composti con differenti caratteristiche fisico-chimiche che possono essere trattenuti, grazie al fatto che la sua superficie è prevalentemente idrofoba (poco affine all'acqua), ma può contenere anche eteroatomi (ossigeno, cloro, azoto e zolfo), che ne determinano il carattere acido/base e sono responsabili di interazioni specifiche con i composti adsorbibili. Quando il carbone attivo è in contatto con una soluzione acquosa, la dissociazione di gruppi funzionali o l'adsorbimento di ioni determina la formazione di una carica elettrica. La matrice acquosa, oltre ai microinquinanti, contiene molte sostanze organiche (NOM, EfOM) in concentrazione decisamente significativa. L'adsorbimento di queste sostanze, generalmente con carica negativa (e delle quali parametri rilevanti risultano essere l'idrofobicità, la dimensione molecolare, il carattere acido/base), modifica le caratteristiche superficiali del carbone attivo (se a carica neutra o positiva) o ne aumenta la carica totale (nel caso di siti di superficie inizialmente negativi).

Le caratteristiche fondamentali del carbone attivo sono la superficie specifica, che influenza il numero di siti attivi totali disponibili per l'adsorbimento, la distribuzione della dimensione dei pori (carboni microporosi tendono ad adsorbire meglio le molecole di piccole dimensioni, mentre carboni mesoporosi hanno maggiore affinità con molecole di maggiori dimensioni) e le caratteristiche chimiche superficiali.

Le proprietà dei soluti che maggiormente ne influenzano l'affinità con il carbone attivo sono: la solubilità in acqua e la polarità, entrambe legate al carattere idrofobo della molecola (molecole poco solubili e polari, quindi più idrofobe, tendono a essere maggiormente adsorbite rispetto al permanere in fase acquosa), la carica elettrica e la presenza di gruppi funzionali (un maggiore adsorbimento si crea per fenomeni di attrazione elettrostatica tra la molecola e il carbone attivo se hanno carica superficiale opposta), la massa molare (sono più facilmente adsorbite le molecole le cui dimensioni sono simili a quelle dei pori).

Infine, il pH della soluzione influenza in modo significativo le caratteristiche del soluto e/o la carica superficiale dell'adsorbente, per cui è fondamentale verificare il pH dell'acqua da trattare, che influenza la carica sia dei soluti (MIE compresi) sia della superficie del carbone attivo selezionato. Di conseguenza, per i composti dotati di carica, la valutazione del coefficiente K_{ow}, valido per specie chimiche elettricamente neutre, dovrebbe considerare anche la speciazione acido-base in funzione del pH, per esempio con l'ausilio del coefficiente D_{ow}, più rappresentativo nel caso di composti ionizzabili.

La rimozione di un soluto è inoltre influenzata dalla presenza di altri soluti presenti nella matrice liquida, che si traduce in una competizione per i siti di adsorbimento. In verità, i meccanismi di adsorbimento e competizione sono molto complessi e una stima

dell'efficienza di adsorbimento basata unicamente sui valori di D_{ow} si è spesso rivelata inadeguata. Infatti, i grandi composti organici competono per i siti di adsorbimento e possono ostacolare l'accesso ai pori da parte di molecole con piccola massa molare. Queste ultime, inoltre, competono tra loro per gli stessi siti attivi nei micropori.

I risultati sperimentali indicano che l'adsorbimento dei MIE si comporta in modo simile a quello dei composti convenzionali presenti in concentrazione più elevata (sostanza organica e microinquinanti convenzionali), essendo influenzato dalle stesse proprietà dei soluti e dell'adsorbente. Vi sono però, oltre alle caratteristiche chimico-fisiche dei MIE e del carbone attivo, altri elementi chiave per determinare l'entità del loro adsorbimento:

- la presenza di composti a concentrazioni diverse per ordine di grandezza, come la NOM e la EfoM (ordine dei mg L^{-1}), e i microinquinanti convenzionali (ordine dei µg L^{-1}), poiché la maggiore concentrazione di questi composti ne favorisce l'adsorbimento rispetto ai MIE, presenti in concentrazioni assai più basse;
- fenomeni di competizione tra i MIE, per cui il carbone attivo tende ad adsorbire preferenzialmente le molecole che sono più affini per proprietà chimico-fisiche;
- potenziale rilascio di composti adsorbiti (MIE compresi), in particolare quelli con minore affinità con l'adsorbente, essendo il processo di adsorbimento un processo dinamico in cui adsorbimento e desorbimento coesistono, con il rischio di osservare nell'acqua trattata - per periodi di tempo variabili - concentrazioni dei contaminanti meno affini superiori alle concentrazioni iniziali.

Un ulteriore elemento di complessità è legato all'utilizzo di carbone attivo in presenza di processi biologici, come può avvenire nel reattore biologico di un impianto di depurazione, oppure nella sezione finale di adsorbimento di un impianto di potabilizzazione da acque superficiali. In queste situazioni, va anche considerato il contributo dato dalla biotrasformazione degli inquinanti ad opera della biomassa sospesa e adesa.

Il carbone attivo può essere utilizzato in forma di polvere (PAC) o in forma granulare (GAC). Il PAC, alla stregua degli altri reattivi, può essere dosato in vasche di reazione seguite da una fase di separazione solido/liquido (sedimentazione o filtrazione). Nel caso della potabilizzazione, di norma si utilizza in sgrossatura e/o chiariflocculazione, mentre nel caso di depurazione, nella vasca a fanghi attivi o in una sezione terziaria dedicata. Il GAC si utilizza in configurazione in colonna. Il materiale di origine impiegato per la produzione ne influenza le prestazioni. In termini generali, carboni attivi mesoporosi minimizzano i fenomeni di competizione con soluti di grosse dimensioni, mentre carboni attivi microporosi sono più adatti per la rimozione di composti di piccole dimensioni, tra cui anche alcuni MIE.

L'affinità di un dato carbone attivo nei confronti di uno specifico contaminante target, nelle effettive condizioni dell'acqua da sottoporre a trattamento, può essere valutata mediante determinazione delle isoterme di adsorbimento. Tuttavia, questi test non forniscono nessuna informazione sulla dinamica del processo di adsorbimento che è, invece, fondamentale qualora si adotti una configurazione impiantistica basata sul GAC (colonne o filtri di adsorbimento), che può essere ottenuta tramite esecuzione di appropriati test in colonna. Questi test permettono di ricavare la curva che descrive la concentrazione del contaminante target in uscita dal filtro GAC nel tempo, detta curva di perforazione (*breakthrough*), essenziale per il corretto dimensionamento del filtro GAC e per la progettazione ottimizzata della gestione delle operazioni di rigenerazione del carbone attivo esausto, per minimizzare gli inevitabili fenomeni di rilascio (Piazzoli *et al*., 2018).

2.5.2 Processi di separazione su membrane in pressione

I risultati sperimentali indicano che la separazione dei MIE mediante processi a membrana in pressione, in linea con quanto avviene per i composti convenzionali, si verifica per la combinazione di tre fenomeni principali: l'esclusione dimensionale, la repulsione elettrostatica e l'adsorbimento da parte della membrana.

In particolare, l'esclusione dimensionale è da mettere in relazione alla presenza (e dimensione) dei pori della membrana che agiscono come i fori di un setaccio, impedendo il passaggio di tutte le molecole con dimensioni maggiori rispetto al diametro del poro stesso. Di conseguenza, l'efficienza di rimozione dei MIE aumenta con il diminuire delle dimensioni dei pori delle membrane. Le membrane a bassa pressione, come le membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione, non sono in grado di trattenere i MIE, in quanto il diametro effettivo di queste molecole, all'incirca nell'ordine di pochi nm, è più piccolo rispetto alle dimensioni dei pori che si trovano nell'intervallo di 100 nm (si veda al riguardo anche il Paragrafo 2.4 in relazione ai reattori MBR). Una leggera diminuzione della concentrazione di alcuni MIE a seguito di filtrazione con membrane di ultrafiltrazione, per applicazioni nel trattamento di acqua destinata al consumo umano, è stata osservata in alcuni studi, ma attribuita alla rimozione di particelle sospese e colloidali alle quali i MIE possono essere associati. Queste tipologie di membrane possono essere utilizzate per la rimozione di MIE solo se accoppiate con sistemi di adsorbimento su carbone attivo in polvere, costituendo una possibile alternativa di up-grade, ad esempio degli attuali sistemi di chiarifloculazione e filtrazione rapida negli impianti di potabilizzazione.

Proprio per le ridotte dimensioni dei pori, in base alle quali la letteratura degli ultimi decenni parla di membrane dense e non porose, solo i processi di separazione su membrane ad alta pressione (nanofiltrazione e osmosi inversa) sono risultati efficaci per la rimozione di MIE. In questi processi la separazione del contaminante target si ottiene, oltre che per esclusione dimensionale, anche per esclusione di carica (interazioni elettrostatiche tra contaminante e superficie della membrana) e per diffusione attraverso la membrana in funzione della diffusività del contaminante, che è funzione delle sue caratteristiche fisico-chimiche. In particolare, la carica dei contaminanti, e quindi dei MIE, e la carica superficiale delle membrane sono responsabili dell'eventuale repulsione elettrostatica, ma anche dei possibili fenomeni di adsorbimento sulla membrana stessa, che ne aumentano lo sporcamento superficiale riducendo il flusso di permeato. Di conseguenza, la definizione delle membrane più idonee dipende spesso dalle condizioni operative specifiche del caso di studio; nuovamente, è fondamentale verificare il pH dell'acqua da trattare e la conseguente carica sia delle molecole dei MIE sia della superficie della membrana, in modo tale da selezionare una membrana con carica superficiale dello stesso segno della carica dei MIE allo specifico pH, che ne agevoli la repulsione.

Rispetto all'adsorbimento su carbone attivo e ai processi di ossidazione (Paragrafo 2.6), le efficienze di rimozione dei MIE ottenibili con i processi di nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (RO) sono meno influenzate dalla concentrazione iniziale dei MIE, mentre un ruolo fondamentale è assunto dalle caratteristiche dell'acqua da trattare, quali pH, concentrazione e carica di altri soluti sia organici che inorganici, responsabili dell'entità dei fenomeni di sporcamento delle membrane, che ne limita l'effettiva applicabilità. Per questo, dai dati riportati in letteratura, è stato evidenziato un incremento dell'efficienza di NF e RO in presenza di pre-trattamenti, quali coagulazione/flocculazione, ultrafiltrazione, adsorbimento.

Nel caso del trattamento delle acque destinate al consumo umano la criticità maggiore per l'effettiva applicabilità dell'RO per la rimozione di MIE è data dalla contestuale rimozione dei sali presenti in acqua, indispensabili ai fini della potabilità. Per questo

motivo, attualmente la NF è vista come l'alternativa più promettente, sia per la più contenuta rimozione dei sali, sia per la forte riduzione dei costi operativi, grazie alle minori pressioni richieste per operare il trattamento. Va comunque sottolineato che anche NF contribuisce alla rimozione dei sali, soprattutto quelli di maggiori dimensioni molecolari, come i sali di calcio e magnesio; ciò contribuisce a sbilanciare la stabilità chimica dell'acqua trattata, con importanti conseguenze sia a livello di salute umana (per il ridotto apporto di calcio e magnesio che ne consegue), sia per le interazioni con i materiali che costituiscono la rete di distribuzione.

2.5.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP)

I trattamenti ossidativi costituiscono una classe di processi molto ampia. Alcuni di questi processi sono ampiamente e da lungo tempo impiegati a piena scala. Si tratta di ozonizzazione, di AOP basati sulla combinazione di ozono con acqua ossigenata e/o con la radiazione UV, di AOP basati sulla fotolisi dell'acqua ossigenata tramite radiazione UV. Altri AOP sono invece processi innovativi, ancora in fase di sviluppo e solo per alcuni di essi esistono, benché ancora limitate, o comunque molto specifiche, applicazioni a piena scala (Turolla *et al*., 2015a,b). Nonostante le differenze tecnologiche, anche rilevanti, tra i vari processi, l'elemento comune consiste nell'utilizzo e/o nella generazione in loco di specie reattive (radicali) in grado di ossidare gli inquinanti organici ossidabili, tra cui alcuni MIE. Pertanto, in accordo con l'obiettivo del presente lavoro, l'interesse non sarà focalizzato sugli aspetti peculiari di ciascun processo, ma sul fornire una discussione generale sul ruolo delle specie reattive per la degradazione dei MIE.

L'efficienza dei processi ossidativi risente in larga misura dei fenomeni competitivi tra i costituenti dell'acqua e i macrocontaminanti che, soprattutto per acque superficiali e per effluenti di depurazione, sono in gran parte dovuti al contenuto di NOM e EfOM. I composti organici che contribuiscono a NOM e EfOM comportano un istantaneo consumo di specie reattive, con una conseguente significativa riduzione del rateo di degradazione dei MIE. Inoltre, per gli AOP, anche la presenza di scavengers dei radicali, come alcalinità e specie ioniche inorganiche, influenza fortemente le prestazioni del processo, consumando radicali in reazioni parassite rispetto all'obiettivo di rimozione dei MIE; la presenza di *scavengers* radicalici riguarda primariamente acque di falda e gli effluenti di depurazione.

È importante sottolineare l'influenza della concentrazione di MIE nell'acqua da trattare e della quantità di ossidante utilizzato, che si ripercuote sul numero di specie reattive formate. Infatti, con l'aumento di entrambi questi fattori, aumenta il numero di "eventi di collisione" tra specie reattive e MIE e, proporzionalmente, l'entità della degradazione. Questo è uno dei motivi per cui l'ossidazione dei MIE è generalmente svantaggiata rispetto all'ossidazione di altri composti organici e inorganici presenti nell'acqua in concentrazioni di diversi ordini di grandezza superiori. È quindi sempre consigliabile valutarne l'effettiva applicabilità, in termini di resa ottenibile rispetto alle condizioni operative di processo ingegneristicamente fattibili, con esperimenti sulle acque che si intende trattare.

Infine, un importante fattore da considerare nella valutazione di applicabilità dei processi ossidativi è l'effettivo raggiungimento dell'ossidazione completa dei contaminanti (MIE e non solo), oppure della solo parziale ossidazione con formazione di sottoprodotti intermedi di reazione. Infatti, va detto che tali sottoprodotti intermedi non sono tutti precisamente identificabili tramite analisi chimiche e alcuni - singolarmente o per interazione con altri - possono presentare una tossicità per uomo e ambiente superiore a quella dei contaminanti inizialmente presenti. Questo aspetto è dirimente rispetto alla sicurezza dell'acqua destinata al consumo umano, ma anche rispetto alla protezione dell'ecosistema in cui l'effluente di depurazione viene rilasciato. È pertanto consigliabile

far seguire un processo di ossidazione da una sezione di adsorbimento su carbone attivo che, secondo le logiche dell'approccio multi-barriera, consente di trattenere i sottoprodotti formati.

2.6 ACQUA DESTINATA AL CONSUMO UMANO: PROCESSI APPLICABILI E RELATIVE RESE DI RIMOZIONE

In questo paragrafo sono analizzate le rimozioni di MIE in acqua potabile ottenibili mediante adsorbimento su carbone attivo, separazione su membrana e ossidazione, mettendole in relazione - quando possibile - con i fattori che maggiormente le influenzano.

Le conclusioni qui riportate si basano sull'analisi di 251 studi pubblicati dal 2000 ad oggi sulla rimozione di diverse classi di MIE, quali:

- farmaci, come carbamazepina (CBZ) e diclofenac (DCF);
- estrogeni;
- sostanze perfluoroalchiliche (PFAS);
- alchilfenoli e bisfenolo A (BPA);
- pesticidi, come glifosate (GPS) e bentazone (BTZ).

Indipendentemente dal particolare processo di rimozione, grande attenzione deve essere prestata alla matrice acquosa utilizzata negli studi di letteratura: si hanno, infatti, studi condotti sia su soluzioni sintetiche, cioè su soluzioni preparate in laboratorio addizionando acqua deionizzata con gli inquinanti di interesse, sia su soluzioni "reali", cioè campioni di acqua prelevati in vari punti di un impianto di potabilizzazione o di un impianto a sala pilota approssimante realizzato per lo studio. Inoltre, è fondamentale distinguere la scala cui gli esperimenti sono stati condotti, perché questo può influenzare la generalizzazione dei risultati; si ha infatti: scala di laboratorio, solitamente in reattori *batch*, scala pilota, con reattori a flusso continuo, oppure piena scala, direttamente in impianti di potabilizzazione. Questi due aspetti, infatti, condizionano la trasferibilità dei risultati ottenuti in esperimenti con matrici sintetiche e/o a scala di laboratorio alla scala di impianto, e di conseguenza l'effettiva applicabilità a piena scala di un determinato processo. In Figura 2.3 si riporta la distribuzione degli studi di letteratura consultati, suddivisi per matrice acquosa e scala di lavoro, per ciascun processo di rimozione.

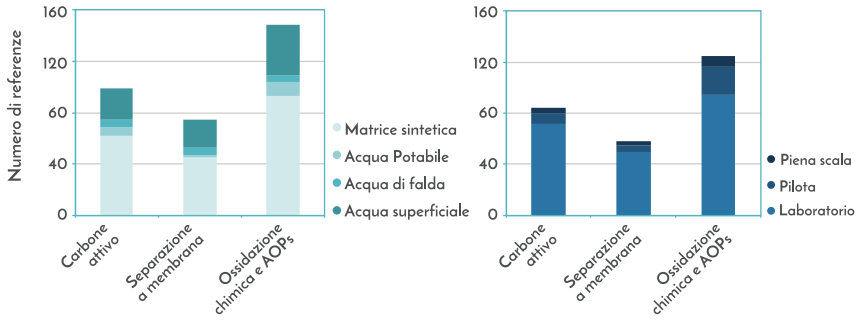


Fig. 2.3 – Distribuzione degli studi di letteratura esaminati in funzione della matrice acquosa (a) e della scala sperimentale (b) per le tecnologie di trattamento analizzate.

La maggior parte degli studi, circa il 62%, sono stati eseguiti utilizzando matrici sintetiche, solitamente caratterizzate sia da concentrazioni di MIE assai elevate rispetto ai livelli tipici di contaminazione ambientale, sia da un contenuto di composti interferenti (come la NOM o altri inquinanti) assente o ridotto rispetto a quanto avviene in acque reali. A

questo proposito, si veda la Tabella 2.5 in cui sono riportati gli intervalli di concentrazione di MIE che caratterizzano gli studi consultati. Entrambi questi aspetti hanno una diretta influenza sulle efficienze di rimozione raggiungibili dai vari processi, generalmente migliori di quanto avviene a piena scala. Inoltre, la maggior parte degli studi, circa l'81%, sono stati eseguiti a scala di laboratorio, che garantisce il pieno controllo delle condizioni operative, come il quantitativo di carbone attivo o di ossidante e il tempo di contatto, non sempre altrettanto implementabile a piena scala. In aggiunta, proprio per gli specifici obiettivi scientifici dei vari studi, volti a definire i limiti di applicabilità di un processo di rimozione, le condizioni operative adottate talvolta non sono pienamente rappresentative delle condizioni ingegneristicamente praticabili a piena scala (Tab. 2.5).

In relazione agli studi su acque reali, è importante sottolineare come spesso i monitoraggi siano svolti indipendentemente dall'operatività dell'impianto di potabilizzazione, impedendo di conseguenza qualunque analisi dell'effettiva capacità delle varie unità di trattamento presenti di rimuovere MIE, per la mancanza di informazioni sui parametri operativi di funzionamento in corrispondenza della campagna di misura. Risulta, dunque, ancora necessario focalizzare gli studi scientifici verso l'analisi delle prestazioni dei processi di rimozione dei MIE a piena scala, progettando opportunamente le campagne di monitoraggio, per tenere conto delle condizioni operative e delle specificità di funzionamento di ciascun processo.

2.6.1 Adsorbimento su carbone attivo

L'adsorbimento su carbone attivo è attualmente identificato come la migliore tecnologia disponibile, in inglese *Best Available Tecnology* (BAT), per la rimozione dei MIE dalle acque potabili (Delgado *et al*., 2012). Di norma, il carbone attivo è utilizzato in forma granulare, in filtri posizionati nella fase terminale dell'impianto di potabilizzazione, appena prima della disinfezione finale e prima dell'immissione in rete di distribuzione. Questo permette la rimozione degli eventuali microinquinanti presenti, della NOM residua e degli eventuali sottoprodotti di una fase di ossidazione (Crittenden *et al*., 2012). Ciò non esclude l'utilizzo di PAC, che è però non continuativo e limitato a situazioni di particolare criticità per la qualità dell'acqua approvvigionata, soprattutto nel caso di fonti superficiali (es.: incremento degli apporti inquinanti in caso di piogge intense).

Tab. 2.5 – Concentrazioni di MIE, dosaggio di carbone attivo e di ossidanti testate negli studi consultati, in funzione della matrice utilizzata.

		Unità di misura	Matrici sintetiche	Acque reali
MIE	**Bisfenolo A**	µg L^{-1}	20 – 350000	0.01 – 50000
	Alchilfenoli	µg L^{-1}	1 – 100000	0.04 – 1000
	Estrogeni	µg L^{-1}	1 – 30000	0.03 – 15000
	Carbamazepina	µg L^{-1}	1 – 100000	0.001 - 200
	Diclofenac	µg L^{-1}	0.3 – 100000	0.002 - 500
	PFAS	µg L^{-1}	5 – 250000	0.001 - 300
	Glifosate	µg L^{-1}	40 – 200000	100 – 1000
	Bentazone	µg L^{-1}	5000 – 250000	- 1000
PROCESSI	**Carbone attivo**	g L-1	0.01 - 45	0.005 - 1
	O_3	mg L-1	0.03 - 122	0.1 - 100
	H_2O_2	mg L-1	0.05 – 1360	0.2 - 400

Le efficienze di rimozione riscontrate in letteratura per adsorbimento su carbone attivo sono riportate in Figura 2.4, suddivisi per MIE e matrice acquosa. Si può notare una marcata variabilità nei risultati degli studi di letteratura, sia tra composti diversi nella stessa matrice, sia per lo stesso composto nelle varie matrici. Tale comportamento è principalmente dovuto a due aspetti peculiari e fondamentali: la presenza all'interno

della famiglia dei MIE di classi di composti significativamente diversi e la forte influenza delle condizioni operative sull'efficacia del processo.

Tra i MIE studiati, il carbone attivo è altamente efficace (efficienza di rimozione mediana oltre l'80%) su estrogeni e carbamazepina CBZ in tutte le matrici. La maggiore influenza delle caratteristiche della matrice acquosa utilizzata si riscontra sulla rimozione del bisfenolo A BPA e degli alchilfenoli, con efficienze elevate in matrici sintetiche (efficienza di rimozione mediana oltre il 90%) e molto inferiori (40% - 60%) nelle matrici reali. Il carbone attivo presenta nei confronti del diclofenac DCF una capacità di adsorbimento leggermente inferiore a quella osservata per i MIE sopra citati, indipendentemente dalle condizioni operative e dalla matrice acquosa. Inoltre, nonostante la consistente diffusione in ambiente, i dati sperimentali su glifosate GPS e bentazone BTZ sono ancora scarsi, essendo la totalità dei lavori in letteratura riferiti ad alte concentrazioni (ordine del mg L^{-1}), non realistiche. In particolare, non sono riportati in letteratura studi sulla rimozione di glifosate con carbone attivo da matrici sintetiche e acque potabili reali, mentre per il bentazone vi sono studi esclusivamente in matrici sintetiche.

Infine, sebbene il carbone attivo sia stato applicato con successo sui PFAS in diversi casi, sono ancora limitati gli studi in letteratura sulla loro rimozione nelle acque destinate al consumo umano. Conclusione generale dei diversi studi è che la capacità di adsorbimento aumenta con la lunghezza della catena di carbonio dei PFAS. Inoltre, a parità di lunghezza della catena di carbonio, la presenza di un gruppo carbossilico, per esempio nel PFOA, riduce la capacità di adsorbimento rispetto al gruppo solfonico, presente ad esempio nel PFOS (Arias Espana *et al.*, 2015).

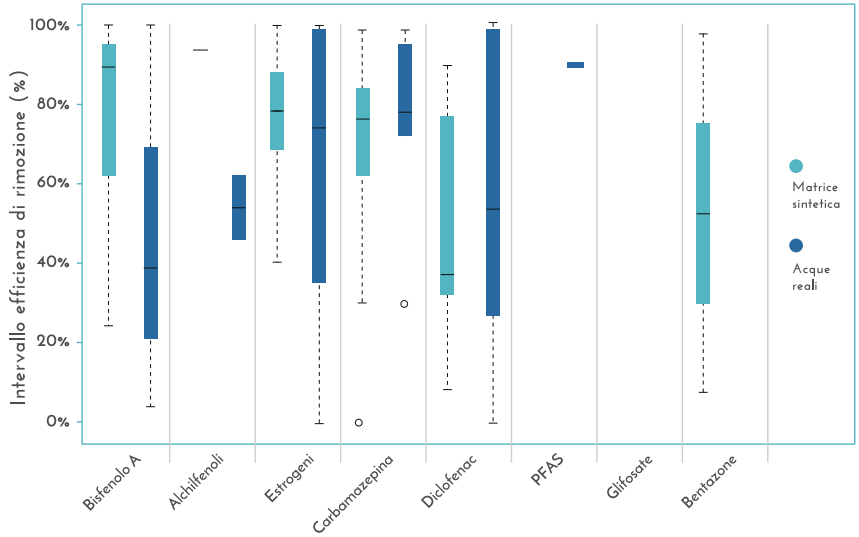


Fig. 2.4 – Intervallo di efficienza di rimozione di alcuni MIE per adsorbimento su carbone attivo, in base agli studi di letteratura esaminati, in funzione della matrice acquosa utilizzata. Il tratto all'interno del box-plot rappresenta l'efficienza mediana.

2.6.2 Processi di separazione su membrane in pressione

I risultati sperimentali relativi alla rimozione dei MIE per NF e RO variano sia tra composti diversi nella stessa matrice acquosa, sia per lo stesso composto nelle varie matrici acquose, come ben evidenziato in Figura 2.5. In particolare, i dati sperimentali mostrano un'elevata efficienza di rimozione con bassa variabilità per PFAS, glifosate GPS e

bentazone BTZ, ma il numero di studi specifici disponibili è limitato. Per gli altri composti, l'intervallo di variabilità dell'efficienza è più ampio per entrambe le matrici acquose, a causa delle differenti caratteristiche delle membrane. Infatti, si ottengono rimozioni elevate per quasi tutti i composti studiati per RO e NF a pressioni elevate (efficienza mediana superiore all'80%), mentre i valori di rimozione si riducono significativamente per NF a bassa pressione (efficienza mediana circa pari al 65%) (Boleda *et al.*, 2011). Infine, il bisfenolo A BPA è l'unico MIE per cui si osserva chiaramente l'effetto della matrice acquosa, con un'efficienza di rimozione mediana del 70% per matrici sintetiche, che si riduce a circa il 20% per acque reali. Per il carbone attivo i risultati degli studi condotti su acque reali mostrano una maggior variabilità rispetto a quelli condotti su matrice sintetica, con la sola eccezione della carbamazepina. Le differenze, in termini di variabilità, sono meno rilevanti nel caso di processi di separazione su membrana.

2.6.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP)

Come per gli altri processi studiati, ma qui ulteriormente amplificati dalla varietà dei processi presenti in questa classe, gli intervalli di efficienza di rimozione dei MIE sono estremamente ampi, determinati soprattutto dal modo di generazione delle specie reattive e delle condizioni operative, piuttosto che delle varie molecole di MIE (Fig. 2.6). L'efficienza di rimozione mediana in matrici sintetiche è elevata, essendo oltre l'80% per quasi tutti i MIE target. Rispetto agli altri MIE, il numero di studi di letteratura dedicati a PFAS, glifosate GPS e bentazone BTZ è molto più basso, quindi è più difficile fornire previsioni accurate. Per i PFAS, va sottolineato che la loro struttura chimica li rende refrattari ai processi di ossidazione, vista la stabilità del legame carbonio-fluoro che non può essere rotto per condizioni di ossidazione ingegneristicamente fattibili. La variabilità maggiore in matrici sintetiche è stata riscontrata per il diclofenac DCF, mentre un'elevata rimozione (quasi sempre sopra il 90%) è stata osservata per gli estrogeni, indipendentemente dalla matrice analizzata. Inoltre, il bisfenolo A BPA e i PFAS risentono in modo marcato dell'effetto della matrice acquosa, con un'efficienza di rimozione mediana intorno al 90% per matrici sintetiche che si riduce in matrici reali a circa il 20% e il 10%, rispettivamente.

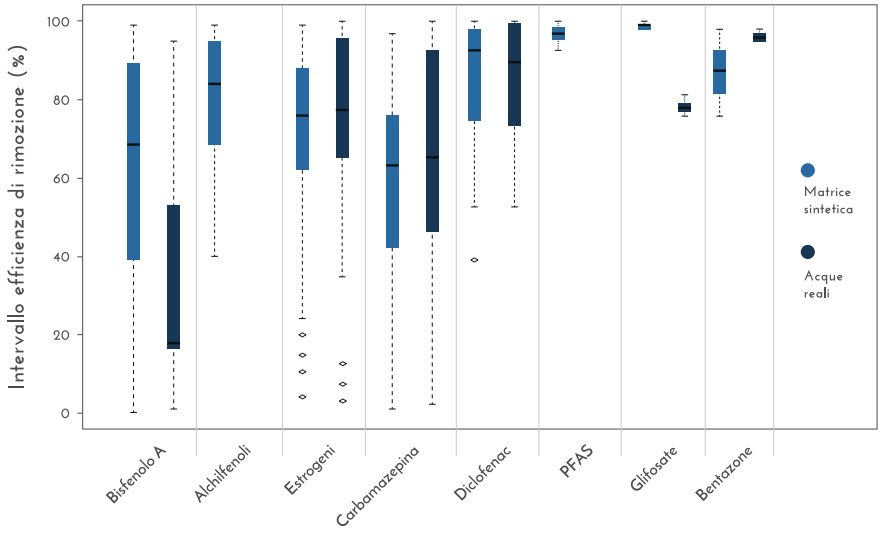


Fig. 2.5 – Intervallo di efficienza di rimozione dei MIE per separazione a membrana riportate nelle risorse bibliografiche esaminate in funzione della matrice dell'acqua utilizzata negli esperimenti.

2.6.1 Considerazioni di sintesi

In sintesi, vi sono osservazioni generali che di solito sono riportate in letteratura quando si tratta di rimuovere i MIE dalle acque potabili e che possono essere considerate essenziali per i professionisti che si avvicinano all'argomento.

Innanzitutto, l'efficienza di un processo di trattamento è strettamente correlata alle caratteristiche fisico-chimiche dei MIE target, alle condizioni della matrice acquosa e alle caratteristiche del carbone attivo, della membrana o dell'ossidante utilizzato (Huerta-Fontela *et al*., 2011). Pertanto, è necessaria un'analisi approfondita nelle condizioni operative reali per determinare il destino dei MIE negli impianti di trattamento e la sostenibilità economica della scelta.

Inoltre, non esiste un singolo trattamento che possa rimuovere efficacemente e completamente tutti i MIE in un unico passaggio, ad eccezione dell'osmosi inversa, che porta, tuttavia, ad un'alterazione spinta delle caratteristiche minerali dell'acqua destinata al consumo umano e implica costi operativi insostenibili nella maggior parte dei casi.

Dunque, un processo di rimozione efficace implica la progettazione di una filiera di trattamento comprendente una sequenza di processi selezionati considerando che la prestazione di ogni fase è determinata dall'efficacia delle fasi precedenti (Westerhoff *et al*., 2005). Questa progettazione viene effettuata secondo l'approccio multi-barriera, in base al quale la filiera di trattamento è costruita come una sequenza di barriere in cui i processi a monte possono comportare il miglioramento della qualità dell'acqua, la riduzione di composti interferenti o la rimozione preliminare dei MIE target, promuovendo in ogni caso l'efficienza dei successivi processi e la resilienza dell'intero sistema. Va sottolineato che questo approccio è di rilevante importanza per rimuovere contestualmente una molteplicità di MIE differenti e per ridurre i potenziali rischi generati dai singoli processi. Ad esempio, i processi di ossidazione chimica possono portare alla formazione di sottoprodotti, spesso non misurabili e/o misurati, le cui caratteristiche di tossicità sono spesso sconosciute (Fatta-Kassinos *et al*., 2011): è quindi opportuno ricorrere a un adeguato post-trattamento. Secondo la letteratura, le massime efficienze di rimozione dei MIE si possono ottenere applicando processi di ossidazione chimica seguiti da separazione a membrana. Tuttavia, è fondamentale sottolineare che i processi a membrana determinano semplicemente il trasferimento e la concentrazione degli inquinanti in un flusso concentrato e non la degradazione degli inquinanti; il flusso concentrato così prodotto richiede pertanto gestione e smaltimento adeguati. Inoltre, come già si è detto, la RO determina una significativa alterazione delle proprietà dell'acqua, eliminando in larga misura anche i sali, il che potrebbe comprometterne l'uso potabile. Infine, la RO è caratterizzata da elevati costi operativi, che spesso la rendono non sostenibile rispetto ad altri processi di trattamento: questo ha creato un consenso generale sul fatto che la RO sia adatta solo in situazioni particolari, come la produzione di acqua potabile da acque reflue. La NF può rappresentare una soluzione di compromesso, limitando alcuni degli svantaggi tipici della RO, ma allo stesso tempo ottenendo minori efficienze di rimozione dei MIE.

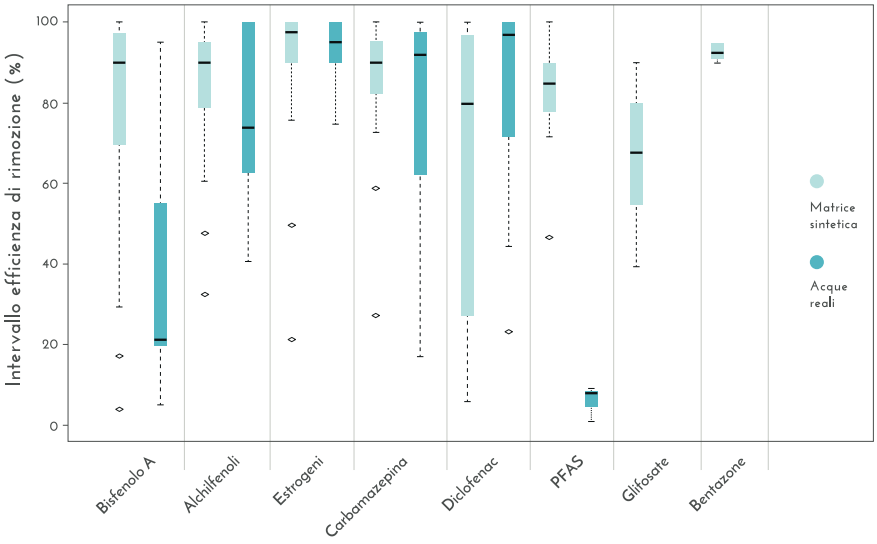


Fig. 2.6 – Intervallo di efficienza di rimozione dei MIE per ossidazione con ozono o AOP riportate nelle risorse bibliografiche esaminate in funzione della matrice dell'acqua utilizzata negli esperimenti.

In alternativa, la combinazione di ozonizzazione e adsorbimento su carbone attivo rappresenta una soluzione utile per migliorare l'efficienza di rimozione dei MIE e ridurre il rischio associato alla generazione di sottoprodotti (Reungoat *et al*., 2012). Questa modalità operativa induce l'attivazione biologica del carbone attivo (BAC, *Biological Activated Carbon*), con conseguente adsorbimento e biodegradazione simultanei dei composti organici. È efficace quando lo stadio di ozonizzazione è ben gestito, poiché si hanno due effetti opposti:

- l'ossidazione da parte dell'ozono di solito aumenta la biodegradabilità delle molecole migliorandone la biodegradazione da parte della biomassa adesa ai granuli di carbone attivo, particolarmente utile per ridurre la competizione della sostanza organica per i siti attivi;
- l'aumento della biodegradabilità corrisponde di solito a una diminuzione dell'affinità tra molecole e carbone attivo, riducendo l'estensione dell'adsorbimento e prolungando la vita utile del carbone attivo.

Inoltre, è necessaria una scelta attenta del carbone attivo, poiché la morfologia svolge un ruolo importante: i macropori sono fondamentali per consentire la crescita della biomassa, mentre i micropori devono essere presenti per l'adsorbimento dei MIE. Quando i parametri di processo sono impostati correttamente, il BAC rappresenta uno dei processi più promettenti ed economicamente fattibili.

In conclusione, le tecnologie discusse per la rimozione dei MIE mostrano vantaggi e svantaggi, riassunti in Tabella 2.6, che non definiscono alcuna di esse come la soluzione unica più appropriata. Pertanto, la selezione delle tecnologie adeguate ad un'efficace rimozione dei MIE e della filiera di trattamento ottimale, in cui le tecnologie sono integrate, è impegnativa e richiede una valutazione caso-specifica dei fattori di influenza.

Tab. 2.6 – Principali vantaggi e criticità delle tecnologie di trattamento studiate per la rimozione di MIE.

Processo di trattamento	Vantaggi	Criticità
Assorbimento su carbone attivo	• Processo ampiamente studiato • Migliore Tecnologia disponibile (BAT) già applicata già applicata a piena scala • Costi operativi limitati • Facilità di gestione del processo	• Scarsa selettività verso i MIE in caso di competizione con altri composti organici con pesi molecolari simili • Pochi studi relativi alla dinamica di adsorbimento dei MIE • Rigenerazione e smalrimento del GAC esausto
Separazione su membrana (NF, RO)	• Elevata efficienza di rimozione verso quasi tutti i MIE investigati • Facile up-grading	• Pre-trattamento dell'acqua necessario per prevenire lo sporcamento e migliorare la durata delle membrane • Trattamento e smaltimento del flusso concentrato • Ridotto flusso di permeato • Elevati costi d'investimento e operativi (energia)
Ossidazione chimica e AOP	• Elevata efficienza di rimozione verso quasi tutte i MIE envestigati • Assenza di residui di processo da trattare o smaltire	• Pochi risultati di studiosu matrici acquose reali a piena scala • Condizioni testate in laboratorio su matrici sintetiche e necessarie per rimuovere i MIE spesso lontane dal campo di applicabilitò a piena scala • Generazione di sottoprodotti di ossidazione • Costi operativi (energetici) elevati

2.7 ACQUE REFLUE: PROCESSI APPLICABILI E RELATIVE RESE DI RIMOZIONE

Da quanto riportato nel Paragrafo 2.4, risulta chiaro come i sistemi biologici non siano in grado di portare a un'efficiente rimozione della molteplicità di MIE presenti nelle acque di scarico. Per raggiungere questo scopo è quindi necessario integrarli con trattamenti di affinamento terziario. In questo modo è stata dimostrata la possibilità di conseguire un maggiore controllo dei microinquinanti. Le alternative oggi percorribili consistono essenzialmente nell'uso del carbone attivo e dei processi di ossidazione avanzata (Rizzo *et al*., 2019).

2.7.1 Adsorbimento su carbone attivo

Nel trattamento delle acque reflue, è diffuso l'utilizzo di PAC, più che di configurazioni basate su GAC. Infatti, il PAC può essere dosato direttamente nel reattore biologico esistente o immediatamente a monte di un filtro terziario. In alternativa, dopo il trattamento biologico, si può realizzare un reattore di contatto, seguito da un chiarificatore (e/o filtro a sabbia), eventualmente con dosaggio di coagulante, per trattenere e ricircolare il PAC; la separazione del carbone può anche essere realizzata mediante ultrafiltrazione. Per quanto riguarda il tempo di contatto, secondo alcuni Autori sono sufficienti 20-30 minuti, sebbene altri suggeriscano tempi anche superiori a 1 h. Va detto, tuttavia, che il tempo di contatto effettivo viene di norma di molto aumentato (fino a molte ore o addirittura giorni), grazie ai sistemi di ricircolo. Per quanto riguarda il dosaggio, in letteratura si riportano valori nell'intervallo 7-20 mg L^{-1}, a seconda della concentrazione di EfOM dell'effluente secondario, che varia normalmente da 5 a 10 mg L^{-1} di carbonio organico disciolto (DOC, *Dissolved Organic Carbon*). Come regola generale, nel trattamento a fanghi attivi di acque reflue urbane, devono essere dosati circa 1,5 g_{PAC}/g_{DOC}. L'utilizzo del GAC è più raro e riguarda solo un'eventuale fase terziaria di affinamento.

Il carbone attivo è in grado di rimuovere con efficienza anche superiore al 90% un'ampia varietà di composti, di diverse categorie: interferenti endocrini (ad es.: 17-α-etinilestradiolo EE2, 17-β-estradiolo E2), erbicidi, battericidi e farmaci (tra cui, diclofenac DCF e carbamazepina CBZ, oltre che fluconazolo, valsartan, benzotriazolo),

mostrandosi anche efficace per la riduzione di citotossicità batterica, genotossicità e inibizione della fotosintesi. Al contrario, alcuni insetticidi, ritardanti di fiamma e filtri solari si sono rivelati relativamente refrattari (Ma *et al*., 2019c). La Figura 2.7 mostra un esempio delle efficienze di rimozione ottenute per un gruppo di contaminanti emergenti (lincomicina, levofloxacina, diclofenac DCF, ibuprofene IBP, trimetoprim TMP, ciprofloxacina, eritromicina, carbamazepina CBZ, caffeina CFN, pirimidone e N, N-dietil-m-toluammide DEET), utilizzando carbone attivo granulare per il trattamento avanzato dell'effluente in un impianto di trattamento di acque reflue destinate a riutilizzo.

Margot *et al*. (2013) hanno sperimentato l'uso di PAC su effluente secondario, con dosaggio di 10-20 mg L^{-1}, seguito da ultrafiltrazione (UF) o filtrazione a sabbia, ottenendo una rimozione media superiore all'80% (rispetto alla concentrazione nell'acqua di scarico grezza) di 70 microinquinanti. Gli Autori hanno considerato il trattamento PAC-UF come l'opzione più adatta, per il depuratore studiato, osservando anche una significativa diminuzione della tossicità dell'effluente.

L'adsorbimento su carbone attivo è sempre più utilizzato su impianti reali, soprattutto in Svizzera (Paragrafo 2.10) e Germania. Questo sistema è in grado di rimuovere efficacemente i contaminanti emergenti e si è dimostrato economicamente fattibile per l'*upgrading* di impianti esistenti. Si tratta inoltre di un sistema a basso consumo di energia, almeno per quanto riguarda la fase di utilizzo, e che non porta alla formazione di sottoprodotti. Per quanto riguarda il PAC, si deve considerare il problema dello smaltimento del carbone esausto. Inoltre, nel caso di dosaggio nel reattore biologico, si determina un aumento del volume dei fanghi di supero, che, a causa della presenza del PAC, possono peraltro risultare inadeguati per il recupero in agricoltura (in ragione degli inquinanti adsorbiti).

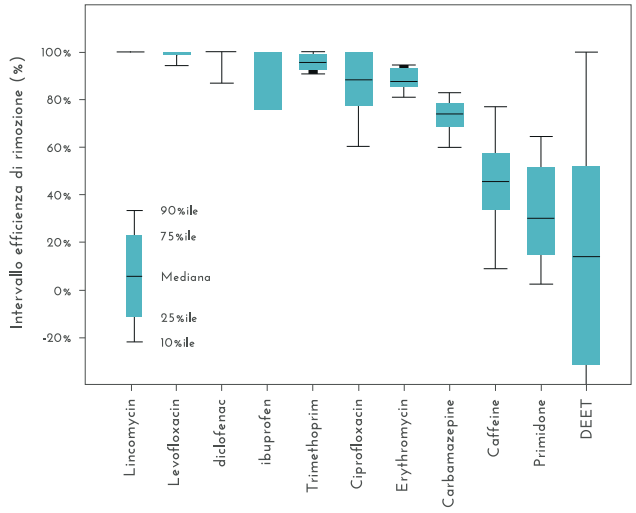


Fig. 2.7 – Efficienza di rimozione di alcuni microinquinanti in fase terziaria mediante carbone attivo (Yang *et al*., 2011, come modificata da Rodriguez-Narvaez *et al*., 2017).

2.7.2 Processi di separazione su membrane in pressione

Le membrane di nanofiltrazione e osmosi inversa o diretta possono rimuovere efficacemente i MIE. Ad esempio, mediante RO, la carbamazepina CBZ è stata eliminata con efficienza (80-99%), così come la caffeina CFN. Sono poche le sostanze per le quali le rese di rimozione con RO si attestano al di sotto del 50%, come ad esempio

il paracetamolo PAR. Un ulteriore vantaggio collaterale di questo processo nell'ambito del trattamento delle acque reflue è la contestuale riduzione della salinità dell'acqua, importante soprattutto in caso di riuso. Tuttavia, questa tecnologia comporta elevati consumi energetici. Infine, è opportuno ricordare che i processi a membrana sono processi di separazione, vale a dire che il carico di contaminanti nell'acqua da trattare non viene realmente rimosso. Un flusso piuttosto concentrato il cui corretto smaltimento potrebbe comportare, a seconda dei casi, criticità anche significative.

2.7.3 Processi di ossidazione e ossidazione avanzata (AOP)

L'ozonizzazione è un sistema da tempo utilizzato su impianti reali, come affinamento, a valle della sedimentazione finale. Le applicazioni in Svizzera (Paragrafo 2.10) e Germania, per il controllo dei microinquinanti, ne dimostrano la sostenibilità economica.

Analogamente a quanto descritto per il carbone attivo, in generale, l'ozonizzazione può essere considerata un metodo efficace per il controllo di molte categorie di microinquinanti (interferenti endocrini, erbicidi, battericidi e farmaci), migliorando anche le caratteristiche dell'effluente in termini di citotossicità batterica, genotossicità e inibizione della fotosintesi. Alcuni insetticidi, ritardanti di fiamma e filtri solari, viceversa si sono rivelati scarsamente ossidabili (Ma *et al*., 2019c). Margot *et al*. (2013) hanno dimostrato la capacità di raggiungere prestazioni simili a quelle del carbone attivo (rimozione di 70 microinquinanti con efficienza media di oltre l'80% rispetto alle acque reflue grezze), con un dosaggio medio di ozono, in fase terziaria, di 0.78 g_{O3} g_{DOC}^{-1}. Più nel dettaglio, in un recente lavoro (Rizzo *et al*., 2019), si è proposta una suddivisione dei microinquinanti emergenti in tre classi, in base all'efficienza di rimozione rilevata con dosi di ozono nell'intervallo 0.4-0.6 g_{O3} g_{DOC}^{-1}:

- reattività alta: resa di rimozione superiore all'80%;
- reattività media: resa di rimozione nell'intervallo 50-80%;
- reattività bassa: resa di rimozione inferiore al 50%.

Tra le sostanze con alta reattività si annoverano: azitromicina, bisfenolo A BPA, carbamazepina CBZ, ciprofloxacina, claritromicina CLA, diclofenac DCF, eritromicina, metoprololo METOP, solfametossazolo SMX, 17-α-etinilestradiolo EE2 e 17-β-estradiolo E2. Elevate concentrazioni di nitrito e di sostanza organica residua nell'effluente sottoposto ad ozonizzazione possono tuttavia ridurre l'efficacia del trattamento. Tra le sostanze mediamente reattive vi sono: benzotrop, benzotropolo, botrotz e metilenbenzotriazolo. Per queste sostanze prevale il meccanismo di ossidazione diretta con ozono, rispetto alle reazioni indotte dal radicale ossidrile ($^{\bullet}$OH). Tra quelle poco reattive si citano: acesulfame, ioprimide, primidone, atrazina ATZ e metformina. Le sostanze scarsamente reattive con l'ozono reagiscono prevalentemente con il radicale $^{\bullet}$OH. Per alcune sostanze (es.: acido perfluorottansolfonico PFOS, acido perfluoroottanoico PFOA), alcuni mezzi di contrasto iodurati a carica negativa), l'abbattimento tramite ozono può essere considerato trascurabile.

Uno svantaggio dell'ozonizzazione è rappresentato dalla possibile formazione di sottoprodotti di ossidazione (es.: N-nitrosodimetilammina NDMA e bromato). Di solito, le concentrazioni di bromuro nelle acque reflue urbane sono inferiori a 100 µg L^{-1}, ciò che determina una produzione di bromato in concentrazioni inferiori anche allo standard di qualità per acqua potabile stabilito dall'OMS, pari a 10 µg L^{-1}. Per concentrazioni di bromuro superiori a 100 µg L^{-1}, l'ozonizzazione potrebbe non essere una soluzione appropriata. Per quanto riguarda in generale la presenza di sottoprodotti, l'eventuale ecotossicità dell'acqua dopo trattamento dovrebbe essere valutata mediante saggi biologici, specialmente nel caso le acque reflue depurate siano destinate a riutilizzo.

Poiché la tossicità può essere ridotta mediante una successiva fase di trattamento biologico, alcuni Autori suggeriscono di adottare una fase di post-trattamento di affinamento con un filtro a sabbia o con BAC.

2.7.4 Considerazioni di sintesi

Chiaramente, non è possibile formulare una graduatoria dei trattamenti di affinamento che sia di validità generale. Ogni soluzione presenta vantaggi e svantaggi che vanno valutati nello specifico contesto applicativo, considerando molteplici fattori di natura tecnico-economico-ambientale. È viceversa assodato che solo con l'integrazione di più processi, con spettro di azione complementare, si possa giungere a un livello soddisfacente di rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue.

Fino ad oggi, l'adsorbimento su carbone attivo e l'ozonizzazione, in aggiunta al trattamento biologico, si sono rivelati efficaci e sostenibili dal punto di vista economico, come dimostrano le installazioni presenti in Svizzera (Paragrafo 2.10) e Germania (quest'ultima con il maggior numero di impianti progettati per rimuovere i microinquinanti: circa 20 installazioni). In Austria, sono in corso sperimentazioni a scala pilota sull'ozonizzazione seguita da filtro biologico a carbone attivo, in previsione di una applicazione su vasta scala nel prossimo futuro. Anche in altri Paesi, come la Francia e i Paesi Bassi, si sta valutando l'opportunità di dotare gli impianti esistenti di trattamenti di ozonizzazione o adsorbimento su carbone attivo.

Un confronto economico tra queste alternative è stato recentemente pubblicato da Rizzo *et al*. (2019). Per quanto riguarda l'investimento si sono considerati: i costi di costruzione (opere civili ed elettromeccaniche), i sistemi di controllo e le spese accessorie. Per l'ammortamento, sono state considerate vite utili pari a 30 anni per le opere civili, a 15 per i macchinari e a 10 per le opere elettriche. Per quanto riguarda i costi gestionali, le voci considerate sono state: energia, personale, materie prime, manutenzione e, nel caso del PAC, anche costi di smaltimento. Lo studio si è basato su dati provenienti da 42 studi di fattibilità condotti in Germania negli anni 2009-2016, oltreché su dati relativi alla realtà svizzera. Le esperienze condotte in Svizzera hanno portato a stimare un incremento dei consumi energetici degli impianti del 10-30%.

L'ozonizzazione presenta costi di investimento più elevati, per quanto riguarda l'acquisto dei sistemi di generazione di ozono e di dosaggio. D'altro canto, il carbone attivo potrebbe comportare costi più elevati per le opere civili, qualora fosse necessario costruire reattori di contatto e/o di sedimentazione/filtrazione separati. Risulterebbe quindi preferibile, dal punto di vista economico, utilizzarlo quando sia già disponibile uno stadio di filtrazione. In generale, per l'investimento, si può fare riferimento a valori nell'intervallo 0.035 - 0.050 € m^{-3} di acqua reflua trattata.

Per quanto riguarda i costi di gestione, la valutazione è stata svolta considerando i seguenti parametri di riferimento: dosaggio di ozono pari a 0.6-0.8 g_{O3} g_{DOC} e dosaggio di PAC pari a 10-20 mg_{PAC} L^{-1}. La principale voce di costo, per l'ozonizzazione, è rappresentata dall'energia elettrica necessaria per la produzione in loco dell'ozono dall'aria o dall'ossigeno liquido; per il carbone attivo, invece, si tratta del costo del materiale stesso. Complessivamente, non si riscontra una differenza significativa tra i diversi processi: in tutti i casi risulta un valore mediano di 0.04 € m^{-3}.

Il costo totale varia molto in funzione della taglia dell'impianto, per le economie di scala. Alcuni Autori riportano valori di circa 0.10 - 0.15 € m^{-3} per impianti di potenzialità intorno a 50000 AE. Per gli impianti attivi in Svizzera si sono stimati incrementi dei costi di trattamento variabili tra il 5 e il 35% circa. L'utilizzo, a valle dell'ozonizzazione, di un post-

trattamento biologico di filtrazione o adsorbimento su carbone attivo, per far fronte alla presenza di sottoprodotti di disinfezione, determina ovviamente un incremento dei costi.

Per concludere, altri processi sono in fase di studio ma difficilmente troveranno applicazioni scala reale a breve termine. Tra questi, possiamo citare alcuni processi di ossidazione avanzata (AOP), studiati da molto tempo, ma che non contano ancora applicazioni significative alla scala reale, nel trattamento di affinamento di acque di scarico.

2.8 I MIE NEI FANGHI DI DEPURAZIONE: UN PANORAMA INTRODUTTIVO

I fanghi derivati dalla depurazione delle acque reflue costituiscono una complessa miscela di sostanze, presenti in forma soluta, colloidale, sospesa e sedimentabile. La componente organica (65-80% dei solidi totali) è prevalente ed è costituita, a seconda della tipologia di fango, da materiale sedimentabile già presente nel refluo fognario, batteri, microrganismi, sostanza particolata non biodegradabile e infine sostanze colloidali o solubili, quali la maggior parte dei MIE, che si legano alle particelle solide per vari fenomeni. Il tenore di solidi totali (ST) varia da un minimo dell'1-4% per i fanghi grezzi, fino al 20-35% dopo disidratazione e oltre il 90% dopo essiccamento.
I fanghi, separati o in miscela, vengono sottoposti in linea fanghi ad una sequenza di operazioni (Figura 2.8) volte alla concentrazione della frazione solida (ispessimento, disidratazione e essiccamento), alla stabilizzazione della sostanza organica (per via anaerobica, aerobica, chimica o termica) o alla sua completa mineralizzazione per incenerimento, tecnologia ad oggi non diffusa in Italia.

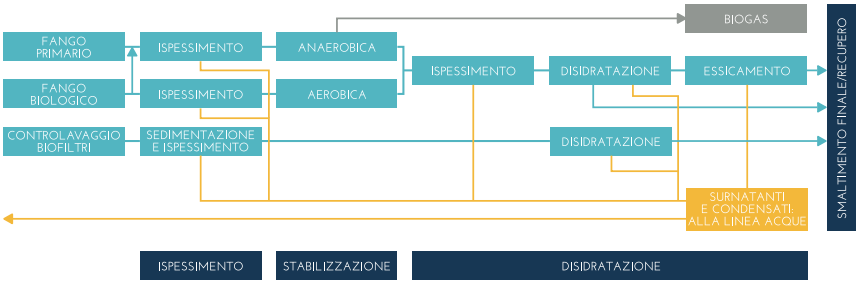


Fig. 2.8 - Schema delle fasi ed operazioni presenti in linea fanghi.

Gli studi e le ricerche su presenza e destino di microinquinanti organici nei fanghi sono iniziati diversi anni dopo rispetto a quelli relativi alla linea acque; ne consegue che le conoscenze sul tema sono ad oggi ben inferiori in numero e molto più frammentarie, in particolare per i contaminanti emergenti. Tra le ragioni principali di questa situazione vi sono la complessità dell'analisi su queste matrici (ancora superiore a quella su liquidi) e il conseguente ritardo nella messa a punto di metodi affidabili di misura. Per un quadro aggiornato dei metodi analitici sviluppati negli ultimi 10 anni si può fare riferimento alla review di Martín-Pozo *et al*. (2019). Inoltre, sulla base di valutazioni teoriche, era inizialmente ritenuto da molti che la ripartizione nella fase solida fosse trascurabile, cosa poi non sempre confermata a livello sperimentale.

Si riporta in Tabella 2.7. un panorama sintetico degli intervalli di concentrazione di

MIE riscontrati nei fanghi, per diverse classi di contaminanti e in diverse sezioni della linea fanghi. L'elemento che emerge chiaramente è l'amplissimo intervallo di concentrazioni riscontrate. È un aspetto che, a un primo esame, potrebbe essere ricondotto al fatto che la classe di sostanze contenga molte o moltissime molecole di composizione e caratteristiche chimico-fisiche diverse. Tuttavia, la variabilità è riscontrabile in letteratura anche in riferimento alle singole sostanze. Se ne deduce che, per ora, l'entità e complessità dei fenomeni coinvolti, oltre che la variabilità dei singoli casi, non consente di disporre di metodi di quantificazione della concentrazione attesa dei MIE nei fanghi che siano generalmente validi e forniscano previsioni robuste ed affidabili, pur disponendo già di numerose teorie e conoscenze scientifiche in merito.

Il legame di una sostanza con le particelle solide del fango è infatti il risultato di complessi fenomeni fisico-chimici, che agiscono sulla superficie del solido (es.: adsorbimento) oppure interessano l'intero volume del solido (es.: assorbimento). Per gli scopi di questo lavoro, si impiega il termine "assorbimento o ripartizione" a definire entrambe le tipologie, senza entrare in precisi distinguo scientifici. Tale legame, come la sua entità, dipende o può dipendere da molti fattori, tra i quali:

- struttura e peso molecolare della sostanza, presenza di gruppi funzionali lipofili o idrofili, le sue proprietà chimico-fisiche (es.: K_{ow}, k_d, costante di dissociazione acida pK_a, polarità, carica elettrica superficiale) e, non ultime, la sua biodegradabilità e volatilità;

Tab. 2.7 - Concentrazione di MIE nei fanghi – Intervalli di letteratura.

Classe	Analgesici	Antibiotici	Ormoni	Farmaci psichiatrici	Antisettici	Fragranze
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
				$^{n}g\ g^{-1}$ ps		
Primario	$3\text{-}10^{4}$	$5\text{-}4\ 10^{3}$	$4\text{-}4\ 10^{2}$	$5\text{-}2\ 10^{3}$	$40\text{-}1.5\ 10^{4}$	$10^{3}\text{-}10^{5}$
Secondario	$1\text{-}10^{3}$	$10^{-1}\text{-}7\ 10^{4}$	$10^{-1}\text{-}3\ 10^{2}$	$1\text{-}6\ 10^{2}$	$10^{2}\text{-}2\ 10^{4}$	$10\text{-}10^{5}$
Digerito	$4\text{-}10^{3}$	$1\text{-}8\ 10^{3}$	$1\text{-}10^{4}$	$10^{-1}\text{-}3\ 10^{3}$	$10^{2}\text{-}7\ 10^{4}$	$10\text{-}8\ 10^{4}$
Compostato	$10^{-1}\text{-}10^{3}$	$8\ 10^{-1}\text{-}2\ 10^{2}$	$20\text{-}2\ 10^{2}$	$10^{-1}\text{-}9\ 10^{2}$	$10^{-8}\text{-}10^{3}$	-
Condizionato	$1\text{-}10^{2}$	$10\text{-}5\ 10^{2}$	2-30	10-103	$80\text{-}3\ 10^{3}$	$8\ 10^{2}\text{-}3\ 10^{4}$
Essiccato	$5\text{-}3\ 10^{2}$	$8\text{-}10^{2}$	$3\text{-}10^{3}$	$1\text{-}10^{3}$	$7\ 10^{2}\text{-}4\ 10^{3}$	$10^{3}\text{-}7\ 10^{3}$

Classe	Nonilfenoli	Ritardanti di fiamma bromurati	Paraffine clorurate	PFCA e PFAS	PBDE	PAH
	(1)	(2)	(3)	(4) (5)	(6)	(7)
			$^{n}g\ g^{-1}$ ps			
Primario	10^{2}	-	-	2-10		
Secondario	-	-	-	2-130		
Digerito	$10\text{-}2\ 10^{4}$	20.7-2326	-			
Compostato	-	-	-			
Condizionato	-	-	$2.8\text{-}5\ 10^{3}$			
Essiccato	$10\text{-}5\ 10^{4}$	-				
Vari				$1\ 10^{-2}\text{-}7.3\ 10^{3}$	$0.16\text{-}9.5\ 10^{3}$	$10^{-5}\text{-}10^{3}$

(1) Verlicchi & Zambello (2015); (2) Gorga, *et al.* (2013); (3) Zeng *et al.* (2012) ; (4) Coggan *et al.* (2019); (5) Arvaniti & Stasinakis (2015); (6) Ratola *et al.* (2012); (7) Fijalkowski *et al.* (2017)

- caratteristiche del fango, in particolare la concentrazione di ST, la dimensione delle particelle di fango, il tenore e la composizione della sostanza organica presente e l'entità della carica elettrica superficiale delle particelle;
- condizioni ambientali (pH, temperatura, potenziale redox) e operative, quali ad esempio, per i fanghi secondari, la presenza di biomassa adesa o sospesa o il tempo di residenza cellulare (SRT).

L'insieme di tutti questi fattori determina la condizione di equilibrio che si stabilisce, prima in linea acque e poi in linea fanghi, tra la concentrazione del contaminante nella frazione solida e in quella liquida, ovvero la sua ripartizione. La concentrazione del contaminante nel refluo e le sue variazioni, a partire dalla fognatura e via via lungo le operazioni unitarie che generano i fanghi e nella linea fanghi stessa, sono quindi elementi altrettanto fondamentali nel definire la suddetta ripartizione. La variabilità di concentrazione nell'influente spiega, ad esempio, il fatto che diversi Autori abbiano riscontrato concentrazioni minori di antibiotici nei fanghi durante l'estate che in inverno, stagione nella quale il loro impiego è maggiore. In Figura 2.9 è riportato un esempio di ripartizione percentuale tra effluente, fango e rimosso dei carichi in ingresso all'impianto di depurazione per alcuni contaminanti (distruttori endocrini EDC, antiinfiammatori non steroidei NSAID, benzotriazoli BTr, benzotiazoli BT, composti perfluorurati PFC).

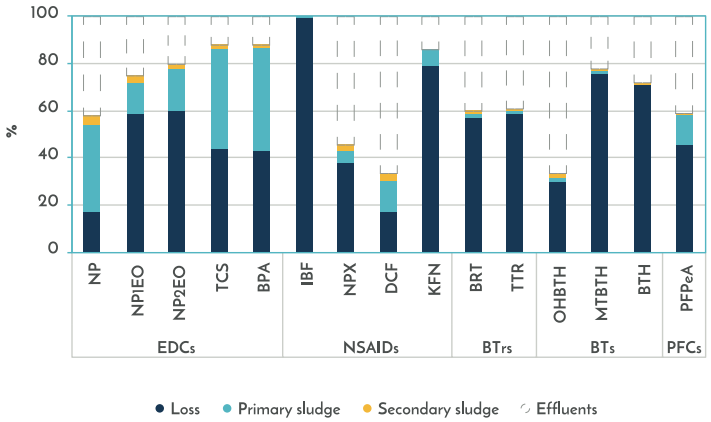


Fig. 2.9 - Comportamento di alcuni composti in impianto di depurazione (distruttori endocrini EDC, antiinfiammatori non steroidei NSAID, benzotriazoli BTr, benzotiazoli BT, composti perfluorurati PFC) (da Stasinakis *et al*., 2013, modificata).

In termini molto generali, l'assorbimento sui fanghi è significativo per le sostanze non polari e lipofile, cui corrispondono elevati valori del coefficiente K_{ow}. Cresce all'aumentare del contenuto di sostanza organica nel fango, generalmente minore nei fanghi primari rispetto ai fanghi secondari, e di lipidi. Nei fanghi secondari il contenuto di lipidi è determinato principalmente dalle pareti cellulari dei batteri ed è in generale inferiore a quello che caratterizza i fanghi primari. Diversi Autori classificano le sostanze in molto o poco adsorbibili, in base al valore di K_{ow} o di K_d; si tratta di una classificazione alquanto generale, utilizzata, come già si è detto, anche nell'ambito della rimozione dalla fase liquida, che raramente basta a fornire una stima realistica della realtà osservata in uno specifico impianto. Secondo Rogers (1996) sono poco/molto assorbibili su fango sostanze con log K_{ow} <2.5 e log K_{ow} >4 e secondo Ternes and Joss (2006) quelle che hanno K_d minore o maggiore di 500 L kg^{-1}. Al contrario, Jones *et al*. (2014) non hanno trovato alcuna correlazione tra i valori di K_{ow} e le concentrazioni di 7 farmaci e 1 disinfettante su fanghi primari, secondari e misti provenienti da 28 impianti di depurazione.

Le particelle solide nei fanghi sono dotate di carica superficiale negativa e questo promuove il legame con i MIE caratterizzati da cariche superficiali positive. Al variare del pH, si modifica l'entità della dissociazione molecolare e, quindi, dei legami dovuti ad attrazione elettrostatica. Analogamente, in funzione del pH variano le entità dell'assorbimento di sostanze basiche o acide (ad esempio, risulta più elevato l'assorbimento di sostanze basiche, al crescere del pH). Come noto, in diverse sezioni della linea fanghi il pH varia,

per effetto di processi biodegradativi o del condizionamento.

Sono stati poi osservati effetti sulla ripartizione legati a variazioni della temperatura. Sono attribuibili alla contestuale variazione della solubilità di una sostanza. Si riscontra nella maggior parte dei casi un legame di tipo inverso: all'aumentare della temperatura si riduce la partizione sul solido e viceversa. Anche rispetto alla temperatura è noto che in linea fanghi possono esservi sezioni operanti in mesofilia o termofilia, o a temperature ancora più elevate, come nel caso dell'essiccamento, dove potrebbero anche manifestarsi rilasci delle componenti più volatili.

La dimensione della molecola e la sua geometria influenzano pure la ripartizione sui solidi e si possono osservare differenze significative dovute a questi aspetti. È il caso delle sostanze perfluorurate (PFC), all'interno delle quali si trovano molecole caratterizzate da lunghezza della catena, oltre che gruppo funzionale, diverse. La maggior parte degli studi a questo riguardo sono concordi nell'indicare che la concentrazione dei PFC nei fanghi è maggiore per le molecole a lunga catena e per quelle che contengono il gruppo solfonico (PFOS) rispetto al gruppo alchilico (PFOA). Inoltre, sia per PFOS che PFOA, la concentrazione è superiore nei fanghi secondari rispetto ai fanghi primari.

Nella classe dei nonilfenoli si osserva pure che, nei fanghi grezzi, la concentrazione delle forme etossilate (NPE) è maggiore di quella del nonilfenolo (NP); la situazione si inverte invece al procedere dei trattamenti di stabilizzazione, e in particolare in digestione anaerobica), per effetto della biodegradazione parziale degli etossilati a NP, molecola stabile.

Nell'ambito dei PPCP e, nello specifico, delle loro concentrazioni su fanghi primari e secondari, la letteratura riporta risultati in alcuni casi contrastanti ma, per la maggior parte delle sostanze, senza differenze sistematiche tra le due tipologie di fango (Verlicchi and Zambello, 2015). Le concentrazioni più elevate (fino e oltre 104 ng g^{-1}_{ST}) si rilevano per alcuni antibiotici (azitromicina, norfloxacina e orfloxacina), antinfiammatori (ibuprofene, diclofenac in fanghi secondari) e fragranze (galaxolide e tonalide).

Altrettanto complessa è l'analisi dei fenomeni di trasformazione, biotica e abiotica, che avvengono lungo la linea fanghi e dell'influenza di questi sulle concentrazioni di MIE nelle particelle del fango. In aggiunta a quanto già sopra elencato, vanno considerati i fenomeni di degradazione chimica (biotica e non) o di formazione, dai rispettivi precursori. Vi è inoltre l'aspetto fondamentale dell'idrolisi e mineralizzazione che le particelle subiscono lungo la linea fanghi, che portano al rilascio nel liquido delle sostanze prima assorbite, facilitando in alcuni casi la loro biodegradazione, ma comunque comportando un ricircolo dei MIE rilasciati verso la linea acque, attraverso i surnatanti.

Ci si limita qui ad analizzare alcuni degli elementi emersi sulla digestione anaerobica, un ambito di studio che non è ancora completo, né fornisce risultati sempre coerenti. Per la numerosità delle tipologie di microorganismi presenti, per l'esistenza di legami sintrofici e la maggior presenza di reazioni di riduzione della sostanza organica (e non ossidazione come prevalente per i percorsi aerobici o anossici) è da tempo dimostrato che la degradabilità anaerobica di sostanze recalcitranti non è sovrapponibile a quella aerobica. È questo quindi un ambito di studio potenzialmente promettente e di interesse, anche per la possibilità di sinergia tra degradazione anaerobica ed aerobica di sostanze recalcitranti. Studi sperimentali di Carballa *et al*. (2007) rilevano, con bilanci di massa, l'efficacia della digestione anaerobica nella riduzione di diversi composti appartenenti alla famiglia dei PPCP, con rimozione pari o superiore all'85 % per naprossene, sulfametazolo, ma anche per estrone E1, 17-β-estradiolo E2 e EE2; tra il 65 e l'85% per diazepam, galaxolide, tonalide; inferiori al 40% per ibuprofen e iopromide e nessuna rimozione della

carbamazepina. Alcuni studi hanno invece riscontrato rendimenti negativi su E2 per la sua formazione, in condizioni anaerobiche, a partire da E1. Infine, il confronto dei dati di letteratura sulle concentrazioni di PPCP in fanghi digeriti anaerobicamente e aerobicamente svolto da Verlicchi and Zambello (2015) indica valori superiori per i primi, potendo d'altro canto il confronto essere inficiato dal minor numero di dati sulla digestione aerobica analizzati. Un interessante e ben noto esempio dell'effetto dell'elevato assorbimento e della biodegradabilità si trova nei LAS, tensioattivi anionici alchilbenzensolfonati, ben assorbibili sui fanghi e biodegradabili, ma solo per via aerobica. Di conseguenza, tali composti si riscontrano nei fanghi primari e molto meno nei fanghi secondari, venendo degradati in condizioni aerobiche. Ne consegue che le concentrazioni finali nei fanghi disidratati potranno variare tra impianti diversi, per effetto della presenza, o meno, della fase primaria in linea acque e delle modalità di stabilizzazione dei fanghi applicate.

Analizzando, infine, la linea fanghi nel suo complesso, i dati di Tabella 2.7 indicano, in prevalenza, una riduzione della concentrazione di MIE sui fanghi, tra ingresso e termine della linea fanghi, conseguente ai tanti fattori fin qui analizzati, senza dimenticarne altri quali anche l'accuratezza dei metodi di analisi impiegati. Si tratta, comunque e nuovamente, di solo un'indicazione molto generale.

Rimane chiara, al termine di questa sintetica ed esemplificativa introduzione al tema, la necessità stringente di promuovere e investire su ricerche e studi che portino a:

- aumentare dati e conoscenze sperimentali in condizioni reali, tanto in termini di presenza e caratterizzazione dei MIE nei fanghi, che del loro destino nel complesso integrato linea acque - linea fanghi con approcci tali da permettere, per quanto possibile, di tracciarne correttamente il bilancio di massa; ciò include anche l'ampliare e consolidare i metodi di analisi sui MIE in queste matrici e la loro accuratezza;
- promuovere studi volti alla comprensione dei fenomeni di trasformazione biotica e abiotica dei MIE in linea fanghi, nelle condizioni più simili possibili a quelle reali, e dei motivi delle molte e non sempre spiegabili differenze emerse dalla letteratura, soprattutto al fine di individuare possibili interventi di ottimizzazione sui processi esistenti, per quei MIE che risultino di maggior importanza studiare, sulla base dei risultati alle analisi di rischio fino ad ora disponibili per vari destini dei fanghi. Va infatti tenuto in considerazione che, in questo come peraltro in molti altri ambiti, sono state riscontrate diversità tra valori rilevati in condizioni reali e in prove a scala laboratorio, tanto più se in prove svolte utilizzando matrici sintetiche (Verlicchi and Zambello, 2015);
- ottenere modelli di previsione delle concentrazioni attese (di tipo deterministico, stocastico *black box*, ...) validati su molteplici condizioni diverse e per i quali sia possibile definire gli ambiti di applicazione e il livello di accuratezza ed affidabilità conseguente;
- integrare le ricerche (in corso e future) sulle tecnologie innovative di trattamento e impiego dei fanghi nel contesto dell'economia circolare, con l'analisi, ove opportuno, dei processi di trasformazione o formazione di MIE.

2.9 INDICAZIONI PER IL COMPLETAMENTO DEL QUADRO CONOSCITIVO IN LOMBARDIA

La situazione definita nei paragrafi precedenti mette in luce come i risultati della ricerca scientifica in merito ai trattamenti siano ormai numerosi, anche se non sempre confrontabili tra loro e, soprattutto, come sia difficile trattare una categoria ampia e sempre in crescita di composti spesso poco conosciuti.

Appare soprattutto debole il riscontro su casi reali di quanto evidenziato da ricerche specifiche, spesso svolte su piccola scala se non addirittura a scala laboratorio, laddove sarebbe indispensabile avere i dati necessari per stabilire delle priorità di intervento.

Come specificato al Paragrafo 2.2, la fase conoscitiva intrapresa nell'ambito del lavoro del SdL Tecnologie aveva previsto la distribuzione di un questionario (Allegato 1) ai gestori degli impianti di depurazione della Lombardia. Le risposte a tale questionario sono state poche e lacunose e solo l'acquisizione capillare, per ogni impianto di depurazione, dei dati richiesti potrebbe consentire di ottenere un quadro conoscitivo aggiornato su scala regionale. In particolare, il questionario utilizzato comprende un inquadramento generale del singolo impianto, con indicazione della sua dimensione, degli abitanti di progetto e di quelli effettivamente serviti e delle dimensioni del bacino, nonché dei contributi diversi da quelli civili (industriali, ospedalieri). Si entra poi nel merito della disponibilità di dati sulla presenza e la rimozione di MIE e di tutte quelle caratteristiche dell'impianto e della rete di collettamento che possono influire sui carichi in ingresso e in uscita e sui loro effetti sul corpo idrico ricettore.

Quindi, prima di ipotizzare come affrontare il problema del trattamento dei MIE nei depuratori pubblici - in una situazione oltretutto come quella lombarda dove non è ancora del tutto garantito il raggiungimento del livello di depurazione "standard" per i macrocontaminanti convenzionali (COD, forme azotate e fosforo) - occorre conoscere gli attuali livelli di concentrazione dei MIE negli effluenti trattati. Andrebbe promossa a livello regionale una campagna di campionamento e analisi sui depuratori con capacità ≥ 50000 AE, a partire dall'anno 2021 e per almeno un triennio, che preveda la raccolta dei campioni ogni 4 mesi almeno per i seguenti contaminanti: PFAS, carbamazepina, diclofenac. Il piano di campionamento e le metodologie analitiche dovrebbero essere preliminarmente discusse fra tutti i soggetti coinvolti per uniformare le procedure e permettere un'efficace elaborazione e interpretazione dei risultati, che andrebbero discussi collegialmente tra le parti coinvolte.

Per avere un quadro esauriente della situazione sarebbe opportuno procedure in modo analogo anche per le acque destinate al consumo umano indagando, per ogni impianto, sulla qualità della risorsa idrica utilizzata e sul suo livello di sfruttamento e di vulnerabilità, considerando poi come le modalità di prelievo, trattamento e distribuzione possano operare ai fini della presenza e rimozione dei MIE.

In entrambi i casi l'impostazione del monitoraggio dovrebbe tenere conto delle indicazioni dell'ultima watch list europea, nonché delle indicazioni derivanti alle diverse norme inerenti emanate a livello europeo e a livello nazionale, nei singoli Paesi membri, per le quali si rimanda alla rassegna curata dal GdL-MIE del Cluster LE2C (Appendice 2).

2.10 LA STRATEGIA SVIZZERA

Sulla base delle ormai numerose evidenze scientifiche internazionali e dei risultati ottenuti da specifici progetti condotti sul territorio nazionale, in Svizzera, a partire dal 2014, è stata attuata a livello federale una strategia volta a ridurre la contaminazione da MIE (e non) intervenendo sui principali impianti di depurazione.

I risultati del progetto FISHNET (Burkhardt-Holm *et al.*, 2002), condotto congiuntamente da EAWAG (*Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology*) e SAEFL (*Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape*) che aveva esaminato le cause del declino della popolazione ittica nelle acque svizzere negli ultimi 10 anni (Fig. 2.10a), del progetto *Endocrine Disruptors* (Trachsel, 2008) e del progetto *Strategy Micropoll* (Rik *et al*., 2014), hanno evidenziato la necessità di intervenire a livello degli impianti di depurazione. È apparso chiaro che, soprattutto nelle aree a maggior densità di popolazione, la diluizione degli effluenti trattati nei corsi d'acqua ricettori non era spesso sufficiente a rendere accettabili le concentrazioni finali di microinquinanti (Fig. 2.10b). I contributi derivanti dai reflui ospedalieri sono risultati rilevanti solo per poche sostanze.

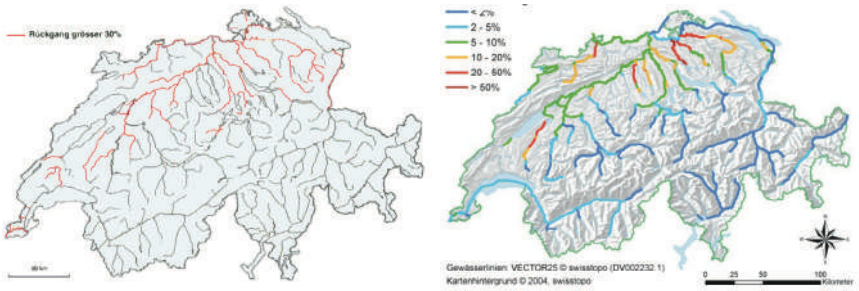


Fig. 2.10 – Mappa dei corsi d'acqua svizzeri: a) in rosso sono evidenziati i casi in cui le popolazioni ittiche sono diminuite del 30%; b) percentuale di portata di effluenti depurati rispetto alla portata totale (Schaerer, 2012).

L'Ufficio Federale dell'Ambiente (UFAM) ha innanzitutto valutato la gamma delle diverse possibilità e della loro possibile applicazione. Ne è risultato lo schema riportato in Tabella 2.8. Stabilito che l'adozione di trattamenti *end-of-pipe*[22] era la soluzione migliore, si è stabilito di prevedere interventi mirati per migliorare l'efficienza di rimozione dei microinquinanti.

L'analisi del sistema di collettamento e depurazione aveva evidenziato che, nel 2005, la depurazione serviva il 97% della popolazione. Considerato che il 2% della popolazione era rappresentato da persone che vivono in zone poco densamente abitate in cui non serve allacciamento alla fognatura, la copertura del servizio risultava intorno al 99%. In base alla legge federale sulla protezione delle acque i comuni e i consorzi di depurazione prelevano per questo una tassa d'uso ispirata al principio del «chi inquina paga», che varia molto da comune a comune a seconda del sistema di trattamento. Per una famiglia svizzera di quattro persone i costi della depurazione vanno dai 20 ai 70 franchi al mese. Nel 2014, il Parlamento ha pertanto creato le basi per introdurre in determinati impianti di depurazione una fase supplementare di trattamento volta a eliminare i microinquinanti. Le nuove disposizioni sono entrate in vigore il 1° gennaio 2016 e prevedevano di potenziare gli impianti di depurazione recapitanti in corsi d'acqua caratterizzati da basso potere di diluizione nei confronti degli effluenti o nel bacino imbrifero di laghi. Nel dettaglio, si è scelto di operare prioritariamente nei seguenti casi:

- impianti con potenzialità superiore a 80000 AE;
- impianti con potenzialità superiore a 24000 AE recapitanti in laghi;
- impianti con potenzialità superiore a 8000 AE recapitanti in corsi d'acqua con rapporti di diluizione effluente/acqua di fiume <10%, per un totale di circa 100 impianti (su 650).

La responsabilità in merito alla determinazione degli impianti da potenziare e dell'attuazione delle misure necessarie di protezione delle acque è stata attribuita ai Cantoni che devono attenersi a tali criteri. In linea di principio, la tecnologia appropriata può essere scelta liberamente. In base alle esperienze maturate finora, tuttavia, le scelte hanno riguardato soprattutto l'ozonizzazione e il dosaggio di PAC. L'UFAM sostiene i Cantoni per quanto concerne l'esecuzione ed è responsabile della riscossione della tassa e del versamento dei contributi della Confederazione. Sulla base del parere dei Cantoni e con l'ausilio di criteri uniformi, l'UFAM valuta se le singole domande danno diritto a indennità.

[22] Le tecnologie "end of pipe" o di fine ciclo devono la loro definizione al fatto che intervengono sul trattamento dell'inquinamento dopo che esso è stato prodotto.

Tab. 2.8 – Alternative prese in considerazione a livello federale (tratta da UFAM, 2012).

Misura	Efficacia
Misure primarie	
Informazione	Dipende dalle sostanze (o dal gruppo di sostanze), applicabile solo per alcuni contaminanti
"Norme sulla produzione e l'uso di specifiche sostanze"	Applicabile solo per alcuni contaminanti
"Divieto di produzione e uso di alcune sostanze"	Applicabile solo per alcuni contaminanti
Separazione alla fonte	
Interventi agli impianti di produzione	Applicabile solo per alcuni contaminanti
Completa riorganizzazione del sistema di gestione delle acque reflue (con separazione, ad esempio, delle urine)	Costi molto alti, tempi molto lunghi (>50 anni)
Misure "end of pipe"	
Trattamenti di affinamento (ozonizzazione, carbone attivo)	Efficace su un'ampia gamma di contaminanti

Al fine di una ripartizione equa dei costi, il Parlamento ha optato per un finanziamento a livello nazionale conformemente al principio «chi inquina paga», tenendo conto del fatto che, anche se gli interventi riguardano solo alcuni impianti, tutta la popolazione trae beneficio da una riduzione dei MIE nelle acque. È stato quindi costituito un fondo, destinato a durare 25 anni e gestito dall'UFAM, al quale contribuiscono tutti gli impianti di depurazione della Confederazione che riscuotono, in aggiunta alla normale tassa per il servizio, 9 franchi all'anno per abitante allacciato destinati appunto al potenziamento della depurazione. È previsto che tali fondi serviranno a finanziare il 75% dei costi di investimento di progetti di potenziamento approvati (il restante 25% sarà a carico dei comuni). Il potenziamento degli impianti di depurazione con una fase supplementare di trattamento contribuirà a migliorare la qualità delle acque. Poiché ciò comporterà un aumento dei costi di gestione, gli impianti che effettueranno un potenziamento saranno esentati dalla tassa.

Sono state stabilite anche le frequenze (da 8 a 24 campioni annui in funzione del tipo e delle dimensioni dell'impianto) e le modalità del campionamento (medio su 24 o 48 ore) per condurre il monitoraggio che dovrà riguardare 6 dei seguenti 12 composti: amisulprid, benzotriazolo, carbamazepina CBZ, candesartan, claritromicina CLA, citalopram, diclofenac DCF, hydrochlorothiazid, irbesartan, mecoprop, metoprololo METOP, venlafaxin.

I primi due impianti potenziati per la rimozione dei MIE sono stati quello di Dübendorf (ZH) Neugut, dove dal 2014 è operativo un post-trattamento con ozono, e quello di Herisau (AR) Bachwis, che, dal 2015, tratta l'effluente con PAC dopo la filtrazione su sabbia, prima di immetterlo nel Fiume Glatt. Una prima valutazione sull'impianto di Dübendorf Neugut ha portato a concludere che la rimozione dei MIE era dell'ordine dell'80%. In Figura 2.11 e in Figura 2.12 sono indicate rispettivamente le rimozioni dei singoli composti e la diminuzione della tossicità (valutata con diversi saggi) dovute all'ozonizzazione finale. Si osserva che nella maggior parte dei casi le rimozioni dei MIE e la riduzione della tossicità ottenute con i tre dosaggi più elevati non sono significativamente diverse tra loro. In realtà, anche i risultati relativi al dosaggio più basso hanno intervalli di confidenza tali da sovrapporsi ai risultati relativi ai dosaggi maggiori, ma, appunto, la variabilità del dato risulta maggiore. In termini generali si sono inoltre osservati, a valle dell'affinamento con ozono o con PAC, un aumento della biodiversità nel recettore e l'eliminazione dei patogeni. Non si è inoltre rilevato alcun effetto tossico imputabile ad una regolare formazione di sottoprodotti tossici dell'ozonizzazione.

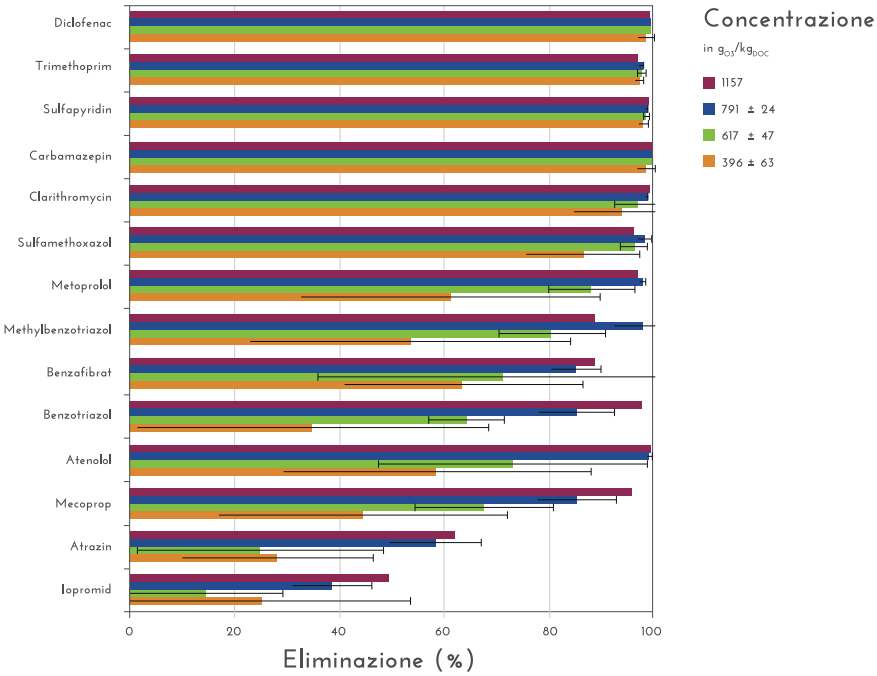


Fig. 2.11 – Rimozione percentuale di una serie di microinquinanti organici con diversi dosaggi di ozono (Schaerer, 2012).

Per quanto riguarda i consumi energetici si stima che l'attuazione degli interventi previsti comporterà un aumento tra il 10% e il 30% per impianto. Su scala nazionale l'aumento stimato sarà dello 0.1% per l'energia elettrica e inferiore a tale valore per l'energia primaria. L'aumento del costo di esercizio potrebbe andare dal 5 al 35% per impianto (7-25% per gli impianti di potenzialità di circa 10000 AE, 2-10% per quelli con potenzialità di circa 100000 AE), corrispondente, su scala nazionale, al 12% del costo annuo per la depurazione e al 6% del costo annuo per lo smaltimento delle acque reflue (rapporto 2012: www.micropoll.ch, www.bafu.admin.ch/micropoll).

Attualmente sono 39 gli impianti sui quali sono stati già inseriti o sono stati progettati o in corso di realizzazione trattamenti aggiuntivi per la rimozione dei MIE, come indicato in Tabella 2.9.

In futuro, misure relative alle acque di scarico industriali e stradali e interventi decentralizzati, come ad esempio il trattamento preliminare delle acque di scarico concentrate, potranno essere adottate in presenza di concentrazioni elevate di prodotti chimici e sostanze attive, come in alcune aziende agricole o industriali. Anche per strade con forte traffico potranno essere realizzati impianto di trattamento specifici per ridurre le immissioni nelle acque. A questo proposito, nel 2013 è stata emanata la Direttiva Trattamento delle acque di scarico sulle Strade Nazionali (ASTRA 18005/2013 V1.30) che fornisce indicazioni precise in merito alla raccolta, al trattamento e allo smaltimento di tali acque in funzione delle caratteristiche delle strade stesse e del traffico giornaliero medio.

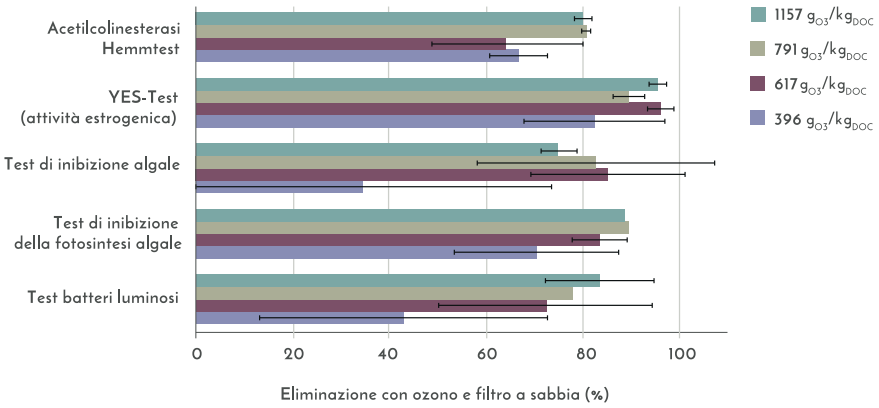


Fig. 2.12 – Diminuzione della tossicità dell'effluente con diversi dosaggi di ozono. I risultati si riferiscono ai test di attività dell'aceticolinesterasi, di effetto estrogenico, di tossicità sulle alghe e di bioluminescenza (Schaerer, 2012).

Tab. 2.9 – Stato attuale degli interventi di potenziamento degli impianti in Svizzera (dati aggiornati al 10.02.2020, elaborati da https://www.micropoll.ch/it/novita/): numero di impianti per tipo di processi.

Processi aggiuntivi	In esercizio	Progettati/ in costruzione
Ozonizzazione + filtrazione a sabbia	4	9
PAC + sedimentazione + filtrazione a sabbia	2	2
Ozonizzazione		
Filtrazione su GAC	1	3
PAC	1	
PAC + filtrazione a sabbia	1	7
Ozonizzazione + filtrazione su GAC	1	
GAC in letto fluido		3
GAC in letto fluido +filtrazione su GAC		3
Ozonizzazione + GAC + filtrazione a sabbia		1
PAC in sistema MBR		1

Nel 2020 è stata emanata una nuova ordinanza, che entrerà in vigore il 1° aprile 2020 con nuovi limiti per le concentrazioni di diversi inquinanti nelle acque superficiali (composti azotati, metalli pesanti, medicamenti, pesticidi organici (Ordinanza del DATEC sulla modifica dell'allegato 2 numero 11 capoverso 3 dell'ordinanza sulla protezione delle acque (OPAc) e indicazioni specifiche per i casi in cui il corpo idrico venga destinato alla produzione di acqua potabile (Tab. 2.10).

2.11 Strumenti di supporto alla pianificazione

Alla luce di quanto esposto nelle pagine precedenti, appare evidente come la pianificazione debba basarsi su una attenta analisi, caso per caso, dei molteplici fattori coinvolti, di tipo tecnico (affidabilità dei processi, complessità, grado di automazione, interferenze col processo depurativo esistente, qualificazione del personale ecc.), economico (valutando attentamente tutte le voci di costo) e, soprattutto ambientale (Bertanza *et al*., 2017).

Su quest'ultimo punto, occorrerebbe, attraverso valutazioni basate sul principio LCA (*Life Cycle Assessment*[23]), poter considerare le diverse categorie di impatto, non limitandosi a valutare i benefici sul corpo idrico ricettore (peraltro, per quest'ultimo aspetto, ricorrendo auspicabilmente all'impiego di saggi biologici, in aggiunta alla caratterizzazione chimica degli effluenti). Si tenga presente, infatti, che l'intensificazione dei trattamenti, nel

[23] Metodologia analitica e sistematica che valuta l'impronta ambientale di un prodotto o di un servizio, lungo il suo intero ciclo di vita (https://bit.ly/333A2DQ).

momento in cui porta indubbi vantaggi in termini di qualità dell'acqua scaricata, causa inevitabilmente un incremento degli impatti su altri comparti (es. uso di risorse naturali, consumo di energia ecc.) (Papa *et al*., 2016).

Proprio l'approccio LCA porta a considerare la distribuzione dei MIE nelle diverse fasi e il bilancio dei carichi, delle rimozioni e del destino di tali contaminanti. Il quadro delle conoscenze che si va formando indica che la presenza nei fanghi è, per molti MIE, rilevabile e non trascurabile. È quindi necessario comprendere in maniera più approfondita e sistematica il ruolo dei solidi sospesi e della linea fanghi ai fini del bilancio complessivo nell'ambito dell'intero impianto. Un punto cruciale è peraltro la disponibilità di riferimenti e metodi affidabili per quantificare il contenuto dei MIE nei fanghi e per effettuare valutazioni ecotossicologiche e di tossicità robuste e affidabili legate alle diverse forme di utilizzo o smaltimento dei fanghi.

La bozza di Decreto Legislativo del 2019 (D.lgs XX del 05.02.2020) "Disciplina della gestione dei rifiuti costituiti da fanghi di depurazione delle acque reflue e attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura", ad esempio, sottolinea che "il metodo di analisi degli idrocarburi C10-C40, applicato ai fanghi di depurazione delle acque reflue e ad altre matrici organiche, quali ammendanti e correttivi, non sembra in grado di distinguere gli idrocarburi di origine minerale da quelli costituiti da grassi animali e vegetali e che pertanto il risultato delle analisi potrebbe essere sovrastimato" e che al momento attuale, benché il CNR-IRSA ci stia lavorando, non è disponibile un metodo che consenta di valutare effettivamente la sola quota di idrocarburi di origine minerale nei fanghi. Tale bozza fa effettivamente un importante passo avanti rispetto alle norme finora vigenti in Italia in materia di utilizzo agricolo dei fanghi (D.lgs 99/1992), introducendo tra i parametri di controllo, oltre ai parametri agronomici e ai principali metalli, la carica di *Escherichia coli*, il test di fitotossicità e diversi inquinanti organici:

- alogeni organici adsorbibili (AOX);
- dietilesilftalato (DEHP);
- nonilfenolo e nonilfenoletossilato (NPE);
- sommatoria dei seguenti idrocarburi policiclici aromatici (PAH): acenaftene, fenantrene, fluorene, fluorantene, pirene, benzo(b,j,k)fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3- c,d)pirene) e di quelli individuati dalla tabella 1, allegato 5 alla parte IV del D.lgs. 152/2006;

Tab. 2.10 – Limiti indicati dalla nuova Ordinanza del DATEC (Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni) per le concentrazioni di inquinanti in acque superficiali.

			Composti azotati				
1	Azoto nitrico (NO_3)*		mg L^{-1}	25	Acque per uso potabile		
			Metalli				
2	***Parametro***		***Unità***	**Totale[1]**	**Disciolto[1]**		
	Cadmio		×g L^{-1}	0.2	0.05		
	Cromo		mg L^{-1}	0.005	0.002 (Cr^{III} e Cr^{VI})		
	Mercurio		×g L^{-1}	0.03	0.01		
	Nichel		mg L^{-1}	0.01	0.005		
	Piombo		mg L^{-1}	0.01	0.001		
	Rame		mg L^{-1}	0.005	0.002		
	Zinco		mg L^{-1}	0.02	0.005		
			Medicamenti				
3	***Parametro***	**CAS**	***Unità***		**Continuo[2]**		
	Azitromicina	83905-01-5	µg L^{-1}	0,18	0,019		
	Claritromicina	81103-11-9	µg L^{-1}	0,19	0,12		
	Diclofenac	15307-86-5	µg L^{-1}		0,05		
			Pesticidi organici				
4	***Parametro***		***Unità***	***Acque destinate alla produzione***		***Acque non destinate alla produzione di acqua potabile[e]***	
	Biocidi e prodotti fitosanitari[3]		µg L^{-1}	0,1		0,1	
	Parametro	**CAS**	***Unità***		**Continuo[2]**		**Continuo[2]**
	Azossistrobina	131860-33-8	µg L^{-1}			0,55	0,2
	Cipermetrina	52315-07-8	µg L^{-1}	0,00044	0,00003	0,00044	0,00003
	Ciprodinil	121552-61-2	µg L^{-1}			3,3	0,33
	Clorpirifos	2921-88-2	µg L^{-1}	0,0044	0,00046	0,0044	0,00046
	Diazinone	333-41-5	µg L^{-1}	0,02	0,012	0,02	0,012
	Diuron	330-54-1	µg L^{-1}		0,07	0,25	0,07
	Epossiconazolo	133855-98-8	µg L^{-1}			0,24	0,2
	Imidacloprid	138261-41-3	µg L^{-1}		0,013	0,1	0,013
	Isoproturon	34123-59-6	µg L^{-1}			1,7	0,64
	MCPA	94-74-6	µg L^{-1}			6,4	0,66
	Metazaclor	67129-08-2	µg L^{-1}			0,28	0,02
	Metribuzin	21087-64-9	µg L^{-1}		0,058	0,87	0,058
	Nicosulfuron	111991-09-4	µg L^{-1}		0,0087	0,23	0,0087
	Pirimicarb	23103-98-2	µg L^{-1}		0,09	1,8	0,09
	S-metolaclor	87392-12-9	µg L^{-1}			3,3	0,69
	Terbutilazina	5915-41-3	µg L^{-1}			1,3	0,22
	Terbutrina	886-50-0	µg L^{-1}			0,34	0,065
	Tiacloprid	111988-49-9	µg L^{-1}	0,08	0,01	0,08	0,01
	Tiametoxam	153719-23-4	µg L^{-1}		0,042	1,4	0,042

*25 mg L^{-1} di nitrato corrispondono a 5,6 mg N L^{-1}
[1] È determinante il valore della concentrazione disciolta. Se è rispettato il valore della concentrazione totale, si può presumere che lo sia anche quello della concentrazione disciolta.
[2] Concentrazione media su un periodo di due settimane.
[3] Per ogni singola sostanza, salvo diversa disposizione qui di seguito indicata

- sommatoria dei composti policlorobifenilici numeri 28, 52, 95, 99, 101, 110, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187 (PCB);
- sommatoria dei policloro-dibenzodiossine e furani e dei congeneri dioxin-like numeri 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189 (PCDD/F + PCB DL);
- idrocarburi (C10-C40);
- toluene;
- sommatoria dei composti organici perfluorurati, inclusi PFOA, PFOS (PFC).

Per tutti i parametri vengono indicati i metodi analitici di riferimento e le frequenze di analisi. La bozza di decreto definisce inoltre modalità e limiti per cui i materiali di recupero sottoelencati cessano di essere classificati come rifiuto:

- composti a base di fosforo ottenuti dal trattamento delle acque reflue o dei fanghi;
- composti a base di fosforo estratti dalle ceneri dell'incenerimento dei fanghi;
- ammendanti per il suolo ottenuti dai fanghi;
- correttivi per il suolo ottenuti dai fanghi.

Il Titolo IV dello stesso decreto entra poi nel merito dell'utilizzo agronomico, paesaggistico e forestale dei fanghi, stabilendo, per i diversi casi, condizioni, limiti e competenze. La definizione delle priorità di intervento dovrà poi basarsi sulle caratteristiche e le destinazioni d'uso dei corpi idrici ricettori. Andrà naturalmente dedicata un'attenzione prioritaria nei casi in cui l'acqua del ricettore venga destinata all'uso potabile o sia in comunicazione con corpi idrici destinati a tale uso.

Un'altra ipotesi percorribile per assegnare delle priorità potrebbe essere il criterio, adottato in Svizzera, basato sulla diluizione dell'effluente ad opera del corpo idrico ricettore.

Altro ambito importante è certamente quello del riutilizzo delle acque reflue in agricoltura per il quale la normativa vigente in Italia prevede una serie di parametri comprendente alcuni microinquinanti organici, ma nessun MIE. A questo proposito va peraltro segnalato che l'Unione Europea sta da tempo lavorando per l'emanazione di nuove norme e che la proposta attualmente in discussione prevede il trattamento terziario per tutte le tipologie di riutilizzo e trattamento terziario seguito da trattamenti avanzati per l'acqua di qualità A, destinata all'irrigazione di colture da radice, a quelle da consumare crude, ove la parte edule sia a diretto contatto con l'acqua, e ad altre colture ad uso alimentare. L'attuazione di tali indicazioni porterebbe quindi a mettere in atto quei processi che consentono di rimuovere i MIE in maniera più efficace delle sequenze convenzionali di trattamento.

2.11.1 Analisi di rischio

Le linee guida "*Carcinogenic Risk Assessment Guidelines*" (https://bit.ly/33582jl) redatte dall'EPA negli anni Ottanta, l'ente americano per la protezione ambientale, sono uno dei primi documenti in cui l'approccio "analisi di rischio" viene descritto per la valutazione degli effetti negativi sulla salute umana dovuti a sostanze pericolose. Nel documento l'approccio viene identificato come uno strumento di supporto alle decisioni, che combina evidenze scientifiche di dati sperimentali e/o modellistici con considerazioni socioeconomiche, tecniche e politiche per decidere se o quanto controllare l'esposizione futura di sostanze cancerogene sospette (U.S. EPA, 1986).

Da allora l'approccio è stato applicato in vari contesti ambientali, diventando un punto chiave all'interno di linee guida e regolamenti internazionali. Ad esempio, all'interno delle "*Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater in Agriculture*" redatte dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO, 2006), l'analisi di rischio riveste un ruolo fondamentale per l'identificazione del rischio microbiologico per i lavoratori e i consumatori dovuto al riuso delle acque reflue depurate in agricoltura. Recentemente, inoltre, l'analisi di rischio è diventato lo strumento per stabilire adeguati standard di qualità inerenti ai MIE all'interno della proposta di regolamento europeo sui requisiti minimi di qualità delle acque reflue destinate al riuso irriguo o alla ricarica di falda (https://bit.ly/3k0BIK2). L'analisi di rischio è anche parte integrante della proposta di revisione di direttiva europea sulle acque potabili, al fine di implementare un nuovo approccio alla gestione del sistema di produzione di acqua destinata al consumo umano, basato non più solo sul controllo del rispetto di standard qualitativi fissati, ma sulla previsione, prevenzione e minimizzazione dei rischi per il consumatore lungo tutta la filiera di produzione e distribuzione dell'acqua potabile nel rispetto del principio di precauzione.

Attualmente, il monitoraggio di migliaia di MIE in diversi comparti ambientali risulta non praticabile dal punto di vista economico. Infatti, sebbene nuove metodologie, come il non-target screening (Singer *et al*., 2016), si stiano sempre più consolidando, il loro costo risulta ancora troppo elevato perché vengano adottate nelle campagne di monitoraggio di routine. Conseguentemente, le campagne di misurazione vengono eseguite in punti specifici del sistema, sia esso potabile o depurativo, con frequenze tipicamente molto ampie (ad esempio mesi), producendo informazioni discontinue nel tempo che potrebbero non riflettere il reale stato di contaminazione (e quindi di rischio) da MIE. Ad esempio, Coutu *et al*. (2013) hanno mostrato come da dati di concentrazione di antibiotici provenienti da due campagne di misurazione in tempi differenti (estate e inverno) in ingresso allo stesso impianto di depurazione, si ottenessero valori medi di concentrazione molto diversi, con valori nella stagione invernale fino a quattro volte maggiori di quelli relativi ad altri periodi dell'anno. Conseguentemente, l'utilizzo delle concentrazioni dei MIE più recalcitranti di una sola campagna comporterebbe una consistente sottostima o sovrastima del rischio ambientale medio generato dall'effluente. In questo contesto, l'analisi di rischio permette, grazie alla modellazione matematica, di sopperire a parte di queste carenze, guidando i decisori sia nella pianificazione delle campagne di monitoraggio, sia nella valutazione e comparazione dei vari scenari possibili di intervento, tecnologici e non, per minimizzare la diffusione dei MIE e il loro impatto su ecosistemi e salute umana.

In breve, condurre un'analisi di rischio si declina nell'eseguire tre operazioni distinte:

- valutazione del rischio (un punto prettamente tecnico e oggetto di questo paragrafo);
- gestione del rischio;
- comunicazione del rischio.

La valutazione del rischio, ambientale o sulla salute umana, dovuto alla presenza di sostanze chimiche o di microrganismi, consiste nella determinazione del livello delle concentrazioni di esposizione rispetto alle soglie di sicurezza derivate da studi ecotossicologici. La determinazione delle concentrazioni di esposizione può derivare da misurazioni di campo e/o da predizioni attraverso modelli matematici. L'utilizzo di modelli matematici, se propriamente validati, può fornire preziose informazioni complementari alle misure esistenti (ad esempio, l'andamento delle concentrazioni tra due campagne di misurazione), tenendo conto dell'influenza delle condizioni specifiche del sistema studiato (U.S. EPA, 1992), con il vantaggio di evitare errori di sottostima o sovrastima, come sopra evidenziato.

La concettualizzazione in termini matematici del sistema di potabilizzazione o di depurazione deve essere definita in base agli obiettivi della modellazione e alla disponibilità di dati. Nello specifico, gli obiettivi della modellazione all'interno di un'analisi di rischio possono essere molteplici:

- fare previsioni stazionarie nel tempo (e quindi di basso costo computazionale), al fine di stimare un valore medio di concentrazione nei comparti ambientali di interesse (acqua reflua depurata, acqua di falda, acqua per l'irrigazione di colture a scopo alimentare, ecc.). Ciò fornisce un primo elemento al decisore per selezionare tra i molteplici MIE quelli di maggiore impatto per la salute umana e/o per l'ambiente, permettendo quindi la prioritizzazione delle misure di controllo a seconda del MIE da rimuovere;
- fare previsioni dinamiche nel tempo (e quindi di più alto costo computazionale), al fine di stimare gli andamenti temporali delle concentrazioni nei comparti ambientali.

Ciò consente l'ottimizzazione della pianificazione di future campagne di misura;
- effettuare analisi di scenario per comprendere gli effetti di una determinata azione sulle prestazioni del sistema, ad esempio valutare l'efficacia in termini di abbattimento delle concentrazioni (e quindi di rischio) di un ulteriore trattamento di potabilizzazione/depurazione rispetto a quelli esistenti. Ciò permette di individuare gli interventi più adeguati e quindi allocare correttamente le risorse, anche economiche, per contrastare efficacemente la diffusione ambientale dei MIE.

2.11.2 Modellazione integrata

La disponibilità di dati è un fattore molto importante nella scelta degli strumenti di modellazione: infatti, sebbene ci siano modelli matematici di dettaglio in grado di predire con precisione l'andamento delle concentrazioni dei MIE nel tempo e nello spazio, essi richiedono molti dati strutturali (geometrie dalla rete di distribuzione potabile o fognaria, tempi di funzionamento di pompe/valvole, ecc.) e di misure per una corretta fase di calibrazione/validazione. Al contrario, modelli più semplici, noti come "concettuali", semplificano di molto la rappresentazione del sistema (ad esempio, la rete fognaria è vista come una serie di reattori completamente miscelati), riducendo al minimo la necessità di dati. Infine, ma non meno importante, l'utilizzo di modelli matematici permette di propagare le incertezze associate alle misure e ai parametri/input dei modelli per fornire al decisore una chiara comprensione dell'impatto di questa incertezza su qualsiasi stima quantitativa finale del rischio.

Nell'ambito della potabilizzazione, è consolidato l'approccio di analisi quantitativa del rischio solo in riferimento a contaminazioni di tipo microbiologico, mentre sono ancora allo studio approcci quantitativi per la valutazione del rischio associato a composti chimici. Si ricorda comunque che l'approccio di valutazione del rischio rientra nella revisione di direttiva europea sulle acque potabili.

In riferimento al riuso in agricoltura di acque reflue depurate e fanghi di depurazione, due recenti studi (Polesel *et al*., 2015 e Delli Compagni *et al*., 2020), hanno combinato modelli concettuali con misurazioni disponibili in database di accesso pubblico per valutare le concentrazioni di esposizione (e quindi il rischio) di vari MIE in colture (mais e grano) a scopo alimentare in casi studio reali. Nello specifico, l'applicazione di questi modelli ha permesso di identificare, tra i vari MIE simulati, quale via di esposizione, tra irrigazione con acqua reflua depurata o applicazione di fanghi di depurazione al suolo agricolo, contribuisse maggiormente al loro accumulo nelle colture. Inoltre, i modelli sono stati utilizzati per verificare l'efficacia di trattamenti di depurazione aggiuntivi e di diverse pratiche di irrigazione come barriera per ridurre il rischio associato ai MIE.

Va in ultimo sottolineato come i modelli utilizzabili per l'analisi di rischio siano funzionali ad un pieno sfruttamento delle potenzialità offerte dagli approcci promossi dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (https://wsportal.org/), e ripresi a livello europeo, che vanno sotto il nome di *Water Safety Plan* (WSP, per le acque potabili) e *Sanitation Safety Plan* (SSP, per le acque reflue). Tali approcci sono oggi affrontati mediante valutazioni qualitative del rischio, che quindi non permettono di tenere in considerazione gli elementi di "non conoscenza" (discontinuità delle misure, interconnessione dei vari comparti, ecc.) e di "incertezza" (errori di misura, dati ecotossicologici non sempre consolidati, ecc.) tipici dei problemi di contaminazione da MIE nei sistemi di potabilizzazione e depurazione. L'analisi di rischio quantitativa costituisce invece uno strumento di supporto al decisore per la pianificazione efficacie e consapevole di tali sistemi.

2.12 Monitoraggio dei MIE e qualità tecnica del Servizio Idrico Integrato (SII)

Le filiere di controllo e trattamento degli attuali impianti di potabilizzazione e di depurazione lombardi non sono pienamente efficaci rispetto al monitoraggio e alla rimozione dei MIE e sono per la maggior parte da integrare per consentire un'efficacia adeguata nei confronti di questi inquinanti. Al momento non è disponibile una ricognizione qualitativa e quantitativa delle reali esigenze di adeguamento delle procedure e degli impianti esistenti del SII lombardo, cioè basata su dei criteri definiti e oggettivi sull'esempio di quanto previsto dalla strategia svizzera. Parte delle campagne analitiche già condotte sono sicuramente un utile strumento di conoscenza della problematica, ma è opportuno procedere, a valle della definizione di un quadro di riferimento univoco, allo sviluppo degli approcci *Water Safety Plans* (WSP) e *Sanitation Safety Plans* (SSP), per realizzare un'analisi di rischio con riferimento alla presenza dei MIE, da cui derivare sia le azioni di monitoraggio da attuare, sia gli eventuali interventi di adeguamento impiantistici da realizzare (nuovi o in sostituzione di quelli già programmati). Questo aspetto è ancora di maggiore importanza nel settore della depurazione, dove il differente destino delle acque depurate, ad esempio nel caso del potenziale riuso irriguo, può comportare la necessità di strategie radicalmente diverse da depuratore a depuratore.

È evidente che eventuali situazioni di criticità riscontate dal Gestore del SII in relazione al tema MIE devono essere successivamente valutate in un'ottica di azioni da intraprendere (investimenti e/o opere di miglioramento o contenimento). In questo contesto si inserisce il tema della valutazione del rischio approcciato tramite i piani di sicurezza dell'acqua trattati sopra.

In un'ottica di approccio preventivo e di prevenzione dei rischi, i Gestori (in accordo con ATS, Agenzia di Tutela della Salute, e ARPA, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente) monitorano tutte quelle situazioni considerate critiche relative ai MIE e, se ritenuto necessario, programmano (secondo priorità) eventuali interventi (generando quindi CAPEX e OPEX). In un contesto di questo tipo, si possono teoricamente generare due scenari:

- nel primo il Gestore propone un aumento di tariffa rispetto al Piano d'Ambito (a valle di nuovi investimenti),
- nel secondo il Gestore non propone una modifica della tariffa, ma sostituisce investimenti inizialmente programmati e non destinati ai MIE con altri, relativi ai MIE, ritenuti prioritari.

In entrambi gli scenari, in ogni caso, una quota parte della tariffa viene comunque "destinata" a coprire investimenti fatti su inquinanti non ancora presenti nelle normative vigenti; pertanto è responsabilità dei Gestori valutare tecnicamente quali interventi possano configurarsi come prioritari e quali no. In tal senso, i piani di sicurezza dell'acqua (e la valutazione del rischio in senso lato) assumono un ruolo determinante. Successivamente, ARERA (Autorità di Regolazione per Energia Reti e Ambiente) calcola la tariffa su proposta dell'ATO (Ambito Territoriale Ottimale) che ha il compito di asseverare la proposta di investimenti da parte del Gestore).

In relazione al tema di analisi dei rischi, i WSP e i SSP fungono da "guida" per i Gestori, indicando le aree in cui devono essere previste attività di miglioramento e/o mantenimento dell'infrastruttura idrica, sia da un punto di vista della qualità sia della quantità di acqua erogata e depurata. In tal senso, i macro-indicatori di qualità tecnica si allineano con il tema dell'analisi di rischio, in quanto si focalizzano sugli aspetti di performance qualitativa/quantitativa. Un eventuale miglioramento della qualità dell'acqua erogata/depurata potrebbe portare ad una riduzione delle situazioni di non conformità, andando a migliorare (come meglio descritto successivamente) il valore di alcuni specifici macro-indicatori.

Dall'altro lato, invece, data l'assenza di limiti normativi specifici, attraverso gli attuali indicatori di qualità tecnica non è possibile scorporare le attività effettuate esclusivamente nell'ambito dei MIE da quelle complessive.

2.12.1 Descrizione generale macro-indicatori M (ARERA)

Ai sensi della Delibera 917/2017/R/IDR del 27/12/2017 sono stati introdotti da ARERA dei criteri per la regolazione della qualità tecnica del Servizio Idrico Integrato, con l'obiettivo di migliorare la qualità delle prestazioni offerte dal Gestore all'utenza.

La valutazione delle performance tecniche dei Gestori si basa su 6 macro-indicatori (M1 - M6), ognuno dei quali volto ad indicare la qualità di specifiche aree di intervento, definendone anche eventuali obiettivi di mantenimento/miglioramento.

Di seguito si riporta una breve descrizione dei sopracitati macro-indicatori:

- M1 - "Perdite idriche", cui è associato l'obiettivo di contenimento delle dispersioni con efficace presidio dell'infrastruttura acquedottistica, definito tenendo congiuntamente conto sia delle perdite idriche lineari (M_1a), sia delle perdite percentuali (M_1b);
- M2 - "Interruzioni del servizio", cui è associato l'obiettivo di mantenimento della continuità del servizio, anche attraverso una idonea configurazione delle fonti di approvvigionamento, definito come rapporto tra la somma delle durate delle interruzioni annue e il numero totale di utenti finali serviti dal gestore;
- M3 - "Qualità dell'acqua erogata", cui è associato l'obiettivo di una adeguata qualità della risorsa destinata al consumo umano, definito, secondo una logica multistadio, tenendo conto: dell'incidenza delle ordinanze di non potabilità (M3a), del tasso di campioni interni non conformi (M3b), del tasso di parametri da controlli interni non conformi (M3c);
- M4 - "Adeguatezza del sistema fognario", cui è associato l'obiettivo di minimizzare l'impatto ambientale derivante dal convogliamento delle acque reflue, definito anch'esso secondo una logica multistadio, considerando: la frequenza degli allagamenti e/o sversamenti da fognatura (M_4a), l'adeguatezza normativa degli scaricatori di piena (M_4b), il controllo degli scaricatori di piena (M_4c);
- M5 - "Smaltimento fanghi in discarica", cui è associato l'obiettivo di minimizzare l'impatto ambientale collegato al trattamento dei reflui, con riguardo alla linea fanghi, definito come rapporto tra la quota dei fanghi di depurazione misurata in sostanza secca smaltita in discarica e la quantità di fanghi di depurazione misurata in sostanza secca complessivamente prodotta;
- M6 - "Qualità dell'acqua depurata": cui è associato l'obiettivo di minimizzare l'impatto ambientale collegato al trattamento dei reflui, con riguardo alla linea acque, definito come tasso di superamento dei limiti dei campioni di acqua reflua scaricata.

2.12.2 Focus sul macro-indicatore M3

Per quanto concerne il macro-indicatore M3, esso individua 5 classi di merito (A – E), come mostrato in Tabella 2.11, alle quali è associato un obiettivo specifico calcolabile sulla base di tre indicatori M3a, M3b e M3c.

L'incidenza delle ordinanze di non potabilità (indicatore M3a) è determinata come numero di utenze interessate da sospensioni o limitazioni dell'uso della risorsa ai fini potabili,

correlato al numero di giorni nell'anno per cui sono risultate vigenti le medesime sospensioni o limitazioni d'uso, e infine rapportato al numero complessivo di utenti finali allacciati al servizio di acquedotto. Per ciascuna ordinanza di non potabilità il gestore è tenuto a conservare i provvedimenti cautelativi adottati dal sindaco per un periodo di 10 anni.

Tab. 2.11 – Descrizione del macro-indicatore M3 (ARERA).

ID	Indicatore	Categoria tariffaria	ID Classe	Classe	Obiettivi
M_3	M_3a - Incidenza ordinanze di non potabilità [%] M_3b - Tasso campioni non conformi [%] M_3c - Tasso parametri non conformi [%]	RES	A	$M_3a = 0$ $M_3b \leq 0.5\%$ $M_3c \leq 0.1\%$	Mantenimento
			B	$M_3a \leq 0.005\%$ $M_3b \leq 0.5\%$ $M_3c > 0.1\%$	M3a = 0 -10% M3c
			C	M3a ≤ 0.005% 0.5% < M3b ≤ 5.0%	Rientro nella classe precedente entro 2 anni
			D	M3a ≤ 0.005% M3b > 0.5%	Rientro nella classe precedente entro 2 anni
			E	M3a > 0.005%	Rientro nella classe precedente entro 2 anni

Per ciascun anno a, l'indicatore M3a relativo a ogni gestore operante in ciascun ATO è esplicitato secondo la formulazione che segue:

$$M3a^a = \frac{\sum U_i^a \cdot t_i^a}{U^a_{tot,ACQ} \cdot 365} \cdot 100 \ [\%]$$

dove:

- U_i^a [–]: rappresenta il numero di utenti finali interessati dall'ordinanza di non potabilità i-esima avvenuta nell'anno a; nel caso di utenze condominiali deve essere conteggiato il numero di utenti indiretti sottesi;
- t_i^a [giorni]: rappresenta la durata dell'ordinanza di non potabilità i-esima avvenuta nell'anno a, intesa come durata dal momento di avvenuta pubblicazione dell'ordinanza al momento di ritiro della medesima da parte dell'autorità preposta;
- $U_{tot,ACQ}^a$ [–]: rappresenta il numero complessivo di utenti finali serviti dal gestore per il servizio di acquedotto, riferito alla data del 31 dicembre dell'anno a; nel caso di utenze condominiali deve essere conteggiato il numero di utenti indiretti sottesi.

Il tasso di campioni da controlli interni non conformi (indicatore M3b) è determinato come numero di campioni di acqua analizzati dal gestore nell'ambito dei controlli interni, effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione, per i quali è stata rilevata una non conformità per uno o più valori di parametro, ai sensi del D.lgs. 31/2001 e s.m.i., rapportato al numero complessivo di campioni di acqua analizzati dal gestore nell'ambito dei detti controlli interni.

Per ciascun anno *a*, l'indicatore M3b relativo a ogni gestore operante in ciascun ATO è esplicitato secondo la formulazione che segue:

$$M3b^a = \frac{C^a_{ACQ\text{-}cnc}}{C^a_{ACQ\text{-}tot}} \cdot 100 \ [\%]$$

dove:

- $C_{ACQ\text{-}cnc}{}^{a}$ [-]: rappresenta il numero di campioni di acqua analizzati nell'anno a dal gestore nell'ambito dei controlli interni effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione e risultati non conformi all'Allegato I, Parte A e/o B e/o C del medesimo decreto;
- $C_{ACQ\text{-}tot}{}^{a}$ [-]: rappresenta il numero complessivo di campioni di acqua analizzati nell'anno a dal gestore nell'ambito dei controlli interni effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione.

Il tasso di parametri da controlli interni non conformi (indicatore M3c) è determinato come numero di parametri non conformi all'Allegato I, Parte A e/o B e/o C del D.lgs. 31/2001 e s.m.i. nei campioni di acqua analizzati nell'anno dal gestore nell'ambito dei controlli interni, effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione, rapportato al numero complessivo di parametri analizzati nell'anno dal gestore nell'ambito dei detti controlli interni.

Per ciascun anno a, l'indicatore M3c relativo a ogni gestore operante in ciascun ATO è esplicitato secondo la formulazione che segue:

$$M3c^{a} = \frac{P^{a}_{ACQ\text{-}pnc}{}^{a}}{P_{ACQ\text{-}tot}{}^{a}} \cdot 100 \ [\%]$$

dove:

- $P_{ACQ\text{-}pnc}{}^{a}$ [-]: rappresenta il numero di parametri non conformi all'Allegato I, Parte A e/o B e/o C del D.lgs. 31/2001 e s.m.i. in tutti i campioni di acqua prelevati nell'anno a dal gestore nell'ambito dei controlli interni effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione;
- $P_{ACQ\text{-}tot}{}^{a}$ [-]: rappresenta il numero di parametri analizzati in tutti i campioni prelevati nell'anno a dal gestore nell'ambito dei controlli interni effettuati sulla rete di distribuzione a valle di eventuali impianti di potabilizzazione;
- Si specifica che devono essere conteggiati tutti i parametri presenti nel D.lgs. 31/2001 e s.m.i., inclusi quelli ai quali è associato un limite qualitativo o consigliato; i parametri compositi sono conteggiati come 1; i pesticidi sono conteggiati per singolo principio attivo determinato.

2.12.3 Focus su macro-indicatore M6

Il macro-indicatore M6 è definito come tasso percentuale di campioni caratterizzati dal superamento di uno o più limiti di emissione in termini di concentrazione dei parametri inquinanti delle tabelle 1 e 2, sul totale dei campionamenti effettuati dal gestore nell'arco dell'anno *a*, ai sensi dell'Allegato 5 alla parte III del D.lgs 152/2006 e s.m.i., sull'acqua reflua scaricata da tutti gli impianti di depurazione - di dimensione superiore ai 2000 AE o 10000 AE, se recapitanti in acque costiere -, presenti al 31 dicembre dell'anno a nel territorio di competenza del gestore dell'ATO considerato. Il macro-indicatore M6 individua 4 classi di merito (A – D), come mostrato in Tabella 2.12, alle quali è anche associato un obiettivo per l'anno successivo, in funzione del valore calcolato secondo la formula seguente:

$$M6^{a} = \frac{\sum_{imp=1}^{N^{*}} (C^{a}_{imp,DEP\text{-}cnc})}{\sum_{imp=1}^{N^{*}} (C^{a}_{imp,DEP\text{-}tot})} \ [\%]$$

dove:

- imp: identifica il generico impianto di depurazione di potenzialità pari o superiore a 2000 AE, o a 10000 AE se recapitante in acque costiere, in servizio al 31 dicembre dell'anno a nell'ATO in cui opera il Gestore;
- N*: rappresenta il numero complessivo di impianti di depurazione, di potenzialità pari o superiore a 2000 AE, o a 10000 AE se recapitante in acque costiere, in servizio al 31 dicembre dell'anno a nell'ATO in cui opera il Gestore;
- $C^{a}_{imp,\ DEP\text{-}cnc}$: rappresenta il numero di campioni eseguiti nell'anno a dal Gestore sulle acque reflue scaricate dal singolo impianto di depurazione (*imp*) di potenzialità pari o superiore a 2000 AE (o a 10000 AE se recapitante in acque costiere), caratterizzati da superamento di uno o più limiti delle tabelle 1 e 2 dell'Allegato 5 alla parte del D.lgs 152/2006 e s.m.i.; nel caso di impianto di depurazione recapitante su suolo, si intendono i limiti della tabella 4 del medesimo Allegato 5, con riferimento ai medesimi parametri delle tabelle 1 e 2;
- $C^{a}_{imp,\ DEP\text{-}tot}$: rappresenta il numero complessivo di campioni eseguiti nell'anno a dal gestore sulle acque reflue scaricate dall'impianto di depurazione *imp* di potenzialità pari o superiore a 2000 AE (o a 10000 AE se recapitante in acque costiere).

Tab. 2.12 – Descrizione del macro-indicatore M6 (ARERA).

ID	Indicatore	Categoria tariffaria	ID Classe	Classe	Obiettivi
M_6	Tasso di superamento dei limiti nei campioni di acqua reflua scaricata [%]	ENV	A	M6 < 1%	Mantenimento
			B	1% ≤ M6 < 5%	'-10% di M6 annuo
			C	5% ≤ M6 < 10%	'-15% di M6 annuo
			D	M6 ≥ 10%	'-20% di M6 annuo

Ai fini della determinazione del macro-indicatore M6, la valutazione puntuale di superamento dei limiti di emissione si intende effettuata con riferimento alle concentrazioni limitatamente ai soli parametri presenti nella tabella 1 (BOD_5, COD, solidi sospesi) e, con riferimento agli impianti di trattamento di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili, nella tabella 2 (azoto totale, fosforo totale) dell'Allegato 5 alla parte III del D.lgs 152/2006 e s.m.i.

2.12.4 Impatto del monitoraggio dei MIE sui macro-indicatori ARERA

Per quanto riguarda i MIE, non esistono, ad oggi, valori di parametro in quanto si tratta di composti che non sono ancora formalmente recepiti in Italia (gli unici valori di riferimento sono quelli che verranno introdotti nella nuova Direttiva Europea). Tuttavia, nonostante non esistano limiti normativi vigenti (eccezion fatta per gli inquinanti sui quali gli Enti Locali si sono espressi, come nel caso della Regione Veneto nei confronti dei PFAS (https://www.regione.veneto.it/web/sanita/dgr-pfas) compete ai Gestori il monitoraggio di tutti quei composti per cui possano esistere situazioni di potenziale contaminazione. Il monitoraggio dei MIE viene realizzato in base alle circostanze caso-specifiche ed eventualmente a fronte di una valutazione del rischio in accordo con ATS e/o ARPA.

Relativamente al macro-indicatore M3 (in accordo alle metodologie di calcolo imposte dalla delibera, si veda il Paragrafo 2.12.2) il monitoraggio dei MIE non trova una precisa collocazione. Se da una parte il numero di campioni/parametri interni ($C_{ACQ\text{-}tot}{}^{a}$ e $P_{ACQ\text{-}tot}{}^{a}$) aumenta, l'eventuale numero di campioni/parametri non conformi ($C_{ACQ\text{-}cnc}{}^{a}$ e $P_{ACQ\text{-}pnc}{}^{a}$) non può aumentare in quanto, non esistendo valori limite, non possono essere formalmente riscontrate situazioni di non conformità. In maniera equivalente, per l'indicatore M6

(Paragrafo 2.12.3 per la metodologia di calcolo), un'azione di monitoraggio di MIE sui reflui va a influenzare solo il parametro $C^{a}_{imp,\ DEP\text{-}tot}$, ovvero il denominatore dell'indicatore M6, andando quindi ad avere un effetto "migliorativo".

Da questo punto di vista, quindi, allo stato attuale qualsiasi attività di campionamento e analisi, svolta per attività di monitoraggio puntuale, su propria iniziativa o su richiesta dell'autorità di controllo, ha un'influenza parziale sugli indicatori di qualità tecnica. Allo stesso tempo, essendo il numero di campioni analizzati per i MIE sicuramente molto inferiore rispetto a quelli normalmente analizzati per il monitoraggio delle acque, è verosimile che questo effetto sia in realtà minimo o, nella maggior parte dei casi, trascurabile.

In maniera aggiuntiva e in relazione a quanto sopra esposto, potrebbe essere opportuno prevedere (all'interno dell'ambito della qualità tecnica regolata da ARERA) dei "sotto-indici" che possano in qualche modo fornire la quantità di campioni/parametri relativi ai MIE monitorati dai Gestori (eventualmente valutabili anche come percentuale del monitoraggio complessivo), slegandoli così dal calcolo sopra definito dei macro-indicatori M3 e M6. In questo modo si riuscirebbe a dare un'indicazione qualitativa dello "sforzo" che il Gestore fa nei confronti del controllo e monitoraggio dei MIE, senza però "alterare" il calcolo degli indicatori.

Come sopra riportato, nel caso in cui gli Enti Locali e/o le autorità di controllo si siano espressi nei confronti di specifici MIE, il macro-indicatore M3 deve necessariamente includere quelle analisi, in quanto si tratta di situazioni per cui esistono formalmente dei limiti e per le quali si possono verificare le non conformità.

2.12.5 Investimenti

Gli investimenti nel settore idrico hanno avuto un importante incremento negli ultimi anni passando, come media nazionale e al nord con valori in linea alla media, da 34 euro pro-capite ante 2016, fino a 44 euro pro-capite programmati nel periodo 2016-2019, che salgono in media a quasi 50 euro pro-capite nel quadriennio 2020-2023. Una crescita importante che tuttavia non consente di colmare il gap infrastrutturale, non solo rispetto alle carenze evidenziate con le procedure di infrazione avviate dalla Commissione Europea, ma anche rispetto ai migliori esempi di gestione dei Servizi Idrici in Europa e al sistema economico e produttivo regionale. Il volume degli investimenti programmati risulta quindi generalmente sottodimensionato rispetto alle esigenze del territorio lombardo e probabilmente non recepisce ancora appieno gli effetti della regolazione della qualità tecnica promossa da ARERA.

A parte le difficoltà connesse con l'emergenza sanitaria COVID-19 iniziata nel febbraio 2020, un aumento degli investimenti nel settore idrico, oltre a diventare un volano per la ripresa economica, è necessario per raggiungere gli obiettivi di riduzione degli impatti ambientali, di mantenimento in buono stato dell'infrastruttura idrica e di qualità delle acque destinate al consumo umano e delle acque reflue reimmesse in ambiente anche rispetto alla presenza dei MIE.

Gli investimenti relativi ai MIE possono essere incentivati tramite la cosiddetta regolazione della qualità tecnica (RQTI) introdotta da ARERA sulla base di specifiche modifiche all'attuale struttura di macro-indicatori e indicatori. Con il nuovo periodo regolatorio 2020-2023 MTI-3 (Deliberazione 27 Dicembre 2019 580/2019/R/IDR Approvazione del metodo tariffario idrico per il terzo periodo regolatorio MTI – 3), ARERA ha infatti inteso promuovere l'efficienza gestionale e il miglioramento della qualità tecnica, oltre a riconoscere obiettivi di sostenibilità energetica ed ambientale connessi all'economia circolare, tra cui l'efficienza energetica, la riduzione dell'utilizzo della plastica , il recupero di energia - elettrica e termica

- e di materie prime, la diffusione di energia da fonti rinnovabili per l'alimentazione degli impianti del Servizio Idrico Integrato, il riuso dell'acqua trattata. Nella prospettiva della definizione del prossimo periodo regolatorio 2024-2027, l'inserimento di un ipotetico obiettivo ambientale riferito alla rimozione dei MIE sarebbe un incentivo per adeguare i programmi di investimento del servizio idrico alla sfida di garantire una qualità dell'acqua oltre gli attuali limiti normativi.

Gli investimenti necessari per affrontare la sfida dei MIE richiedono un'importante capacità finanziaria per il SII e la possibilità di accedere al credito. Con la Deliberazione 8/2020/R/IDR del 21 gennaio 2020, ARERA ha disciplinato le modalità di gestione e utilizzo del Fondo di Garanzia delle opere idriche: uno strumento finanziario finalizzato proprio ad agevolare l'accesso al credito, sostenendo la "bancabilità" dei programmi di investimento e il potenziamento delle infrastrutture idriche. La garanzia è concessa anche per interventi ritenuti necessari all'adeguamento ai parametri di qualità tecnica introdotti da ARERA, a seguito della rilevazione di sostanze inquinanti nelle acque e al perseguimento degli obiettivi di qualità dell'acqua potabile in base alle direttive comunitarie. Come già evidenziato, la ricalibrazione degli indicatori della qualità tecnica in relazione ai MIE potrebbe consentire l'accesso al fondo, ma anche identificare un percorso credibile di mitigazione dell'impatto ambientale per questi inquinanti e di crescita della qualità dell'acqua potabile, che agevolerebbe anche l'utilizzo di altri strumenti finanziari come i Green Bond. Questi strumenti di tipo obbligazionario mirano specificatamente a generare ricadute positive di tipo ambientale.

Per il nuovo periodo regolatorio MTI-3 il vincolo riconosciuto ai ricavi del gestore VRGa in ciascun anno a, è comunque potenzialmente rappresentativo dei costi a copertura degli investimenti e dei costi operativi connessi a MIE. Il vincolo ai ricavi è rappresentato dalla somma di diverse componenti:

$$VRG^a = Capex^a + FoNI^a + Opex^a + ERC^a_{Capex} + ERC^a_{Opex} + RcTOT^a$$

I costi per gli investimenti sono inclusi nelle voci:

- $Capex^a$: costi delle immobilizzazioni, che include gli oneri finanziari, gli oneri fiscali e gli ammortamenti;
- $FoNI^a$ (Fondo Nuovi Investimenti): componente riscossa a titolo di anticipazione per il finanziamento dei nuovi investimenti;
- ERC^a_{Capex}: componente tariffaria riferita ai costi delle immobilizzazioni riconducibili ai costi ambientali, che comprende i costi connessi alle misure tese al ripristino, alla riduzione o al contenimento del danno prodotto afferenti all'attività di depurazione, e in particolare agli interventi di potenziamento e adeguamento degli impianti di depurazione, funzionali ad assicurare un'adeguata qualità della risorsa restituita all'ambiente.

I costi operativi sono inclusi nelle voci:

- $Opex^a$: costi operativi riconosciuti in tariffa;
- ERC^a_{Opex}: è la componente tariffaria a copertura dei costi ambientali e della risorsa;
- $RcTOT^a$: è il recupero totale dello scostamento tra il VRG calcolato ai fini della determinazione del moltiplicatore tariffario e quanto dovuto effettivamente ad ogni gestore i nell'anno (a - 2).

Il metodo tariffario introdotto con la Deliberazione 28 Settembre 2017 665/2017/R/IDR,

sui corrispettivi dei servizi idrici, ha garantito un adeguato flusso di cassa alle gestioni a copertura dei costi efficienti (*full cost recovery*). Anche nel caso dei costi di investimento e operativi connessi con la rimozione dei MIE, il metodo mantiene la capacità di rappresentare questi costi nella tariffa idrica. L'applicazione della tariffa del servizio di depurazione per gli utenti non domestici, determinata utilizzando anche i parametri qualitativi dello scarico, consente di tenere in considerazione parametri aggiuntivi rispetto a quelli "tradizionali" (COD, SST, N e P), attribuendo il costo della rimozione di uno specifico MIE all'utente che lo immette, in modo da applicare pienamente il principio "chi inquina paga". Tuttavia, nell'ipotesi di tale modulazione della tariffa, è opportuno riflettere sui costi da sostenere per la determinazione dello specifico MIE nei reflui scaricati dai singoli utenti e sulla convenienza della scelta.

3.
Microplastiche nel comparto acquatico

[1]Malpei F., [1]Antonelli M., [2]Bergna G., [3]Bernasconi M., [4]Binelli A., [5]Depero L.E., [6]Di Guardo A., [5]Federici S., [1]Gabrielli M., [7]Galafassi S., [1]Gugliandolo M.C., [4]Magni S., [8]Malacrida C., [9]Mossotti R., [5]Pedrazzani R., [10]Sala A., [10]Stefanoni M., [6]Terzaghi E., [7]Volta P.

[1] Coordinatore, Politecnico di Milano, DICA. Piazza Leonardo da Vinci, 32 20133 Milano;
[2] Lariana Depur S.p.A., Via Laghetto 1, 22073 Fino Mornasco (CO);
[3] MM S.p.A., Via del Vecchio Politecnico 8, 20121 Milano;
[4] Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Bioscienze. Via Celoria 26, 20133 Milano;
[5] Università degli Studi di Brescia, DIMI. Via Branze 38, 25123 Brescia;
[6] Università degli Studi dell'Insubria, DiSAT. Via Valleggio, 11 22100 Como;
[7] CNR-IRSA, L.go Tonolli 50-52, 28922 Verbania Pallanza;
[8] Regione Lombardia, DG Welfare, Piazza Città di Lombardia 1, 20124 Milano;
[9] CNR-STIIMA, C.so G. Pella 16, 13900 Biella;
[10] BrianzAcque, Viale Enrico Fermi 105, 20900 Monza (MB).

3.1 INTRODUZIONE

Uno dei problemi più significativi con cui si dovranno confrontare scienziati, risk managers e politici è la gestione del problema dei rifiuti plastici presenti in ambiente, generato dalla produzione e dall'utilizzo di una molteplicità di oggetti realizzati con polimeri plastici.

Le materie plastiche hanno trovato, grazie alla loro elevata versatilità e resistenza, un vasto utilizzo in molti settori, con una crescita esponenziale della produzione. Negli anni '50, quando le prime applicazioni produttive di largo consumo presero piede nella società, la produzione industriale era di sole 1.5 tonnellate all'anno ed è successivamente aumentata fino a raggiungere, nel 2018, il valore di 359 milioni di tonnellate (PlasticsEurope, 2019). Sempre in quell'anno, il settore coinvolgeva in Europa quasi 60000 industrie, la maggior parte delle quali di piccole e medie dimensioni, impiegando oltre 1.6 milioni di persone con un giro di affari di oltre 360 miliardi di euro e contribuendo alle finanze e al welfare pubblico per poco meno di 30 miliardi (PlasticsEurope, 2019). Le 51.210^6 tonnellate impiegate in Europa nel 2018 erano così distribuite in percentuale tra i vari settori economici: 39.9 imballaggi; 19.8 costruzioni; 16.7 elettrodomestici, medicali, meccanica e altro; 9.9 automobili; 6.2 elettricità/elettronica; 4.1 usi domestici e sport; 3.4 agricoltura. L'utilizzo di così ingenti quantitativi di plastica genera altrettanto ingenti quantitativi di rifiuti, la cui gestione è da decenni oggetto di attenzione, nei Paesi avanzati, con l'imposizione prima di tutto di politiche di recupero e riciclo. Nonostante la grande attenzione e le decennali campagne di sensibilizzazione fatte in Europa, i dati del 2018 evidenziano tuttavia che soltanto il 57% del quantitativo utilizzato ($51.2\ 10^6$ t) veniva indirizzato alla raccolta differenziata e, di questo, soltanto il 32% veniva effettivamente riciclato (PlasticsEurope, 2019). La restante parte, in Europa e altre economie avanzate prosegue verso la termovalorizzazione (che per l'Europa rappresenta il 42.6%) o la deposizione in discarica (il 24.9%). Tuttavia, considerando i Paesi in via di sviluppo e le numerose realtà non dotate di adeguati sistemi di raccolta e gestione dei rifiuti, si stima che a livello mondiale una porzione variabile tra 1.7% e 4.6% della produzione globale di plastica finisca negli oceani, ogni anno (Jambeck *et al*., 2015). Una volta liberata in ambiente, proprio per la sua resistenza e refrattarietà alla degradazione biologica e chimica, la plastica può persistere nell'ambiente per centinaia di anni (Krueger e*t al*., 2015). Processi di varia natura portano tuttavia alla sua frammentazione in minuscoli frammenti (microplastiche, MP) che, per la loro leggerezza, possono essere efficacemente trasportati da acqua e vento e diffondersi quindi a tutti i comparti ambientali, viaggiando anche su considerevoli distanze. A questo tipo di frammenti, si aggiungono inoltre microelementi plastici aggiunti ai prodotti, come abrasivi e riempitivi, che possono essere dispersi in ambiente tal quali o tramite l'uso dei prodotti che li contengono.

Le microplastiche risultano, quindi, ubiquitarie in tutti gli ambienti, a partire dagli oceani, dove il problema venne segnalato già a partire dagli anni '70, per poi essere riscontrato in maniera sempre più evidente e frequente dai primi anni 2000, anche nelle zone più remote del globo (Zhang *et al*., 2016).

La Figura 3.1 riporta un quadro generale riassuntivo delle fonti, processi e destino delle microplastiche in ambiente.

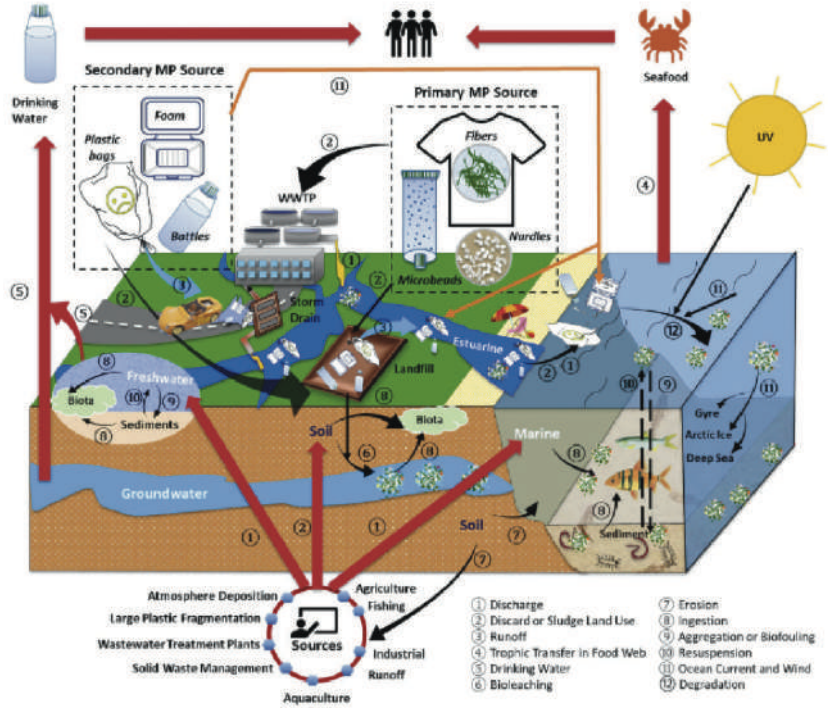


Fig. 3.1 - Fonti, trasporto e destino delle MP in ambiente (Modificato da: Wu *et al*., 2019).

Le ridotte dimensioni permettono ai frammenti di venire ingeriti dal biota e di entrare nelle catene alimentari; evidenze dell'ingestione di microplastiche sono state riscontrate a partire dalle microalghe, fino agli organismi superiori, agli uccelli, ai grandi mammiferi marini e all'uomo.

Il danno dovuto all'ingestione delle microplastiche può essere fisico, dovuto al passaggio nel tratto gastrointestinale di un oggetto appuntito e rigido, unito all' accumulo nell'organismo, qualora le dimensioni non ne consentano l'eliminazione. Le particelle di dimensioni più piccole, nel range dei nanometri (nanoplastiche), possono traslocare all'interno dei tessuti ed accumularsi nelle cellule (Avio *et al*., 2015). Le microplastiche possono, inoltre, essere veicolo di sostanze chimiche, a partire da quelle aggiunte in fase di produzione (coloranti, plasticizzanti o ritardanti di fiamma, fino al 4% in peso) per arrivare alle sostanze che potrebbero essere adsorbite sulla loro superficie e che, se cedute ai tessuti dell'apparato digerente, potrebbero determinare anche potenziali rischi chimici. Infine, alcuni studi riscontrano che la loro superficie è facilmente colonizzata da microorganismi (batteri, microalghe, ecc.) suggerendo che le microplastiche possano risultare veicolo di agenti infettanti.

La letteratura in merito alle microplastiche è negli ultimi 15 anni cresciuta ad un ritmo quasi esponenziale (Fig. 3.2) ed ha esplorato i temi di attenzione e le problematiche prima accennate, portando ad un continuo accrescimento di dati e conoscenze, formando un quadro che non può però essere considerato ad oggi consolidato, né tale da permettere di estrapolare a livello generale alcune delle evidenze osservate.

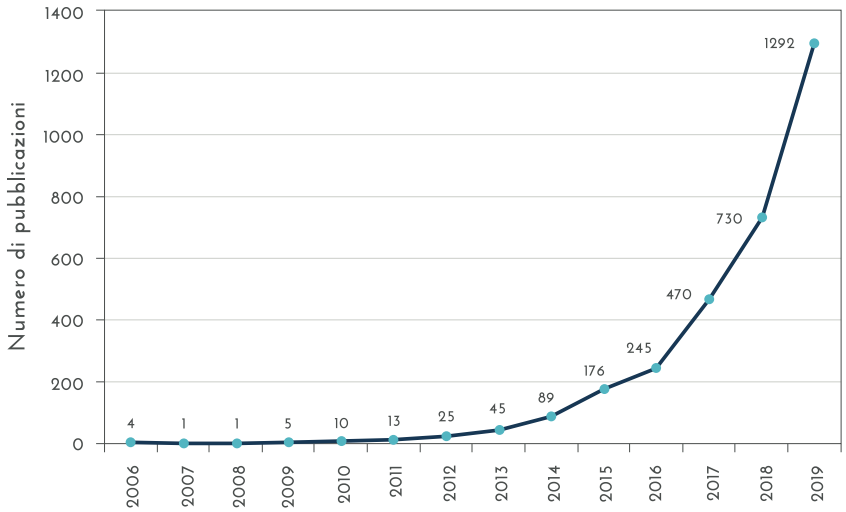


Fig. 3.2 - Numero di pubblicazioni annue calcolato cercando le parole chiave "microplastic*" ed "environment*" nel portale Web of Science.

Pur in mancanza di chiare indicazioni, in campo ecotossicologico, dei danni provocati dall'ingestione delle microplastiche alle attuali concentrazioni ambientali, la comunità scientifica è comunque unanime nel ritenere la loro presenza in ambiente tra i temi di studio di più grande interesse dei prossimi decenni. È inoltre un tema di ampia eco ed interesse anche per i cittadini, gli organi di indirizzo e governo e diversi soggetti economici (ad es. industrie, grande distribuzione...), ai quali giunge in alcuni casi una comunicazione non priva di semplificazioni e toni tali da indurre una visione del problema, ed una percezione del suo rischio, diversa da quella che deriva dalle attuali conoscenze scientifiche e tecniche. Percezione del rischio che rimane soggettiva e quindi variabile, come effetto di differenti valori, competenze e scale di giudizio, di ogni individuo. In questo ambito, la funzione di una corretta divulgazione scientifica e tecnica deve quindi essere quella di promuovere consapevolezza e responsabilità, attraverso una comunicazione seria e trasparente, che informi sulle incertezze e carenze esistenti dal punto di vista scientifico, piuttosto che assumere o comunicare a priori l'assenza o la presenza del rischio (SAPEA, 2019).

Tale è lo scopo del lavoro del sottogruppo SdL Microplastiche, che si è costituito all'interno del GdL-MIE e del presente documento, nel quale si riassume lo stato dell'arte delle conoscenze sulle microplastiche, con un focus specifico sulle acque dolci: non solo le acque superficiali, come fiumi e laghi, patrimonio ecologico di rilevante importanza, ma anche le acque di falda, le acque reflue ed i processi di potabilizzazione e depurazione.

Particolare attenzione è stata posta alle informazioni più utili e concrete quali ad esempio le concentrazioni attuali, i metodi di campionamento, le tecnologie di rimozione, la modellistica predittiva del comportamento e le normative, cercando di dare un quadro esaustivo della

situazione a livello globale e, quando nota, anche a livello nazionale e regionale.

Si conclude la parte introduttiva riportando gli esiti di un sondaggio che il sottogruppo ha voluto svolgere presso diversi Gestori del Servizio Idrico Integrato (SII), prevalentemente in Lombardia, con il supporto del Cluster LE2C, allo scopo di acquisire e descrivere il livello di conoscenze e consapevolezza su questo tema da parte di questo settore, che ha un ruolo fondamentale nella protezione della salute pubblica e nella conservazione della qualità dell'ambiente idrico.

Si conclude la parte introduttiva riportando gli esiti di un sondaggio che il sottogruppo ha voluto svolgere presso diversi Gestori del Servizio Idrico Integrato (SII), prevalentemente in Lombardia, con il supporto del Cluster LE2C, allo scopo di acquisire e descrivere il livello di conoscenze e consapevolezza su questo tema da parte di questo settore, che ha un ruolo fondamentale nella protezione della salute pubblica e nella conservazione della qualità dell'ambiente idrico.

Nelle Figure 3.3(*a,b,c,d*) si riassumono gli esiti principali del sondaggio, al quale hanno risposto complessivamente 13 aziende che gestiscono l'intero ciclo idrico, a parte una che gestisce solo la depurazione, e 21 soggetti così suddivisi come ruoli: Analitico: 8; Conduzione Reti e Impianti: 5, Direzione: 5 e Ricerca&Sviluppo: 3. Il bacino di utenti rappresentato dalle aziende lombarde che hanno risposto è di circa 9500000 abitanti.

Il quadro che emerge, pur non completo e pienamente rappresentativo, fornisce comunque alcune chiare indicazioni, che si possono così sintetizzare:

- presenza di una conoscenza variabile in relazione alle domande inerenti gli aspetti generali (*a*), ma comunque principalmente a livelli di: "*abbastanza*" e "*piena*";
- presenza di una conoscenza in media più bassa, su domande tecniche inerenti la rilevanza del tema per gli impianti di potabilizzazione e depurazione e le rimozioni ottenibili (*b*);
- presenza in quasi tutte le aziende e soggetti non solo di interesse, ma anche di diverse attività in essere funzionali ad affrontare il tema, ritenendo che questo diventerà importante nell'ambito delle proprie attività in un orizzonte temporale di 2-5 anni (*c* e *d*).

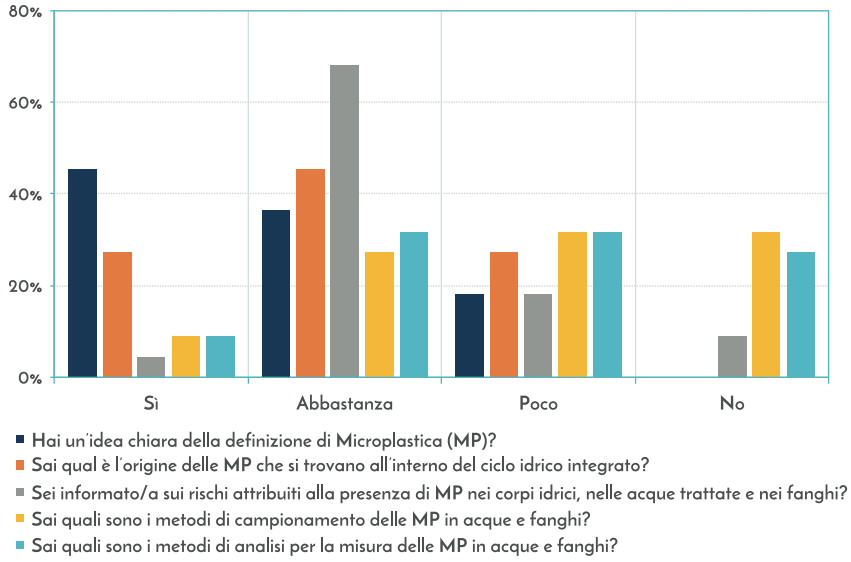


Fig. 3.3a – Esiti sondaggio svolto tra Gestori SII espresso in percentuale delle risposte.

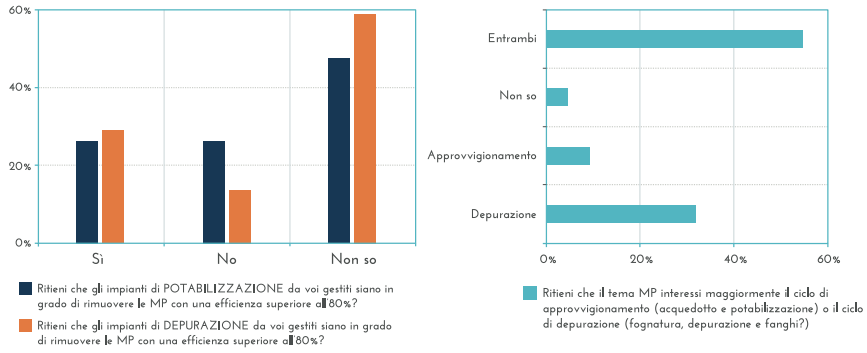


Fig. 3.3b – Esiti sondaggio svolto tra Gestori SII espresso in percentuale delle risposte.

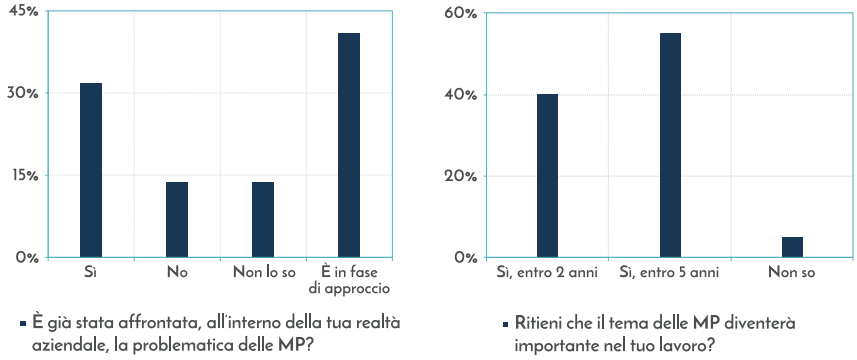


Fig. 3.3c – Esiti sondaggio svolto tra Gestori SII espresso in percentuale delle risposte.

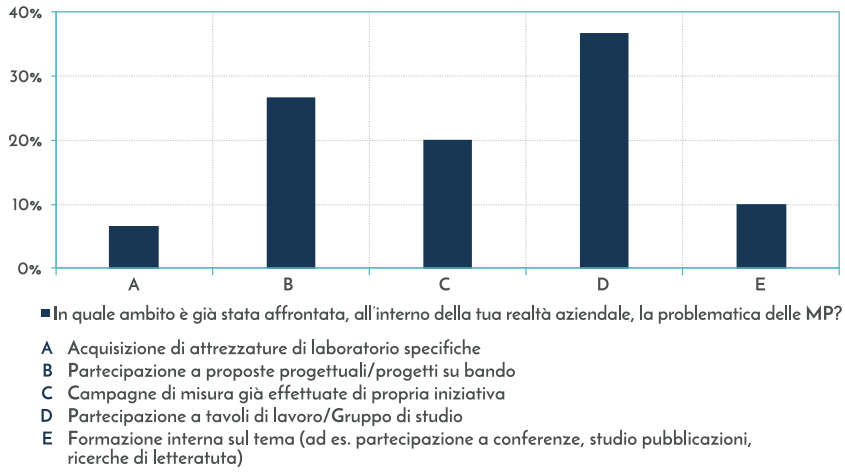


Fig. 3.3d – Esiti sondaggio svolto tra Gestori SII espresso in percentuale delle risposte.

3.2 DEFINIZIONE, CLASSIFICAZIONE E PROSPETTIVE NORMATIVE

Nel presente paragrafo sono fornite le definizioni e la classificazione delle microplastiche, insieme con gli elementi normativi e standard a loro collegabili.

3.2.1 Definizione e classificazione

Con il termine microplastica (MP) ci si riferisce a piccole particelle di materiale plastico, di dimensioni inferiori al millimetro e fino ai micrometri. La definizione esatta è ancora in discussione (Frias and Nash, 2019), ma la maggioranza dei ricercatori concorda nel definire microplastiche le particelle polimeriche con forma regolare o irregolare e con dimensioni comprese fra 1 µm to 5 mm. Vi è una recente proposta di includere le MP nella categorizzazione dimensionale tra 1 e 1000 µm (Hartmann *et al*., 2019) e non < 5 mm, come inizialmente proposto dalla *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA; Arthur *et al*., 2009). I polimeri plastici che più frequentemente si ritrovano come microplastiche sono riportati in Tabella 3.1, con la loro formula chimica, la densità e i principali utilizzi industriali; in Figura 3.4 sono riportate due immagini esemplificative di microplastiche.

Le microplastiche possono avere origine manifatturiera primaria o secondaria. Le primarie sono materie plastiche originariamente prodotte per avere quella dimensione, mentre le microplastiche secondarie provengono dalla frammentazione. Si noti che in anni passati alcuni studi, quali Sundt *et al*., (2014) includevano nelle primarie anche i frammenti generati da macroplastiche che però avessero dimensioni da MP nel momento in cui entravano in ambiente. Le nanoplastiche, che hanno dimensioni caratteristiche nell'ordine dei nanometri, possono provenire da materiale ingegnerizzato o essere prodotte durante la frammentazione di detriti microplastici.

Tab. 3.1 - Polimeri plastici più utilizzati, struttura chimica, densità e principali impieghi (modificato da Crawford & Quinn, 2017).

Polimero	Sigla	Formula	Range di densità (g cm^{-3})	Principali utilizzi
Polistirene	PS	$(C_8H_8)_n$	0.01-1.50	Imballaggi alimentari, coibentazione di edifici e frigoriferi, attrezzatura elettronica, galleggianti nautici (boe)
Polipropilene	PP	$(C_3H_6)_n$	0.88-1.25	Sacchetti, imballaggi, contenitori alimentari riutilizzabili, tubature, parti di automobili
Polietilene	PE	$(C_2H_4)_n$	0.92-0.97	Sacchetti, imballaggi, confezioni, tappi e bottiglie, tubature, oggettistica per la casa, giocattoli, teli usati in agricoltura
Polimetilmetacrilato	PMMA	$(C_5O_2H_8)_n$	1.10-1.25	Schermi reattivi al tocco, schermi protettivi ad alta resistenza (in sostituzione al vetro), box doccia, parti di automobili, vernici
Polivinilcloruro	PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	1.15-1.70	Tubi e profili usati nell'edilizia, infissi, rivestimenti, isolamento elettrico
Polietilene tereftalato o poliestere	PET	$(C_{10}H_8O_4)_n$	1.30-1.60	Bottiglie, filato per indumenti tecnici, borse,
Poliammide 6 o nylon 6	PA 6	$(C_6H_{11}NO)_n$	1.12-1.14	Filato per calze da donna, costumi, indumenti tecnici e attrezzatura sportiva (lenze, vele), reti da pesca
Poliammide 6,6 o nylon 6,6	PA 66	$(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$	1.05-1.38	Filato per abbigliamento tecnico, tessuti per la casa, attrezzatura sportiva (lenze, vele), reti da pesca
Acrilonitrile butadiene stirene	ABS	$(C_8H_8{\cdot}C_4H_6{\cdot}C_3H_3N)_n$	1.00-1.21	Tubi, oggettistica, giocattoli

3.2.2 Evidenze scientifiche e legislazione

Fino ad oggi, l'inquinamento da plastica ha fatto parte del più ampio sviluppo e attuazione della politica di gestione dei rifiuti, basata sulla Direttiva quadro sui rifiuti (Direttiva 2008/98/CE), la cui ultima revisione (https://bit.ly/31yhN7j) impone agli Stati di coordinarsi considerando anche gli obblighi previsti dalla legislazione internazionale ed europea in materia di acque.

L'origine delle microplastiche in ambiente è attribuita per lo più alla inadeguata gestione

dei rifiuti solidi e alla mancanza di consapevolezza pubblica. Il tema viene affrontato in altri due settori legislativi: la legislazione ambientale (con particolare attenzione alla protezione marina) e la legislazione che si occupa dei prodotti e dell'imballaggio dei prodotti. A livello politico più generale, è discusso nella strategia plastica europea (https://bit.ly/2Rneyvc) e nel piano d'azione europeo per l'economia circolare, "*Closing the loop*" (https://bit.ly/2V8kBEW), dove però le micro- e nano- plastiche non sono esplicitamente menzionate.

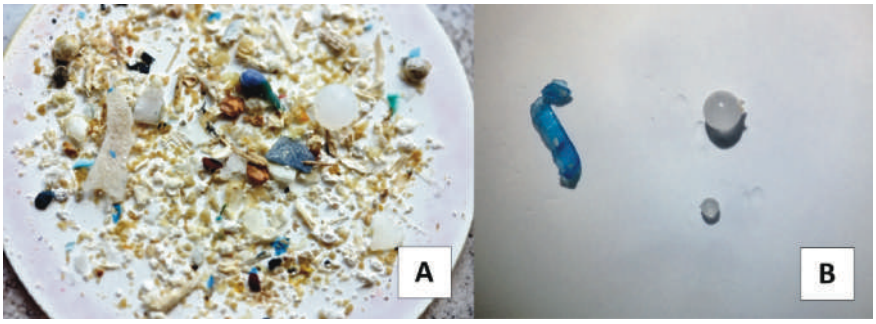


Fig. 3.4 - Esempio della presenza di MP in un campione prelevato dal F. Lambro con le numerose particelle interferenti presenti (A); esempi di diverse tipologie di MP presenti nei campioni ambientali (B).

La revisione più completa della legislazione relativa alle microplastiche è lo studio del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente del 2017 che si è concentrato su rifiuti marini in plastica e microplastiche (https://bit.ly/2VbviGS). Esso riesamina sommariamente le leggi e le iniziative esistenti a livello internazionale, regionale e volontario e suggerisce uno stretto coordinamento delle autorità di tutto il mondo per affrontare il problema.

Nel maggio 2018, la Commissione europea ha proposto il "Divieto di materie plastiche monouso", che è stato approvato dal Parlamento europeo nell'ottobre 2018. La direttiva mira a ridurre l'inquinamento dei dieci articoli di plastica monouso (SUP) più comunemente trovati sulle spiagge (Commissione europea, 2018). La base scientifica di questa direttiva si basa sui dati di monitoraggio ambientale relativi ai rifiuti da spiaggia (https://bit.ly/2RlijBm). La direttiva sostiene che la plastica è altamente persistente, spesso ha proprietà dannose e subisce un trasporto ambientale transfrontaliero, proprietà paragonabili a quelle degli inquinanti organici persistenti ai sensi della Convenzione di Stoccolma delle Nazioni Unite.

In uno studio per la Commissione europea è stato fatto un primo tentativo di valutare PEC (concentrazioni ambientali previste) e PNEC (concentrazione priva di effetti) per le microplastiche aggiunte nei prodotti. L'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA) ha esaminato la necessità di restrizioni all'uso di particelle di microplastica aggiunte intenzionalmente, per ridurne il rilascio nell'ambiente. La proposta dovrebbe tagliare le emissioni di almeno l'85 %, riducendo il rilascio di 400000 tonnellate di microplastica nell'arco dei 20 anni successivi alla sua introduzione. Al momento della stesura di questo rapporto era previsto che il comitato per la valutazione dei rischi (RAC) e il comitato per l'analisi socioeconomica (SEAC) dell'ECHA fornissero un parere consolidato sulla restrizione proposta in materia di microplastica aggiunta intenzionalmente entro giugno 2020.

Le misure dovranno includere la riduzione delle emissioni di plastica nel sito di produzione, durante l'uso o alla fine del ciclo di vita, grazie a componenti aggiuntivi tecnologici negli impianti di depurazione (vedere Paragrafi 3.7 e 3.8). Importanti sono anche le disposizioni per favorire

l'uso di materiali alternativi, la progettazione sicura o circolare di prodotti o la promozione di un comportamento più responsabile dei consumatori, ed essere basate su accordi volontari, oppure da leggi *ad-hoc*. Al momento, l'efficacia e la rilevanza delle diverse opzioni politiche rispetto alla riduzione dei rischi attuali e futuri delle NMP è ancora in discussione.

Grazie alla decisione della Commissione Europea 2017/848 (https://bit.ly/2yEUMok), gli Stati membri devono garantire che i livelli di MP (comprese le microplastiche sulla superficie dell'acqua, nella colonna d'acqua, nei sedimenti e negli organismi marini) non causino danni all'ambiente costiero e marino. Non sono stati ancora stabiliti criteri legislativi specifici basati sul rischio per gli NMP, sebbene siano stati pubblicati i primi valori di soglie ecologiche.

Il Centro comune di ricerca (CCR) dell'UE ha fornito un'analisi più approfondita degli impatti dei rifiuti marini, compreso l'inquinamento da plastica, nel rapporto "Danni causati da rifiuti marini" (https://bit.ly/30I28TE), che non menziona specificamente gli NMP. Il danno si distingue in tre diverse categorie a) vita marina e agli habitat; b) rischio diretto o indiretto per l'uomo e c) impatti socioeconomici. Il rapporto afferma inoltre che gli effetti indiretti hanno maggiori probabilità di avere un impatto a livello di popolazione e che tali effetti sono molto difficili da dimostrare.

Un altro documento che esamina in modo specifico la base scientifica per la regolamentazione dei rifiuti marini sono i due rapporti GESAMP delle Nazioni Unite (https://bit.ly/39UVN8S e https://bit.ly/3b5s0vH), in cui si illustrano i fondamenti su cui si basano le normative esistenti in materia di protezione marittima.

Le nuove direttive che si stanno proponendo riguardanti le nano e microplastiche (NMP) seguono "l'approccio incrementale" (Reins, 2017), che è ora comune alla regolamentazione delle nuove tecnologie, nonché alla regolamentazione dei rischi appena percepiti. L'approccio prevede che di fronte ad un nuovo rischio o allo sviluppo di una nuova tecnologia, il quadro normativo esistente venga sottoposto a scansione per la sua idoneità nei confronti dell'obiettivo normativo in questione. Nel caso dell'UE, la decisione è fortemente influenzata dal principio di precauzione. La Tabella 3.2 elenca (in modo non esaustivo) alcune leggi in cui le NMP sono considerate, in modo diretto o indiretto, anche se ancora non esiste un quadro globale.

3.2.3 Attività di standardizzazione

Le attività di standardizzazione nel campo della plastica relative agli aspetti ambientali e di sostenibilità sono discusse nei sottocomitati tecnici ISO/TC 61/SC 14 e CEN/TC 249/WG 24 e da UNIPLAST (Ente Italiano di Unificazione nelle Materie Plastiche). L'attenzione è focalizzata sulla biodegradabilità, l'impatto ambientale, l'efficienza delle risorse (inclusa l'economia circolare), la caratterizzazione delle plastiche nell'ambiente, la gestione dei rifiuti, il riciclaggio organico, meccanico e chimico.

Le microplastiche sono definite come tutti i pezzi di plastica con dimensioni inferiori ai 5 mm (0.2 inch) [ISO/TR 24524:2019]. L'insieme delle norme ISO di interesse sono riportate in Tabella 3.3. Non comprendono standard su tossicità e tossicocinetici; ma si raccomanda che i metodi analitici siano ulteriormente sviluppati e standardizzati per le microplastiche e anche per le nanoplastiche, al fine di valutare la loro presenza, identità e quantificare la loro quantità negli alimenti.

3.2.4 Considerazioni conclusive

La legislazione relativa all'inquinamento da plastica può essere raggruppata in misure volte a: autorizzare il mercato di materiali e prodotti che possono generare MP; proteggere l'ambiente marino e a gestire i rifiuti. Nell'attuale legislazione pertinente per questi tre gruppi, le MP non sono in generale menzionate esplicitamente. Non sono stati ancora stabiliti criteri legislativi specifici basati sul rischio per le MP in quanto sono stati pubblicati pochi rapporti completi e studi di monitoraggio. A causa della mancanza di dati certi, il principio di precauzione ha fatto parte delle basi dell'attuale regolamento.

Tab. 3.2 - Elenco di alcune norme riguardanti le MP.

Paese	Provvedimento
UE	REACH (EC 1907/2006) Plastiche biodegradabili e microplastiche intenzionalmente aggiunte.
	Proposta di DIRETTIVA DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO sulla riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente (COM(2018)340).
	DIRETTIVA 2019/904 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 5 giugno 2019. Riduzione dell'incidenza di alcuni prodotti di plastica sull'ambiente.
Italia	Divieto di commercializzazione dei bastoncini per la pulizia delle orecchie non biodegradabili e non compostabili e dei prodotti cosmetici da risciacquo ad azione esfoliante o detergente contenenti microplastiche Legge 205/2017.
	DISEGNO DI LEGGE: Disposizioni per prevenire e ridurre i rifiuti in plastica per la tutela degli ecosistemi terrestri e marini28 maggio 2019: assegnato (non ancora iniziato l'esame).
	DISEGNO DI LEGGE: Misure per il recupero della plastica e delega al Governo per l'adozione di incentivi finalizzati alla raccolta della plastica in mare15 luglio 2019: assegnato (non ancora iniziato l'esame).
USA	Microbead free Waters: Legge che proibisce l'aggiunta di microsfere di plastica nella fabbricazione di determinati prodotti per la cura della persona, come il dentifricio.
Corea del Sud	Proposte di modifiche al "Regolamento sugli standard di sicurezza dei cosmetici", luglio 2019.
Cina	Restrizioni alla fabbricazione, importazione e vendita di prodotti per la cura personale e cosmetici contenenti microsfere di plastica.
Canada	Microbeads in Toiletries Regulations: Regolamenti vietano la produzione, l'importazione e la vendita di articoli da toeletta usati per esfoliare o pulire microsfere contenenti plastica, inclusi farmaci non soggetti a prescrizione medica e prodotti per la salute naturale.
Francia	Il decreto n.2017-291 del 6 marzo 2017 vieta l'immissione sul mercato di prodotti cosmetici da risciacquo per esfoliazione o pulizia contenenti particelle di plastica solida.
Nuova Zelanda	Waste Minimization (Microbeads) Regulations: Il l4 dicembre 2017 la Nuova Zelanda ha pubblicato i regolamenti per la minimizzazione dei rifiuti (microsfere) 2017. Dopo un periodo di tolleranza di sei mesi, il produttore e la vendita di prodotti di lavaggio che contengono microsfere per determinati scopi sono ufficialmente banditi dal 7 giugno 2018.
Irlanda del Nord	The Environmental Protection (Microbeads) Regulations (Northern Ireland) 2018 SR 2019 No.18.
Belgio	Il Belgio ha notificato alla Commissione europea un progetto di piano per eliminare gradualmente le microplastiche in tutti i prodotti di consumo entro il 2019.

Una vasta gamma di misure si è rivelata utile per affrontare l'inquinamento da plastica, come tasse, divieti, EPR e accordi volontari. Tutte le misure hanno aspetti positivi e negativi. Ciò suggerisce che lo sviluppo di interventi di diverso tipo per portare ad una significativa riduzione dei quantitativi attuali e futuri di MP. Gli usi della plastica che presentano i rischi più elevati saranno correlati a volumi elevati, profili ad alta emissione e/o alle proprietà pericolose dei materiali. Al momento non è disponibile una panoramica sistematica delle opzioni strategiche e della loro efficienza e rilevanza previste per ridurre i rischi attuali e futuri di MP.

Le conoscenze e le prove scientifiche costituiscono solo una dei diversi elementi rilevanti nella valutazione delle azioni per la gestione di un problema come quello delle microplastiche e il bilanciamento è lasciato ai processi di coinvolgimento a monte e ai dialoghi tra tutte le parti interessate

Tab. 3.3 - Standard ISO pubblicati.

Codice	Standard pubblicati
ISO 10210:2012	Metodi per la preparazione di campioni per i test di biodegradazione di materie plastiche
ISO 13975:2019	Determinazione della biodegradazione anaerobica finale delle materie plastiche nei sistemi di digestione dei liquami controllata - Metodo mediante misurazione della produzione di biogas
ISO 14851:2019	Determinazione della biodegradabilità aerobica finale delle materie plastiche in un mezzo acquoso – Metodo misurando la domanda di ossigeno in un respirometro chiuso
ISO 14852:2018	Determinazione della biodegradabilità aerobica finale delle materie plastiche in un mezzo acquoso – Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta
ISO 14853:2016	Determinazione della biodegradazione anaerobica finale delle materie plastiche in un sistema acquoso – Metodo mediante misurazione della produzione di biogas
ISO 14855-1:2012	Determinazione della biodegradabilità aerobica finale dei materiali plastici in condizioni di compostaggio controllato – Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta - Parte 1: Metodo generale
ISO 14855-2:2018	Determinazione della biodegradabilità aerobica finale dei materiali plastici in condizioni di compostaggio controllato - Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta - Parte 2: Misurazione gravimetrica dell'anidride carbonica sviluppata in un test su scala di laboratorio
ISO 15270:2008	Materie plastiche - Linee guida per il recupero e il riciclaggio dei rifiuti di plastica
ISO 15985:2014	Determinazione della biodegradazione anaerobica finale in condizioni di digestione anaerobica ad alto contenuto di solidi - Metodo mediante analisi del biogas rilasciato
ISO 16620-1:2015	Contenuto biobased - Parte 1: principi generali
ISO 16620-2:2019	Contenuto biobased - Parte 2: Determinazione del contenuto di carbonio biobased
ISO 16620-3:2015	Contenuto biobased - Parte 3: Determinazione del contenuto di polimeri sintetici biobased
ISO 16620-4:2016	Contenuto biobased - Parte 4: Determinazione del contenuto di massa biobased
ISO 16620-5:2017	Contenuto biobased - Parte 5: Dichiarazione del contenuto di carbonio biobased, contenuto di polimeri sintetici biobased e contenuto di massa biobased
ISO 16929:2019	Determinazione del grado di disintegrazione delle materie plastiche in condizioni di compostaggio definite in un test su scala pilota
ISO 17088:2012	Specifiche per materie plastiche compostabili
ISO 17422:2018	Aspetti ambientali - Linee guida generali per la loro inclusione negli standard
ISO 17556:2019	Determinazione della biodegradabilità aerobica finale dei materiali plastici nel suolo misurando la domanda di ossigeno in un respirometro o la quantità di anidride carbonica sviluppata
ISO 18830:2016	Determinazione della biodegradazione aerobica di materiali plastici non galleggianti in un'interfaccia con acqua di mare/sedimenti sabbiosi - Metodo misurando la domanda di ossigeno nel respirometro chiuso
ISO 19679:2016	Materie plastiche – Determinazione della biodegradazione aerobica di materiali plastici non galleggianti in un'interfaccia acqua di mare/sedimenti - Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta
ISO 20200:2015	Determinazione del grado di disintegrazione dei materiali plastici in condizioni di compostaggio simulato in un test su scala di laboratorio
ISO 22404:2019	Determinazione della biodegradazione aerobica di materiali non galleggianti esposti a sedimenti marini - Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta
ISO/TR 21960:2020	Materie plastiche - Aspetti ambientali - Stato delle conoscenze e metodologie
ISO 22526-1:2020	Impronta di carbonio e ambientale delle materie plastiche a base biologica - Parte 1: Principi generali

Tab. 3.3 (continua) - Standard ISO in discussione.

Codice	Standard in sviluppo
ISO/AWI TR 4763	Aspetti ambientali - Analisi dei termini pertinenti utilizzati nel settore e necessità di standardizzazione
ISO/FDIS 22403	Valutazione della biodegradabilità intrinseca dei materiali esposti a inoculi marini in condizioni di laboratorio aerobico mesofilo - Metodi di prova e requisiti
ISO/FDIS 22526-2	Impronta di carbonio e ambientale delle materie plastiche a base biologica –Parte 2: Impronta di carbonio del materiale, quantità (massa) di CO2 rimossa dall'aria e incorporata nella molecola di polimero
ISO/DIS 22526-3	Impronta di carbonio e ambientale delle materie plastiche a base biologica - Parte 3: Impronta di carbonio di processo, requisiti e linee guida per la quantificazione
ISO/WD 22526-4	Impronta di carbonio e ambientale delle materie plastiche a base biologica-Parte4: Impronta ambientale (totale) (valutazione del ciclo di vita)
ISO 22766	Determinazione del grado di disintegrazione delle materie plastiche negli habitat marini in condizioni reali di campo
ISO/CD 23517-1	Pellicole biodegradabili in pacciame da utilizzare in agricoltura e orticoltura-Parte 1: Requisiti e metodi di prova relativi a biodegradazione, ecotossicità e controllo dei componenti
ISO/CD 23832	Metodo di prova per la determinazione del tasso di degradazione e del grado di disintegrazione delle materie plastiche esposte a matrici ambientali marine in condizioni di laboratorio
ISO/CD TR 23891	Materie plastiche - Riciclaggio - Necessità di standard
ISO/DIS 23977-1	Determinazione della biodegradazione aerobica di materie plastiche esposte all'acqua di mare – Parte 1: Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica evoluta
ISO/DIS 23977-2	Determinazione della biodegradazione aerobica di materie plastiche esposte all'acqua di mare-Parte 2: Metodo misurando la domanda di ossigeno nel respirometro chiuso
ISO/CD 24187	Principi per lo sviluppo di standard per le procedure di indagine della plastica in matrici ambientali e materiali correlati

3.3 METODI DI CAMPIONAMENTO DELLE MP

Nel presente paragrafo saranno descritte le principali metodologie di campionamento delle microplastiche (MP) in ambienti lotici (fiumi) e lentici (laghi), nonché in impianti di depurazione e in acque potabili. Considerando la natura estremamente differente dei comparti considerati, devono essere seguite diverse strategie di raccolta dei campioni, che consentano un corretto e rappresentativo monitoraggio delle MP in matrici complesse e ricche di materiale interferente. Le MP, inoltre, in base alla densità del polimero che le compone, possono galleggiare in acqua o depositarsi, oppure rimanere per lungo tempo in sospensione, quando la loro densità è prossima a quella dell'acqua. Potranno, quindi, essere rinvenute sia nella frazione acquosa (colonna d'acqua o zona superficiale per le plastiche a bassa densità) che in quella solida, sul fondo dei corpi idrici (sedimenti e fanghi di depurazione per le plastiche ad alta densità), rendendo indispensabile un campionamento specifico ed integrato per entrambe le matrici.

È inoltre opportuno riferirsi ad alcune precauzioni generali, utili ad eliminare o ridurre il più possibile la contaminazione del campione. Tali precauzioni sono tanto più essenziali quanto più bassa sia la concentrazione attesa nel campione.

Innanzitutto, è assolutamente necessario l'impiego di materiali *plastic free* in tutte le attrezzature utilizzate nel campionamento, trasporto e conservazione del campione, la vestizione degli operatori con tessuti e materiali di origine naturale e, infine, prevedere anche un campione di controllo costituito, ad esempio, da un filtro che accompagni sempre l'operatore in tutte le fasi di prelievo e di preparazione del campione.

Nel caso in cui non si potesse evitare di utilizzare componenti in plastica, bisogna conoscerne la composizione e utilizzare dei bianchi di controllo, al fine di poterne eventualmente tenere conto in fase di valutazione dei risultati. È poi opportuno processare tempestivamente i campioni, normalmente conservati al buio a 4 °C, al fine di ridurre il rischio di contaminazione e di un loro eventuale *weathering*, che ne potrebbe modificare la composizione polimerica.

3.3.1 Campionamento nei fiumi

Per tale matrice ambientale si consiglia d'individuare più stazioni di campionamento lungo il corso del fiume, dalla sorgente alla foce, in maniera tale da identificare eventuali fonti d'inquinamento da MP, nonché stimare l'apporto di questi inquinanti verso il corpo recettore.

Nella matrice acquosa di ecosistemi fluviali è solitamente necessaria la filtrazione di centinaia di litri di acqua per riuscire a campionare un numero rappresentativo di MP, valore che può essere modificato dal tempo di raccolta e dalla velocità della corrente. Per questa tipologia di campionamento è possibile utilizzare reti da plancton (plancton *net*), calate controcorrente e dotate di flussimetro per calcolare il volume di acqua filtrata durante la fase di raccolta. In questo contesto, è molto importante la scelta della dimensione delle maglie (*mesh*) della rete, che deve prendere in considerazione la quantità di particolato sospeso, per evitare il rapido impaccamento del sistema di raccolta, nonché la frazione dimensionale di MP che s'intende campionare. Sebbene il *range* delle maglie filtranti utilizzate per il campionamento di MP sulla superficie dei corpi idrici sia molto ampio, variando da 50 fino a 3000 µm (Hidalgo-Ruz *et al*., 2012), la scelta dovrebbe ricadere sull'utilizzo di reti da plancton con maglie fini, limitando in tal modo la sottostima della contaminazione, anche alla luce della recente proposta di includere le MP nella categorizzazione dimensionale tra 1 e 1000 µm (Hartmann *et al*., 2019). Un giusto compromesso potrebbe essere, pertanto, l'utilizzo di reti da plancton con maglie di 300 µm, che consentano la filtrazione di decine di m^3 di acqua prima dell'impaccamento. D'altro canto, il campionamento della colonna d'acqua, che nei fiumi è ancora poco frequente, può essere effettuato tramite l'utilizzo di pompe sommerse che dirigano il flusso su batterie di setacci in acciaio per la filtrazione della matrice stessa (Paragrafo 3.4). I risultati derivanti da campionamenti di questo tipo possono essere espressi come numero di MP m^{-3} di acqua filtrata.

Per il campionamento dei sedimenti dal letto del fiume, la raccolta può essere condotta utilizzando delle benne, per quanto riguarda l'interfaccia acqua-sedimento, o tramite carotaggi, per investigare gli strati più profondi. I risultati ottenuti con queste modalità di campionamento possono essere espressi come numero di MP m^{-2} di superficie di sedimento, oppure come numero di MP m^{-3} o kg di sedimento campionato (Klein *et al*., 2018).

Considerando la variabilità intrinseca delle matrici trattate, si consiglia di effettuare un campionamento integrato, sia delle acque che del sedimento, in un arco temporale ristretto e con situazioni meteorologiche favorevoli e costanti.

3.3.2 Campionamento nei laghi

Per il campionamento delle MP nelle acque lacustri si usano solitamente protocolli simili a quelli utilizzati per le acque marine. Le reti da plancton con maglia calibrata da circa 300 µm sono le più utilizzate, anche se come già sottolineato per il campionamento dei fiumi, in questo modo si effettua una sottostima delle MP realmente presenti e per questo motivo può essere consigliato utilizzare maglie più fini. Tra i numerosi modelli di retini sviluppati per la ricerca e il monitoraggio, le MP vengono solitamente campionate con retini di tipo "Manta" (Masura *et al*., 2015; Figura 3.5), dotati di una imboccatura rettangolare di 50-60 cm di larghezza e con un'altezza di 16 – 25 cm, e caratterizzati dalla

presenza, ai lati dell'imboccatura, di ali galleggianti che garantiscono il campionamento dello strato più superficiale. La rete è generalmente lunga alcuni metri per garantire una superficie filtrante di dimensioni sufficienti e alla fine di essa è presente un bicchiere di raccolta, facilmente scollegabile per il recupero del campione. Le reti possono essere dotate di flussimetro, per calcolare il volume di acqua filtrata, di modo che i risultati possano essere espressi come numero di MP per unità di superficie e/o unità di volume filtrati. In assenza di una rete di tipo Manta, possono venire utilizzati comuni retini da plancton, avendo l'accortezza di mantenere costantemente immersa in acqua solo una parte dell'apertura della rete, così da campionare la superficie, e dotati di flussimetro per stimare la concentrazione di MP, che in questo caso è meglio esprimere come numero di MP m^{-3} non essendo direttamente confrontabile la misura rispetto a quella ottenuta con la rete di tipo Manta.

Il retino così strutturato viene, quindi, trascinato sulla superficie del lago a una velocità costante di circa 2-3 nodi (non oltre per evitare di creare turbolenza all'imboccatura della rete) per un intervallo di tempo prestabilito, generalmente tra i 30 minuti e i 60 minuti, mantenendo una rotta quanto più lineare. Nonostante i galleggianti laterali permettano di stabilizzare la rete, è necessario che essa sia lontana dalla turbolenza generata dal motore e dallo scafo stesso della barca e, quindi, la sua posizione ottimale è laterale alla barca, fissata a un tangone o altro strumento apposito (es. verricello).

Data la relativamente bassa concentrazione delle MP nelle acque lacustri, così come la loro distribuzione spaziale e temporale disomogenea, occorre prestare particolare attenzione ai campionamenti. Le prime variabili da tenere in considerazione sono quelle metereologiche: sono da preferirsi giornate senza vento, in assenza di moti ondosi e senza eventi di pioggia particolarmente intensi nei giorni immediatamente precedenti. Deve essere predisposto un numero sufficientemente alto di ripetizioni dello stesso transetto di campionamento, in modo da assicurare una statistica significativa. Infine, la posizione dei transetti nella topografia del lago deve essere scelta in funzione delle caratteristiche dell'area di indagine e dello scopo del progetto. Deve essere, ad esempio, valutata la distanza da zone d'immissione diretta, quali foci di fiumi o scarichi di depuratori e la presenza di aree di naturale accumulo dei materiali galleggianti, dovute alla presenza di correnti locali.

Fig. 3.5 – Retino di tipo Manta durante il suo utilizzo (foto per gentile concessione di Sathicq María Belén, Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR).

Nonostante la bassa densità di molte particelle di MP ne determini il galleggiamento, un prolungato stazionamento in acqua provoca la formazione di un biofilm batterico sulla loro superficie, con un conseguente aumento della densità complessiva, portando a un galleggiamento non strettamente circoscritto alla superficie (Rummel *et al*., 2017). Per indagare questo aspetto è possibile ricorrere all'utilizzo di retini da plancton con flussimetro trainati con un movimento verticale che permetta un campionamento integrato della zona meno profonda della colonna d'acqua, oppure attraverso il prelievo con bottiglie a strappo o con pompe peristaltiche che consentono il prelievo selettivo a specifiche profondità. Nonostante a livello scientifico ci sia un ampio consenso riguardo la necessità di approfondire questo aspetto, i casi riportati in letteratura non sono ancora sufficientemente numerosi per determinare quale approccio possa essere migliore, rendendo al momento impossibile delineare una procedura operativa univoca.

3.3.3 Campionamento di acque sotterranee e di acque potabili

Il campionamento delle acque sotterranee, delle acque lungo la filiera di potabilizzazione e di quelle poi distribuite richiede una particolare cautela, al fine di eliminare o ridurre al minimo possibili contaminazioni del campione dovute alla presenza pressoché ubiquitaria di MP nell'aria (Wesch *et al*., 2017).
Preliminarmente alle operazioni di prelievo è necessario definire quali siano gli obiettivi del monitoraggio, al fine di valutare l'opportunità di prelevare la prima acqua flussata, oppure un determinato volume in seguito a opportuno flussaggio (Koelmans *et al*., 2019). Inoltre, nel caso in cui si intenda verificare l'efficienza di un trattamento di potabilizzazione, sarà necessario definire anche i punti e i tempi di campionamento in funzione degli schemi impiantistici e delle condizioni di processo, analogamente a quanto previsto per il campionamento dei diversi parametri fisici, chimici e microbiologici.
La letteratura scientifica riporta ampi intervalli di volumi prelevati, a partire da 0.5 L (Kosuth *et al*., 2018) fino a 2500 L (Mintenig *et al*., 2019). Il volume da prelevare deve essere stabilito in funzione della sensibilità della metodica di rilevazione e delle caratteristiche dell'acqua che, data l'origine (acque sotterranee e/o trattate e/o distribuite), presenta un grado di contaminazione molto ridotto rispetto alle altre matrici oggetto del presente capitolo.

La filtrazione dell'acqua può avvenire direttamente sul campo, collegando un apparato filtrante alla bocca di prelievo dei campioni oppure in laboratorio, mediante impiego di strumentazione convenzionale. In ogni caso è preferibile evitare contatti con l'ambiente circostante e preferire soluzioni che prevedano l'isolamento del filtro. Qualora ciò sia inevitabile, è necessario eseguire filtrazioni di controllo per quantificare la contaminazione ambientale. Nel caso in cui s'intenda effettuare direttamente l'analisi delle MP presenti sul filtro sarà necessario accertarsi che esso non generi interferenze, né alteri i segnali da rilevare, scegliendo un materiale idoneo (politetrafluoroetilene, ossidi di alluminio, fibra di vetro, policarbonato, ecc.; Pivokonsky *et al*., 2018). La portata di flussaggio e il *mesh* del filtro devono essere definiti in funzione delle caratteristiche dell'acqua, dei volumi in gioco e degli obiettivi dell'indagine.

3.3.4 Campionamento negli impianti di depurazione

A causa dell'enorme quantità di particolato sospeso e materiale grossolano presente, specialmente nelle acque in ingresso a un impianto di depurazione, l'utilizzo di reti da plancton è sconsigliato. Il campionamento della matrice acquosa può essere condotto utilizzando, ad esempio, pompe o secchi metallici (Sun *et al*., 2019 e citazioni al suo interno). In linea generale, le pompe permettono di prelevare un volume elevato di acqua, ma il loro uso risulta essere più idoneo in matrici con poco particolato sospeso, come gli effluenti. D'altro canto, l'utilizzo di secchi metallici potrebbe essere il giusto compromesso per la raccolta di queste matrici con un metodo omogeneo lungo tutta la filiera di depurazione,

dal refluo grezzo all'effluente, sebbene consentano il prelievo solamente di alcune decine di litri di acqua. Considerando, comunque, la più alta concentrazione di MP presenti generalmente nei reflui rispetto ai corpi idrici naturali, la raccolta di 30-50 L di campione sembra essere sufficiente per un monitoraggio significativo (Magni *et al*., 2019).

La matrice acquosa deve essere successivamente filtrata. Questa azione può essere effettuata utilizzando una batteria di setacci in acciaio, in maniera tale da distribuire, su base dimensionale, il carico organico e il materiale più grossolano sulla superficie delle griglie dei setacci, evitandone un rapido impaccamento. Le maglie di filtrazione più utilizzate in questa fase hanno una dimensione compresa tra 10 e 500 µm (Lares *et al*., 2018 e citazioni al suo interno; Sun *et al*., 2019 e citazioni al suo interno). Tuttavia, un giusto compromesso può essere rappresentato, come limite inferiore di filtrazione, da setacci con maglie di 60 µm (Murphy *et al*., 2016, Magni *et al*., 2019), in modo da raccogliere anche la frazione fine di MP (Magni *et al*., 2019). I risultati di questa tipologia di monitoraggio possono essere espressi come numero di MP L^{-1} di refluo filtrato.

Per quanto riguarda la raccolta dei fanghi di depurazione, questo campionamento può essere condotto in maniera simile ai sedimenti, prelevando i fanghi direttamente dal fondo dei sedimentatori o lungo la linea fanghi. A causa dell'elevata concentrazione di MP che normalmente vengono rinvenute in questa matrice, possono essere raccolte piccole quantità di fango (5-20 g, Sun *et al*., 2019; 50 mL, Magni *et al*., 2019). I campioni, successivamente, vengono conservati a 4 °C in attesa dei successivi trattamenti relativi alla caratterizzazione delle MP in essi contenute. I risultati delle MP rilevate sono da esprimersi con riferimento al peso secco di fango.

Considerando l'elevata variabilità intrinseca dei reflui, si consiglia di effettuare un campionamento integrato, sia della matrice acquosa che dei fanghi di depurazione, in un arco temporale ristretto e con situazioni metereologiche favorevoli e costanti. Diversamente, i prelievi di campioni lungo la linea fanghi dovrebbero essere effettuati tenendo conto dei tempi di permanenza nelle diverse fasi.

3.3.5 Considerazioni conclusive

Com'è possibile evincere da quanto riportato nei paragrafi precedenti, attualmente non esistono metodiche standardizzate e univoche per il campionamento delle MP nelle varie matrici ambientali. In uno scenario così eterogeneo, risulta assolutamente necessario valutare preliminarmente la tipologia di matrice che s'intende monitorare, in maniera da effettuare un campionamento esente da errori associati soprattutto a una sottostima della contaminazione da MP, a causa di prelievi errati del campione (reti con maglie troppo ampie, raccolta/filtrazione di insufficiente quantità di campione, strumentazione analitica non adeguata, etc.). Aspetto altrettanto importante nelle attività di monitoraggio delle MP è la predisposizione di campioni di bianco per stimare il livello di contaminazione atmosferica e legata al laboratorio che potrebbe interferire con la quantificazione delle particelle effettivamente presenti nella matrice analizzata. Tale aspetto risulta importante soprattutto durante le fasi di raccolta di acque potabili, in quanto la più bassa concentrazione di MP rispetto alle acque superficiali potrebbe essere facilmente alterata da fibre e altre particelle di natura sintetica presenti nell'aria e accidentalmente veicolate nella matrice.

3.4 METODI DI ANALISI DELLE MICROPLASTICHE

Con il termine "analisi" di una microplastica si può intendere la determinazione di diversi parametri, ciascuno dei quali ha una propria importanza ed utilità specifica, ai fini della

conoscenza globale sia della loro presenza in ambiente, che del destino nelle acque naturali, negli impianti di potabilizzazione e depurazione. I cinque parametri principali sono, in ordine alfabetico:

- colore: i colori più comunemente utilizzati nella produzione di materie plastiche destinate al consumo urbano sono il bianco e colori chiari in generale. È possibile comunque trovare plastiche di qualsiasi colore, dalle plastiche trasparenti, alle plastiche nere, passando per ogni diversa pigmentazione del polimero. Il colore è uno dei parametri più facilmente verificabili attraverso l'indagine visiva e può anche servire per un veloce tentativo di classificazione durante i campionamenti sul campo. Per un'identificazione conclusiva è necessario in ogni caso procedere con analisi successive per la determinazione della composizione, come descritto nel Paragrafo 3.4.2;
- composizione chimica: è un aspetto cruciale e fondamentale per la loro identificazione. Si veda il Paragrafo 3.4.2 per una descrizione dettagliata dei metodi di misura;
- concentrazione o numero: la letteratura riporta sia diverse metodologie di estrazione, che discordanti parametri utilizzati per la quantificazione delle MP. La standardizzazione delle metodologie è ancora lacunosa ed è il motivo principale per cui sussistono discrepanze nelle stime dell'inquinamento globale da microplastiche. In generale, la quantità di microplastiche è espressa come numero, peso o dimensione per unità di volume, o area, campionati (Riversa *et al*., 2019);
- dimensione: il metodo più comunemente utilizzato per una rapida classificazione delle microplastiche in classi dimensionali si basa sull'utilizzo di una serie di setacci in colonna in maglie di acciaio inossidabile;
- forma: le microplastiche in ambiente hanno una vasta gamma di forme, in continuo mutamento a causa dell'azione di frammentazione e degradazione. È possibile riconoscere in generale particelle di forma arrotondata, allungata (fibre) o angolata. Per la determinazione della forma, l'analisi al microscopio ottico, accoppiata a software di analisi di immagine resta la pratica più largamente utilizzata.

In ogni caso, l'analisi di campioni ambientali per la valutazione delle microplastiche (MP) è un processo multi-step che include: la preparazione del campione (omogeneizzazione o pre-concentrazione), l'estrazione e successiva purificazione delle MP, l'identificazione e la quantificazione delle particelle polimeriche (GESAMP 2015). Nel presente paragrafo verranno discussi i principali metodi di trattamento preliminare del campione per poter poi procedere con le tecniche di analisi e quantificazione delle MP.

3.4.1 Trattamento preliminare del campione

La corretta analisi strumentale delle MP non può prescindere da un'appropriata procedura preliminare che ne consenta la separazione dalla matrice campionata, in quanto le dimensioni micrometriche delle particelle ne complicano notevolmente l'identificazione nei vari campioni, richiedendo un approccio analitico più sofisticato rispetto all'analisi delle macroplastiche (Klein *et al*., 2018). Occorre premettere che, fino ad oggi, non esiste un metodo univoco e standardizzato, ma sono disponibili diverse tecniche per il trattamento preliminare del campione, nessuna delle quali è stata validata riguardo, ad esempio, alla percentuale di recupero delle MP. Nonostante la pletora di metodologie oggigiorno utilizzate, è possibile suggerire alcune attenzioni che dovrebbero essere sempre seguite per impedire non solo il mancato recupero delle MP, ma anche l'eventuale contaminazione del campione, soprattutto da fibre sintetiche provenienti dall'ambiente o dagli indumenti dell'operatore stesso. È, dunque, necessario, come già indicato, che: 1) in ogni fase di preparazione del campione sia presente un filtro di "bianco" che accompagni sempre l'operatore e che venga anch'esso successivamente analizzato per il contenuto di MP; 2) compiere tutte le operazioni, o almeno quelle possibili, sotto una cappa a

flusso laminare, in grado di diminuire o impedire del tutto la contaminazione ambientale (Magni *et al*., 2019).

Entrando maggiormente nel dettaglio, la fase che accomuna tutti i trattamenti preliminari di campioni (acqua e sedimenti) prelevati in ecosistemi naturali è la separazione delle MP dal resto del materiale prelevato. Infatti, la matrice ambientale può contenere una gran quantità di materiale (es. scaglie di legno, foglie, pietruzze, argille, sabbie, limo, piccoli organismi, macroplastiche) che può interferire notevolmente con l'identificazione delle MP. Ciò rende assolutamente necessaria l'applicazione di metodi specifici per la separazione delle MP dal resto del campione per rendere più semplice, veloce e precisa la successiva fase di riconoscimento strumentale. Questo processo comporta quattro *step* differenti (Klein *et al*., 2018):

1. rimozione del materiale naturale più grossolano (pretrattamento);
2. separazione delle MP dal materiale interferente rimasto;
3. filtrazione del campione;
4. digestione chimica o enzimatica del materiale residuo (post-trattamento).

I primi due passaggi, ed eventualmente anche il quarto, possono essere evitati nel caso di campioni di acque potabili o di falda che non dovrebbero contenere materiale interferente. Queste operazioni devono essere condotte con estrema attenzione, accertandosi di non eliminare anche le MP eventualmente rimaste attaccate al materiale estraneo separato. Il campione viene inizialmente setacciato in modo da trattenere il materiale più grossolano che, prima di venire eliminato, deve essere sottoposto sia a un controllo visivo sia a un suo risciacquo con una soluzione ipersalina (si veda qui di seguito), che sarà successivamente recuperata nel campione per evitare perdita di particelle polimeriche (Binelli *et al*., 2020).

La tecnica più comunemente impiegata per effettuare il secondo passaggio è basata sulla separazione per densità mediante una soluzione ipersalina, che consente alle MP di rimanere in superficie, mentre il resto del materiale tende a precipitare sul fondo. Nella maggior parte degli studi su campioni acquosi viene utilizzata una soluzione ipersalina di NaCl, come proposto da Thompson *et al*. (2004), ma esistono applicazioni su campioni di sedimento in cui sono stati impiegati anche ioduro di sodio, cloruro di zinco e tungstato di sodio (Vianello *et al*., 2013; Nuelle *et al*., 2014), che permettono di ottenere soluzioni a densità superiore. Infatti, la maggior limitazione nell'impiego della soluzione ipersatura di NaCl è rappresentata dal fatto che la densità massima raggiungibile (ρ~1.2 g cm^{-3}) non consente un'efficace separazione dei polimeri a maggiore densità, quali il cloruro di polivinile (PVC), il polietilene tereftalato (PET) e il poliossimetilene (POM), presenti soprattutto nei sedimenti. In questi casi, si debbono quindi usare altre soluzioni ipersature, quali quelle di tungstato di sodio (ρ~1.6-1.8 g cm^{-3}), ioduro di sodio (ρ~1.6-1.8 g cm^{-3}) e cloruro di zinco (ρ>1.6-1.7 g cm^{-3}). L'impiego di questo tipo di soluzioni è, però, limitato sia dai maggiori costi sia da problemi legati al loro corretto smaltimento.

La soluzione ipersatura sarà, a questo punto, filtrata ed il filtro sul quale si saranno depositate le MP sarà sottoposto all'ultimo passaggio di post-trattamento, che consiste nella digestione del materiale organico residuo mediante l'impiego di sostanze ossidanti o enzimi. La distruzione chimica avviene prevalentemente mediante l'impiego di perossido d'idrogeno, anche se sono state impiegate miscele di perossido d'idrogeno e acido solforico e le cosiddette reazioni Fenton-*like* (Liebezeit and Dubaish, 2012; Imhof *et al*., 2013; Yonkos *et al*., 2014). Questo è un passaggio molto delicato perché l'impiego di sostanze troppo aggressive potrebbe danneggiare o distruggere i polimeri più sensibili a condizioni fortemente ossidanti o che diventano instabili in soluzioni acide, come ad esempio il polimetilmetacrilato (PMMA) o i policarbonati.

I trattamenti enzimatici sono stati sviluppati specificatamente per campioni d'acqua contenenti una gran quantità di organismi marini (Cole *et al*., 2014). Per la loro eliminazione sono stati proposti diversi metodi basati sull'impiego di singole proteinasi K oppure di miscele enzimatiche (proteinasi, lipasi anilasi, chitinasi, cellulasi), il cui impiego è però fortemente limitato sia dagli elevati costi e tempi di analisi, così come dall'impossibilità di eliminare completamente i detriti naturali.

Solamente dopo aver eseguito tutti questi passaggi preliminari, i campioni di MP potranno essere finalmente analizzati per la loro valutazione quali-quantitativa. I pre-trattamenti relativi ad altre matrici, quali i reflui, seguono obiettivi e percorsi concettualmente simili a quelli sopra riportati per le acque naturali, pur con significative differenze legate alla maggior presenza di solisi sospesi e altri interferenti.

3.4.2 Metodi di misura

Le materie plastiche sono costituite da polimeri sintetici formati da un vasto assortimento di composti chimici con caratteristiche anche molto differenti tra loro. Nella letteratura scientifica sono descritti diversi metodi per lo studio della composizione di MP, includendo metodi termo-analitici, spettroscopia Raman, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) o, più in generale, tecniche di spettroscopia vibrazionale e cromatografia liquida (Hidalgo-Ruz *et al*., 2012; Li *et al*., 2018; Prata *et al*., 2019), come riportato in Tabella 3.4.

Tab. 3.4- Metodi per l'analisi e identificazione delle microplastiche.

Metodo	Vantaggi	Svantaggi	Parametri
Ispezione Visiva	I campioni di microplastiche possono essere identificati rapidamente, fornendo un quadro generale dell'abbondanza delle microplastiche in un breve tempo e a basso costo.	Non è possibile determinare la natura dei campioni ed è necessario accoppiare tecniche analitiche più avanzate per l'identificazione	È possibile una valutazione preliminare di colore, numero, dimensione e forma.
Metodi termo-analitici	Alta sensibilità e riproducibilità. Non è necessario l'utilizzo di solventi e non sono, quindi, presenti interferenze dovute al background.	Limite sulla dimensione dei campioni e database commerciali disponibili solo per una selezione di polimeri.	È possibile determinare la composizione del polimero.
Cromatografia Liquida	Alta sensibilità e riproducibilità.	Limite sulle tipologie di polimeri a cui può essere applicata e necessità di diversi mg di campione per condurre l'analisi.	È possibile determinare la composizione del polimero.
Spettroscopia FT-IR	Non distruttivo, veloce e alta riproducibilità. Le nuove tecniche emergenti di μ-FTIR con *imaging* e *mapping* automatico rendono possibili acquisizioni veloci di centinaia di spettri in una singola analisi. Database commerciali ben consolidati.	Campioni di dimensioni inferiori a 10-20 ×m non possono essere analizzati. Difficoltà di analisi per campioni trasparenti. I campioni devono essere pretrattati per rimuovere matrici di origine ambientale.	È possibile determinare la composizione del polimero. Strumenti accoppiati ad *imaging* automatico rendono possibile anche la determinazione di numero, dimensione e forma.
Spettroscopia Raman	Micro-Raman permette l'analisi di particelle tra 1 e 20 μm, con elevata risoluzione spaziale. Possibilità di avere *mapping* automatico dei campioni.	Alta interferenza in termini di fluorescenza di contaminazioni biologiche. Le analisi richiedono tempi elevati di acquisizione.	È possibile determinare la composizione del polimero. Strumenti accoppiati ad *imaging* automatico rendono possibile anche la determinazione di numero, dimensione e forma.

Parallelamente alle tecniche analitiche più avanzate, l'ispezione visiva del campione (*visual sorting*) al microscopio ottico è una pratica largamente utilizzata per una rapida analisi quantitativa e un conteggio preliminare delle MP presenti in un campione. È, tuttavia, chiaro come una successiva analisi sia necessaria per una corretta e completa identificazione delle MP (Qiu *et al*., 2016). Protocolli di colorazione attraverso, ad esempio, il colorante Nile Red possono essere applicati per aumentare l'accuratezza dell'ispezione visiva (Erni-Cassola *et al.*, 2017), anche se tale tecnica non è esente da errori di riconoscimento. In breve, i campioni di MP vengono incubati con il colorante, anche per tempi brevi di 10-30 minuti, e successivamente vengono ispezionati al microscopio a fluorescenza. Nonostante sia stato dimostrato come molti materiali biologici e naturali (alghe, legno, piume, conchiglie di molluschi) non vengano effettivamente colorati (Maes *et al*., 2017), diversi polimeri, come policarbonato, poliuretano, polietilentereftalato e polivinilcloruro, danno segnali colorimetrici molto bassi (Erni-Cassola *et al*., 2017), così come anche le fibre sintetiche (Tamminga *et al*., 2017). In alcuni casi, tuttavia, l'utilizzo di tali protocolli di colorazione può fornire un semplice e veloce metodo di preselezione dei campioni, da inviare successivamente alle tecniche analitiche più avanzate per la caratterizzazione chimica finale.

I metodi termo-analitici per l'analisi qualitativa e quantitativa di MP comprendono la pirolisi accoppiata a gas-cromatografia e spettrometria di massa (pyrolysis-GC/MS) e la termo-gravimetria accoppiata a spettrometria di massa (TGA-MS) (Fries *et al*., 2013). I campioni prevedono un primo trattamento a temperatura elevata, al fine di produrre una degradazione termica, e i prodotti di degradazione risultanti vengono inviati allo spettrometro di massa per l'identificazione polimerica. I dati vengono poi confrontati con gli standard di riferimento per l'identificazione e la determinazione della concentrazione dei campioni analizzati. Tuttavia, queste tecniche presentano una notevole limitazione riguardo alla dimensione dei campioni che è possibile analizzare (> 500 µm), che le rendono quindi non applicabili in maniera estesa all'identificazione delle MP.

Attraverso l'utilizzo della cromatografia liquida (Hintersteiner *et al*., 2015), i campioni vengono dapprima disciolti in solventi selezionati e la distribuzione delle diverse masse molari viene misurata mediante cromatografia ad esclusione dimensionale (Size Exclusion Chromatography, SEC). La quantificazione si effettua mediante analisi cromatografica ad alta prestazione (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Tuttavia, sebbene le prestazioni di tale tecnica siano molto elevate, anche se ristrette a pochi polimeri, come polistirene e polietilentereftalato, è richiesta una quantità non indifferente di campione (diversi mg) per procedere con l'estrazione necessaria per condurre le analisi.

Nella rosa delle tecniche analitiche disponibili, le spettroscopie vibrazionali restano le tecniche maggiormente utilizzate per la caratterizzazione chimica di macro e microplastiche (Käppler *et al*., 2016). I metodi basati su spettroscopie vibrazionali sono non distruttivi, estremamente accurati ed applicabili anche a particelle di dimensione inferiore al millimetro. Tra le tipologie di analisi troviamo la spettroscopia FT-IR e la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR) (Rani *et al*., 2019), per le quali esistono anche database commerciali ben consolidati. I polimeri più facilmente identificabili per mezzo di queste tecniche sono il polipropilene (PP), il polietilene (PE) e il polistirene (PS), utilizzati comunemente nel settore degli imballaggi, sebbene i database disponibili ad oggi offrono spettri di riferimento per la maggior parte dei polimeri e monomeri presenti in commercio.

L'analisi chimica dei polimeri può essere effettuata anche per mezzo della spettroscopia Raman (Araujo *et al*., 2018), con la quale è possibile ottenere, in aggiunta, anche

informazioni circa la struttura cristallina del polimero. Spettroscopia FT-IR e spettroscopia Raman sono tecniche complementari ed entrambe producono uno spettro basato sull'interazione della luce con le molecole componenti il polimero, benché il principio fisico alla base delle due interazioni sia differente. In particolare, la spettroscopia FT-IR si basa sul cambio nel momento di dipolo di un legame chimico e questo rende la tecnica estremamente utile nel caso dell'identificazione di molecole con gruppi funzionali polari, come i gruppi carbonile. La spettroscopia Raman è un metodo basato sulla diffusione della luce e prerequisito fondamentale è il cambio di polarizzabilità di un legame chimico, che rende questa tecnica fondamentale per il riconoscimento di composti, ad esempio, con legami aromatici e doppi legami C=C. Entrambe le tecniche possono essere accoppiate a microscopie in modo da raggiungere l'identificazione di particelle polimeriche fino approssimativamente alla dimensione di 10 µm ed ottenere la possibilità di mappatura ad alta risoluzione dei campioni. Mappature automatiche attraverso tecniche micro-Raman richiedono, tuttavia, ancora tempi elevati di acquisizione, mentre mappature con µ-FTIR presentano tempi di misura molto rapidi con la possibilità di acquisire centinaia di spettri di un'area di interesse in una singola misura (Tagg *et al*., 2015). La tecnica µ-FTIR si rende, quindi, particolarmente adatta per l'analisi diretta di filtri a membrana utilizzati per il campionamento delle MP.

Per la caratterizzazione di MP possono essere utilizzate anche tecniche alternative spettroscopiche, come ad esempio la spettroscopia µ-FTIR in riflessione totale attenuata (ATR-µ-FTIR) che migliora decisamente l'analisi di MP di forma irregolare e può essere applicata anche a campioni molto sottili o opachi, a differenza della spettroscopia FT-IR in trasmissione (Courtene-Jones *et al*., 2017). Lo svantaggio maggiore di tale tecnica resta, tuttavia, il costo strumentale elevato, inferiore comunque alla spettroscopia Raman.

Le tecniche spettroscopiche sopra descritte si basano sulla trasmissione della luce a determinate lunghezze d'onda. È opportuno sottolineare come nel caso di una particella caratterizzata da dimensioni inferiori a tali lunghezze d'onda, tuttavia, non può essere raccolto nessun tipo di segnale, andando oltre il limite strumentale. Questo rappresenta una delle maggiori sfide per l'analisi e identificazione di particelle di dimensione inferiore ai 10 µm, arrivando fino alle dimensioni tipiche delle nanoplastiche (NP). Nell'ambito di studi di laboratorio, micro e nanoparticelle possono essere rese fluorescenti, permettendo l'utilizzo di tecniche di rilevazione in fluorescenza, ma l'approccio non è sicuramente estendibile a particelle ambientali. È assolutamente necessario sviluppare, quindi, nuove tecniche analitiche per estrarre, isolare ed identificare micro e nanoparticelle inferiori ai 10 µm in matrici ambientali per poter validare metodi al momento non ancora disponibili.

3.4.3 Considerazioni conclusive

La determinazione della composizione delle MP riveste un ruolo fondamentale per la conoscenza precisa e la gestione del problema del relativo inquinamento ambientale. Gli studi presenti in letteratura dimostrano come non esista ancora un metodo standard di identificazione delle MP. La caratterizzazione delle MP può avvalersi, infatti, di diverse tecniche chimico-fisiche, ciascuna delle quali presenta vantaggi e svantaggi (si veda la precedente Tabella 3.4) e attraverso le quali è possibile stimare diversi parametri di analisi. Tra le diverse tecniche analizzate e riportate in questa sezione, le spettroscopie vibrazionali si attestano come le tecniche ad oggi maggiormente utilizzate per la caratterizzazione chimica di MP, sfruttando strumentazione veloce, esente dall'utilizzo di reagenti chimici, analisi non distruttiva e a costi contenuti. L'accoppiamento a tecniche di *imaging* e *mapping* automatico possono rendere queste tecniche estremamente idonee alla caratterizzazione dei parametri fondamentali propri delle MP.

3.5 FONTI, PRESENZA E COMPORTAMENTO IN AMBIENTE (ACQUE NATURALI E SEDIMENTI)

Nel presente paragrafo verranno descritte le principali fonti di microplastiche (MP) per il comparto acquatico, facendo riferimento sia alle fonti primarie che secondarie. Verranno riportati degli esempi di valori medi di MP misurati in varie tipologie di acque ambientali (oceani, mari, laghi e fiumi), sia a livello nazionale che internazionale. Inoltre, verrà descritto il comportamento delle MP nell'ambiente, facendo riferimento ai processi ed ai fattori ambientali che regolano il loro destino ambientale. Infine, si farà riferimento anche a dei modelli esistenti che permettono di predire il destino ambientale delle MP; in particolar modo verrà posta maggiore attenzione ai modelli multimediali.

3.5.1 Fonti delle microplastiche

Le MP presenti in ambiente sono un gruppo di particelle molto eterogeneo che differisce in dimensione, forma, composizione chimica e densità specifica e che derivano da una varietà di fonti differenti. Come già indicato nel Paragrafo 3.2, le MP possono essere suddivise in: MP primarie, cioè plastiche già in origine di dimensioni microscopiche e impiegate specificatamente in alcuni usi e MP secondarie, quando si generano direttamente in ambiente dall'erosione o abrasione di frammenti di dimensioni maggiori.

Una fonte di microplastiche primarie è la presenza di elementi di plastica delle dimensioni di poche centinaia di micrometri in saponi, dentifrici e altri prodotti per la cura della persona, aggiunte per le loro proprietà abrasive o come semplici riempitivi e coloranti. L'uso di queste sostanze è stato come già indicato bandito dal documento "Strategia europea per la plastica nell'economia circolare", che impone agli stati membri di vietarne la commercializzazione a partire da gennaio 2020. Le uniche microplastiche ancora autorizzate dalla normativa sono quelle nei prodotti di non immediato risciacquo (come i prodotti per il trucco) o i saponi per applicazioni speciali ed industriali, che rappresentano comunque una frazione minoritaria di quelli commercializzati. Simili divieti sono stati posti in molti altri Paesi, quali Stati Uniti, Canada e Gran Bretagna (Kentin and Kaarto, 2018; Lam *et al*., 2018).

Nell'ambito delle MP primarie, sono di notevole importanza le microfibre rilasciate dal lavaggio sia domestico che industriale dei tessuti sintetici. E' stato stimato, infatti, che un normale ciclo di lavaggio di 5-6 kg di indumenti sintetici può rilasciare da circa 0.1410^6 a 610^6 microfibre (De Falco *et al*., 2018, 2019; Napper and Thompson, 2016), una quantità che può variare in base al materiale (Napper and Thompson, 2016), al tipo di lavatrice e al grado di usura dei capi (Hartline *et al*., 2016), al detergente usato e alle caratteristiche stesse della stoffa, come la lunghezza delle fibre e il tipo di tessitura utilizzato (De Falco *et al*., 2018).

Una fonte di microplastiche che sta ricevendo una crescente attenzione è quella derivata dall'abrasione degli pneumatici sull'asfalto. Il moto degli autoveicoli, come noto, genera polveri sottili in conseguenza della abrasione degli pneumatici (PM_{10} e $PM_{2.5}$), fenomeno che produce anche frammenti di dimensioni più grosse. Rispetto al passato, nella fabbricazione di pneumatici, l'uso di gomma naturale è stato sempre più sostituito da polimeri plastici mescolati a gomme naturali ed altri additivi. Vista la loro composizione, recenti studi fanno rientrare tali frammenti nella definizione di microplastiche. Molti sono i fattori che determinano i tassi di produzione di questo tipo di MP: il tipo di autoveicolo, il tipo di pavimentazione stradale ma anche il livello di benessere economico della popolazione e il suo stile di vita. Una recente pubblicazione ha stimato una produzione pro capite annua di poco inferiore al chilogrammo in media (0.95 kg a^{-1}) con valori che possono variare da quelli più bassi dei Paesi in via di sviluppo, come l'India ad esempio, con una produzione di 0.23 kg a^{-1}, fino ad arrivare agli Stati Uniti dove la produzione pro-capite è di 4.9 kg a^{-1} (Kole *et al*., 2017). Mentre la stima di produzione può essere fatta

su dati facilmente reperibili, come i tassi di consumo degli pneumatici e l'ammontare delle vendite, le analisi delle MP derivate sono molto recenti e sono ancora poche le pubblicazioni che ne rilevano sistematicamente la presenza in ambiente (Galafassi *et al*., 2019). La precisa quantificazione e approfondimento di questo tema da parte della comunità scientifica è da ritenersi non solo raccomandabile, ma necessario, per definirne con maggior precisione la portata e i rischi potenziali.

A livello industriale, le microplastiche primarie possono essere rilasciate in ambiente durante la produzione, la commercializzazione e il riciclo dei polimeri plastici. Nell'industria plastica infatti i polimeri vengono prodotti e commercializzati come una farina di frammenti di pochi millimetri di dimensione (comunemente chiamati *pellet*) ed è in questa forma che vengono trasportati tra una fabbrica e l'altra. In queste operazioni possono accadere perdite e sversamenti, in aggiunta alle semplici operazioni di pulizia che possono convogliare in fognatura cospicue quantità di frammenti plastici, come ad esempio rilevato da Lechner *et al*. (2014), che durante un campionamento del fiume Danubio ha riscontrato che il 79.4% delle MP presenti proveniva da un impianto produttivo situato sulle sue rive. Le aziende produttrici di plastica si sono dotate di un codice di condotta chiamato "*Operation Clean Sweep*" (www.opcleansweep.org) con l'obiettivo primario di ridurre gli sversamenti dovuti alle normali condizioni operative ed implementare protocolli e accorgimenti strutturali appositi per evitare quelli accidentali, dovuti ad esempio ad eventi meteorologici imprevisti o a guasti nel funzionamento.

Le microplastiche secondarie, che sono la maggior parte di quelle presenti in ambiente (Peng *et al*., 2020), comprendono invece le microparticelle che si formano dalla frammentazione delle plastiche più grandi, principalmente a causa di azioni fisico-meccaniche o chimiche che possono avvenire sia durante l'uso di prodotti plastici (tessuti, oggetti in plastica) sia sulle plastiche già presenti in ambiente sia, infine, durante il loro trasporto verso gli ambienti acquatici. In ambiente si esplica l'azione aggressiva dei processi foto-ossidativi dovuti all'azione combinata di luce e ossigeno, in grado di indebolire i legami che costituiscono l'ossatura centrale dei polimeri e quindi determinarne lo sgretolamento (Andrady, 2011). MP di questo genere si formano facilmente dagli oggetti di plastica che stazionano lungamente all'esterno, come reti da pesca, attrezzatura da acquacultura e materiali plastici di scarto abbandonati in ambiente, il cosiddetto *plastic litter* (Andrady, 2011; Duis and Coors, 2016; Eerkes-Medrano *et al*., 2015). Avere una stima del totale della plastica che può andare incontro a questo tipo di deterioramento è molto complesso, perché è molto difficile calcolare l'ammontare già presente in ambiente, quanto se ne aggiunge ogni anno e la velocità del processo di degradazione (Galafassi *et al*., 2019).

Sebbene sia molto complicato stimare a livello globale quali siano le fonti di microplastiche predominanti e in quale misura ogni nazione contribuisca a questo tipo di inquinamento, è importante sottolineare che esistono differenze significative in ragione dell'area e del livello di sviluppo economico della nazione. Un'interessante analisi condotta dall'Unione Internazionale per la Conservazione della Natura (IUCN), di cui in Figura 3.6 sono riassunti parte dei risultati, ha stimato per macro-aree geografiche i livelli di produzione di microplastiche e, parallelamente, la quota di plastica che sfugge alla raccolta dei rifiuti e finisce in ambiente. I risultati evidenziano che nei Paesi più sviluppati la produzione di MP è pari o addirittura superiore alle plastiche che sfuggono alla raccolta rifiuti, mentre nei Paesi in via di sviluppo le MP generate sono solo una minima porzione e la grande maggioranza di plastica che viene liberata in ambiente è sotto forma di immondizia di grandi dimensioni che quindi potrà portare alla generazione di MP secondarie. Si noti che in questo lavoro sono intese come MP primarie non solo quelle già in origine prodotte e impiegate in questa dimensione, ma anche quelle che per effetto di abrasione o altro diventano MP nel momento in cui vengono immesse in ambiente.

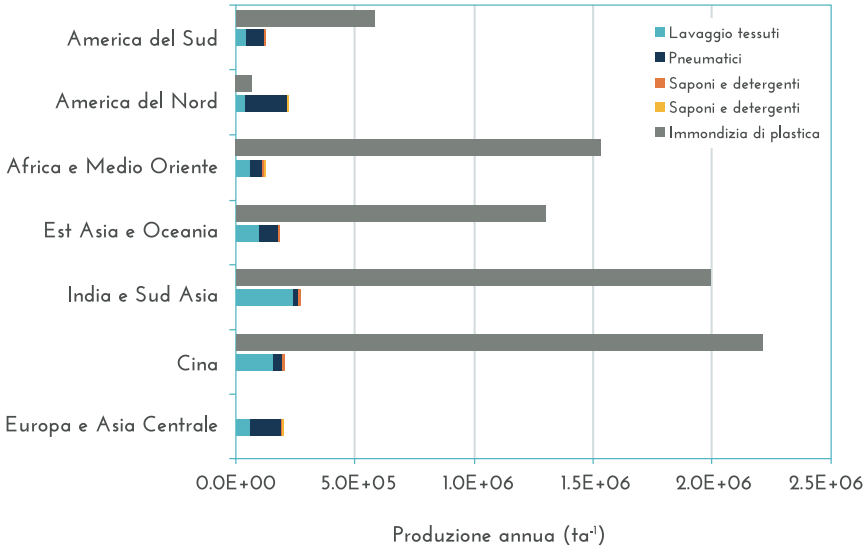


Fig. 3.6 - Quantità di plastica che sfugge alla raccolta dei rifiuti e che viene rilasciata in ambiente confrontata con la produzione di MP primarie calcolate per macro-aree geografiche (dati rielaborati da Boucher and Friot, 2017).

3.5.2 Livelli delle microplastiche in acque e sedimenti

Nell'ultimo decennio l'interesse nel conoscere i livelli delle MP nell'ambiente ha portato ad un incremento dell'attività di monitoraggio delle varie tipologie di acque (oceani, mari, laghi e fiumi), sia a livello nazionale che internazionale. In Tabella 3.5 si riassumono alcuni dei valori misurati in acque e sedimenti in Italia, in Europa e nel resto del Mondo. Occorre precisare che un confronto statistico fra tutti i dati presenti nella letteratura scientifica è difficile da fare, in quanto i dati non sono uniformati rispetto a unità di misura e classificazione delle MP; inoltre differiscono le metodologie di campionamento ed analisi. Questo è uno degli aspetti critici della letteratura scientifica sul tema, già in precedenza sottolineati.

Tab. 3.5 - Esempi di livelli di MP in acqua di diverse fasi e sistemi acquatici in Italia, Europa e Resto del Mondo.

Luogo	Corpo idrico	Concentrazioni	Unità	*
	Fiumi			
Italia	Fiume Ofanto	0.9-13	MP m^{-3}	1
	Fiume Danubio	317	MP m^{-3}	2
Europa	Fiume Reno	5	MP m^{-3}	2
	Fiume Hamble	296	MP m^{-3}	4
	Tributari dei Grandi Laghi (USA)	0.05-32	MP m^{-3}	2
Resto del Mondo	Fiume Los Angeles (USA)	12000	MP m^{-3}	3
	Fiume Yangtze (Cina)	4137.3 ± 2461	MP m^{-3}	4
	Fiume Giallo (Cina)	380000 – 1392000	MP m^{-3}	4
	Laghi			
	Lago di Bolsena	0.82-4.42	MP m^{-3}	5
	Lago di Chiusi	2.68-3.36	MP m^{-3}	5
Italia	Lago di Iseo	15000-57000	MP km^{-2}	6
	Lago di Garda	29000-45000	MP km^{-2}	6
	Lago Maggiore	4000-55000	MP km^{-2}	6
	Lago di Ginevra	48100	MP m^{-3}	7
Europa	Lago di Costanza	61000	MP km^{-2}	6
	Lago di Zurigo	110000	MP km^{-2}	6
	Grandi laghi (USA)	43000	MP km^{-2}	2
Resto del Mondo	Lago Winnipeg (Canada)	193420	MP km^{-2}	5
	Lago Hovsgol (Mongolia)	20264	MP km^{-2}	2
	Mari			
Italia	Mar Ligure	1.5-3	MP km^{-2}	5
	Mar Mediterraneo	24,9	MP km^{-2}	5
Europa	Mar Egeo	0.14-2.64	MP km^{-2}	5
	Mar del Nord	1770	MP L^{-1}	8
Resto del Mondo	Mare del Giappone	1720000	MP km^{-2}	5
	Mare dei Caraibi	0,001	MP m^{-3}	3
	Oceani			
Europa	Oceano Atlantico NE	2.46	MP m^{-3}	3
Resto del Mondo	Oceano Pacifico NE	ago-80	MP m^{-3}	3
	Sedimenti			
	Lago di Garda	1108	MP m^{-2}	9
Italia	Laguna di Venezia	672-2175	MP kg^{-1} ss	5
	Mar Tirreno	151-679	MP m^{-2}	5
	Fiume Tamigi	185-660	MP kg^{-1} ss	2
Europa	Fiume Rodano	0.06-1	MP m^{-2}	5
	Fiume Reno	0.9	MP m^{-2}	5
	Lago Ontario (Canada)	980	MP kg^{-1} ss	5
Resto del Mondo	Fiume Saint Lawrence (Canada)	13759	MP m^{-2}	2
	Fiume Beijiang (Cina)	178-554	MP kg^{-1} ss	2

*Riferimento bibliografico: 1) Campanale *et al.*, 2020; 2) Horton *et al.*, 2017; 3) Anderson *et al.*, 2016; 4) Han *et al.*, 2020; 5) Shahul Hamid *et al.*, 2018; 6) Sighicelli *et al.*, 2018; 7) Li *et al.*, 2018; 8) Auta *et al.*, 2017; 9) Eerkes-Medrano *et al.*, 2015; ss: sostanza secca

Tuttavia, i dati disponibili danno un'idea dei valori medi e dell'ubiquitarietà delle MP presenti nelle acque e nei sedimenti. Si osservano, per quanto concerne i fiumi, differenze di valori molto ampie tra le situazioni, fino a 6 ordini di grandezza, effetto evidentemente di una combinazione di fattori tra cui, oltre alle diverse modalità di campionamento e misura, assumono presumibilmente un ruolo molto importante le tipologie di fonti e carichi, la densità di popolazione e di attività umana (Collignon *et al.*, 2012; Eerkes-Medrano *et al.*, 2015), ma anche la presenza di adeguate infrastrutture di gestione e trattamento sia dei rifiuti plastici che delle acque reflue, oltre che le diverse condizioni climatiche e strutturali della zona di campionamento. Siccome diversi fattori fisici (vento,

salinità, temperatura, precipitazioni, ecc.) influenzano la distribuzione delle MP, la sola densità di popolazione non può essere utilizzata per predire l'abbondanza delle MP in un sito. Questo spiega perché le MP sono state trovate anche in aree remote come laghi di montagna, i ghiacci dell'Artide e dell'Antartide e in sedimenti marini profondi (Anderson *et al.*, 2016).

3.5.3 Destino ambientale

Le MP possono entrare nel sistema acquatico attraverso diverse vie (Fig. 3.6). Le MP primarie o secondarie convogliate agli impianti di trattamento acque si ripartiscono principalmente in due flussi (Paragrafo 3.8): effluente e fanghi che apportano le MP ai corpi idrici o al comparto terrestre, quando i fanghi vengono utilizzati in agricoltura o deposti in discarica.

Altre fonti di MP al sistema acquatico sono derivate dall'immissione diretta di scarichi non trattati o di sfiori di acque da sistemi fognari di tipo misto nel corso di eventi meteorici e, sempre nel corso di eventi meteorici, dal dilavamento ed erosione di manufatti plastici, accumuli non controllati di rifiuti e residui plastici presenti nel comparto terrestre, derivanti dalle diverse attività umane. Anche il vento può contribuire a trasportare le MP a grandi distanze dal comparto terrestre a quello acquatico (Horton *et al.*, 2017). È stato stimato che la maggior parte delle MP sia primarie che secondarie presenti negli oceani e nei mari derivino da delle fonti terrestri (Galafassi *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2019; Peng *et al.*, 2020).

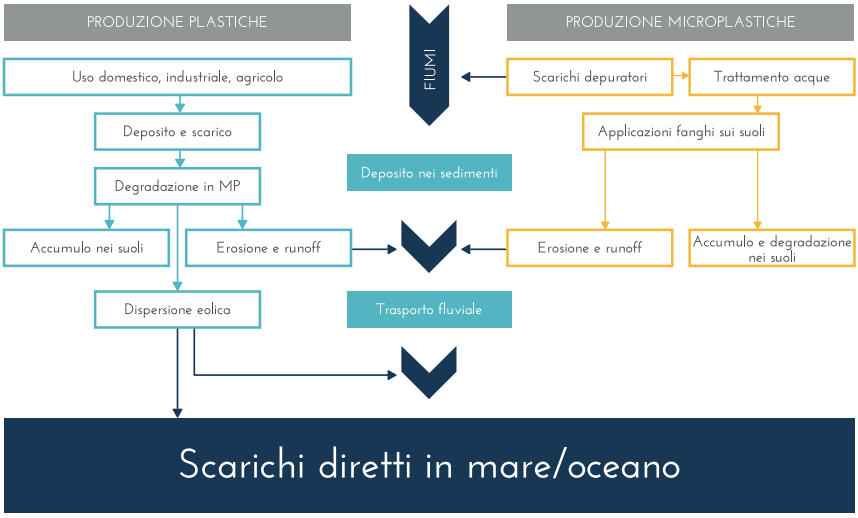


Fig. 3.7 – Destino ambientale delle microplastiche (immagine modificata da Horton *et al.*, 2017).

Il destino delle plastiche nel comparto acquatico dipende prima di tutto dalla loro densità: le plastiche con una densità più bassa dell'acqua galleggiano in superficie, mentre quelle con una densità più elevata si depositano. La loro densità può variare in funzione del grado di colonizzazione da parte di alcuni organismi acquatici e dal loro grado di erosione; anche per questo effetto, oltre che per aggregazione, può avvenire sulla successiva deposizione di MP nei sedimenti. Dato che le plastiche persistono nell'ambiente possono essere trasportate a lunghe distanze a seconda dei venti locali, dalle correnti oceaniche e dalla struttura della costa e anche essere depositate lungo le spiagge. Il trasporto delle MP in acqua è invece meno influenzato dal vento.

La plastica può andare incontro a diversi tipi di degradazione inclusa quella biologica, fotolitica, termica, meccanica, termo-ossidativa e idrolitica; tuttavia la degradazione dai raggi UV è quella più importante, seguita dalla degradazione termo-ossidativa (Duis and Coors, 2016). Questo processo porta alla formazione delle MP che a loro volta possono andare incontro ad ulteriore degradazione. Nel complesso, comunque, le microplastiche sono considerate recalcitranti nell'ambiente acquatico e il tempo richiesto per la loro completa mineralizzazione si stima essere compreso tra le centinaia e migliaia di anni. Le MP possono inoltre accumulare contaminanti organici (PCB, PAH, DDT) e metalli (Al, Cu, Ag, Zn, Pb, Fe, Mn), che a loro volta posso essere trasferiti lungo la catena trofica una volta che le MP vengono ingerite dagli organismi acquatici (Auta *et al*., 2017; Rainieri and Barranco, 2019). Altre sostanze invece sono già contenute nelle plastiche (additivi) per conferire loro particolari proprietà come elasticità, rigidità, resistenza al calore e ai raggi UV, colore. Queste sostanze (ftalati, PBDE, bisfenolo-A) possono essere rilasciate nell'ambiente durante la formazione delle MP per frammentazione delle plastiche (Horton *et al*., 2017).

3.5.4 Modelli del destino ambientale per le microplastiche

Comprendere i processi di trasporto e di trasformazione che le MP possono subire nell'ambiente è fondamentale per valutare il loro destino ambientale e predire le loro concentrazioni nell'ambiente. Per questo sono necessari da una parte degli studi di laboratorio, per determinare ad esempio l'accumulo o cessione di contaminanti trasportati dalle plastiche (Teuten *et al*., 2009), e dall'altra dei modelli predittivi del destino ambientale (Hüffer *et al*., 2017). Tuttavia, le strategie per la valutazione dell'esposizione sviluppate per i contaminanti tradizionali, che sono generalmente disciolti in acqua, non sono adatte per le particelle come le MP. Per esempio, il loro comportamento non può essere descritto da parametri termodinamici come i coefficienti di ripartizione, ma necessita di parametri cinetici per descrivere la loro aggregazione, il loro trasporto e la loro frammentazione. Infatti, nello stadio 2 (classificazione delle sostanze) della strategia a cinque stadi per la modellazione delle sostanze (Mackay *et al*., 1996) esse possono essere classificate come "Tipo 4", ovvero sostanze per le quali i modelli di ripartizione non possono essere usati, muovendosi nell'ambiente grazie alle loro proprietà fisiche. Inoltre, le MP non possono essere descritte solo dalla composizione chimica, ma occorre anche considerare la loro dimensione e forma (Chubarenko *et al*., 2016). Tutto questo, insieme al fatto che generalmente in ambiente le MP si trovano sotto forma di miscele eterogenee, aumenta la difficoltà nel comprendere e predire il loro destino ambientale.

Fra gli approcci modellistici esistenti, l'attenzione è generalmente rivolta agli ambienti acquatici, come quelli marini, con lo sviluppo di modelli oceanografici (Critchell and Lambrechts, 2016) che permettono di calcolare l'accumulo di MP nelle zone costiere o quelli per le acque dolci dove un modello di bacino viene accoppiato ad un modello di erosione dei suoli ed accumulo nei sedimenti (Nizzetto *et al*., 2016). Recentemente sono apparse alcune review degli approcci seguiti per modellare il trasporto di MP nelle acque dolci (Kooi *et al*., 2018; Koelmans *et al*., 2019) e il trasporto nei fiumi (Besseling *et al*., 2017) oltre ad una serie di lavori che caratterizzano particolari processi e flussi, necessari per la formulazione e calibrazione dei modelli, come il tasso di sedimentazione dei frammenti in acqua (Kowalski *et al*., 2016), l'influenza del biofouling nell'oceano (crescita di biofilm sulle MP) e conseguente deposizione o galleggiamento di MP (Kooi *et al*., 2017), l'influenza della "neve marina" (processo di aggregazione di MP, frammenti fecali, fitoplancton, batteri) sulla sedimentazione di MP ed accumulo nei fondali, processo inizialmente non valutato come possibile a causa della bassa densità delle microplastiche (Porter *et al*., 2018). Tra i modelli multimediali vi è il modello SimpleBox4Nano, sviluppato per nanoparticelle (Meesters *et al*., 2014). Questo modello permette di stimare il destino ambientale di nanoplastiche e microplastiche in aria, suolo, acqua e sedimenti assumendo che questi comparti siano omogenei e ben miscelati. Tuttavia, essendo un

modello *steady state*, non considera le dinamiche spaziali e temporali e fornisce solo un valore di concentrazione medio. Il modello permette però di valutare quali sono i parametri di input più sensibili e quindi di approfondire i valori che possono assumere mediante, ad esempio, degli studi di laboratorio e di campo. Fra i modelli globali, è stato recentemente sviluppato un modello che permette di calcolare il trasporto di MP dai fiumi europei verso il mare, tenendo conto di MP provenienti da prodotti per la cura della persona, lavaggio degli indumenti, polvere domestica e frammentazione degli pneumatici (Siegfried *et al*., 2017).

3.5.5 Considerazioni conclusive

La conoscenza delle fonti, livelli, destino ambientale delle MP e dei modelli disponibili per valutare il bilancio di massa delle MP è fondamentale per valutare come affrontare e risolvere i problemi ad esse ascrivibili, insieme con la già ricordata messa a punto e condivisione di accurati metodi di campionamento ed analisi, Ad esempio, è scarsa la conoscenza del contributo delle diverse fonti al carico totale delle MP presenti nell'ambiente. Inoltre, sono pochi gli studi sulla rimozione delle MP dall'ambiente e sulla loro continua formazione dalla frammentazione delle plastiche più grandi. A tal scopo occorre ricordare che le conoscenze in merito alle velocità di frammentazione e degradazione delle MP sono legate prevalentemente ad ambienti marini, mentre pochi dati sono disponibili per gli ambienti di acqua dolce quali laghi e fiumi. Molto scarsi sono inoltre gli studi sugli ambienti terrestri, i fanghi e il destino ambientale delle MP nel suolo. Dal punto di vista modellistico gli approcci esistenti sono generalmente approssimativi e sebbene permettano di ottenere degli ordini di grandezza di emissioni o concentrazioni nelle principali fasi ambientali, necessitano al momento di numerosi dati ambientali per la loro calibrazione e validazione, così come la stima dell'entità dei processi che regolano il loro destino ambientale. Sono pressoché assenti poi i modelli che permettono di valutare la trasformazione temporale delle MP in ambiente, includendo anche il destino di additivi e contaminanti che possono essere associate ad esse.

3.6 ASPETTI LEGATI A ECOTOSSICITÀ, TOSSICITÀ UMANA E FOOD SAFETY

Nel presente paragrafo saranno descritti alcuni esempi degli effetti ecotossicologici delle microplastiche (MP), e anche delle nanoplastiche (NP) osservati in diversi modelli biologici acquatici, oltre che le problematiche relative all'eventuale pericolosità per la salute umana, focalizzando l'attenzione alla loro presenza nell'acqua e nel cibo, che ne rappresenta il veicolo principale. Saranno affrontate le problematiche legate agli *end-point* (eco)tossicologici applicati per la valutazione dell'*uptake* in diversi organismi, soprattutto di acqua dolce, e nell'uomo, presentando alcuni esempi di effetti negativi rilevati fino ad oggi a causa dell'esposizione a MP e NP. Nell'ambito del *food safety*, saranno mostrati non solo i dati a disposizione riguardo l'effettivo rilevamento di questi contaminanti fisici nei prodotti alimentari, ma anche le loro possibili fonti.

3.6.1 Aspetti ecotossicologici

Il comparto ambientale maggiormente interessato dall'inquinamento da parte di questi contaminanti emergenti è quello acquatico, sia legato a sversamenti diretti sia dovuto al loro trasporto da sorgenti terrestri. Le MP e NP possono essere assunte dagli organismi acquatici sia dalla colonna d'acqua che dai sedimenti contaminati. Le vie preferenziali di assunzione sono rappresentate dal tubo digerente, cute e branchie, a seconda delle diverse caratteristiche delle particelle polimeriche. È, infatti, noto che l'ingestione, soprattutto di MP, dipende strettamente dalle loro dimensioni, in quanto particelle più grandi di quelle di cibo o sedimento sono più difficili da introdurre nell'apparato digerente (Besseling *et al*., 2013). Anche la forma delle MP è un importante parametro da tenere in considerazione, poiché è stato dimostrato come le particelle con una forma allungata siano in grado di attaccarsi più

facilmente alle superfici interne ed esterne degli organismi (Lambert e Wagner, 2018). Un altro parametro da considerare è addirittura riferito al colore delle MP, che può indurre gli organismi acquatici a scambiarle per cibo. Ad esempio, uno dei primi studi effettuati sulle MP ha dimostrato come *Bosmina coregoni*, un tipico rappresentante dello zooplancton di acqua dolce, non sia stata in grado di differenziare tra due tipologie di sfere di polistirene (2 e 6 µm) e le alghe, che rappresentano il suo alimento preferenziale (Bern, 1990). La complessità data dalle diverse caratteristiche fisiche delle MP e NP è stata mostrata anche dallo studio di Rosenkranz *et al*. (2009) in cui si è osservato come il crostaceo d'acqua dolce *Daphnia magna* sia in grado di eliminare velocemente le particelle plastiche più grandi (1 µm) dal tubo digerente, mentre quelle di dimensioni minori, classificabili come nanoplastiche (20 nm) venivano trattenute più a lungo. Questi due esempi indicano come la problematica legata all'ingresso delle MP e NP in un organismo sia estremamente complessa e dipenda da numerosi fattori, non presenti, ad esempio, nello studio del bioaccumulo delle diverse sostanze chimiche, che seguono esclusivamente un gradiente di concentrazione. È, inoltre, da sottolineare come gli organismi acquatici siano sottoposti all'esposizione di una miscela complessa di particelle plastiche, con caratteristiche chimico-fisiche molto diverse e che cambiano continuamente, sia temporalmente che spazialmente. Ciò rende molto complessa la valutazione dei loro effetti e, soprattutto, l'individuazione di un possibile meccanismo d'azione.

Gli effetti che MP e NP esercitano sugli organismi possono essere divisi in impatti fisici e chimici (Scherer *et al*., 2020). I risultati riferiti a possibili effetti avversi ottenuti in esposizioni eseguite su diversi modelli biologici hanno, però, mostrato risultati contrastanti. In uno studio condotto esponendo *D. magna* a una sospensione di NP di polistirene per 21 giorni sono stati osservati un aumento significativo ($p<0.05$) di malformazioni neonatali e una lieve diminuzione del successo riproduttivo (Besseling *et al*., 2014). Al contrario, l'esposizione per 24 h a frammenti irregolari di MP (10-150 µm; 0.8-4000 particelle mL^{-1}) in polietilene tereftalato non ha prodotto nessun effetto sull'attività alimentare, riserve energetiche, sviluppo e crescita nell'anfipode d'acqua dolce *Gammarus pulex* (Weber *et al*., 2018). Lo studio recentemente svolto da Magni *et al*. (2018) ha mostrato blandi effetti biochimici dovuti all'esposizione a due miscele di microsfere in polistirene (1 e 10 µm) a differente concentrazione nel bivalve *Dreissena polymorpha*. In particolare, le due miscele hanno determinato entrambe un significativo ($p<0.05$) aumento della concentrazione di dopamina, mentre la miscela a più basso dosaggio ha modulato anche le attività di due enzimi antiossidanti (catalasi e glutatione perossidasi).
Effetti negativi sono stati ottenuti in diverse specie ittiche come ad esempio osservato nel pesce gatto africano (*C. gariepinus*) esposto a 50 mg L^{-1} di frammenti di polietilene a bassa densità, che hanno provocato alterazioni istologiche a livello delle branchie e variazioni di alcuni parametri biochimici del sangue (Karami *et al*., 2016).

Questi sono solo pochi esempi dei sempre più numerosi studi che negli ultimi anni iniziano ad essere condotti in condizioni di laboratorio per valutare la pericolosità di MP e NP nei confronti degli organismi acquatici. Il limite di tali studi, oltre al fatto che vengono eseguiti generalmente impiegando un solo tipo di polimero, con una sola forma e dimensione, è principalmente dovuto alla somministrazione di concentrazioni decisamente superiori a quelle ambientali. Se ciò è necessario per verificarne l'ingresso nel modello biologico, l'eventuale accumulo nei tessuti e il possibile meccanismo d'azione, è ovvio però che questo approccio pecca di realismo ecologico. Il passo successivo, quindi, sarà quello di saggiare l'impatto di miscele naturali di MP per poter dare una risposta più realistica della loro pericolosità nei confronti degli organismi acquatici. Un recentissimo esempio è rappresentato da uno studio italiano (Binelli *et al*., 2020) svolto su quattro dei grandi laghi subalpini (Maggiore, Como, Iseo e Garda), in cui sono state campionate le MP

lungo un transetto e utilizzate successivamente sia per la classica determinazione quali-quantitativa, sia per la valutazione dei possibili effetti sulla biocenosi. Le quattro miscele naturali di MP sono state, infatti, somministrate per 7 giorni a esemplari di *D. polymorpha*, misurando 10 diversi *biomarkers* di cito- e genotossicità, che hanno mostrato una diffusa, ma differente tossicità dovuta alle MP e ai contaminanti ad esse adsorbiti in tutti i laghi.

3.6.2 Pericolosità per la salute umana

L'uomo viene costantemente a contatto con MP e NP da parecchi decenni: le vie di esposizione consistono essenzialmente nell'ingestione di acqua ed alimenti e nell'inalazione. Forma, dimensione, densità, tipologia di materiale, stato di conservazione, trattamento con additivi, funzionalizzazione delle superfici influenzano potenzialmente il comportamento delle MP all'interno dell'organismo umano e, di conseguenza, l'eventuale insorgenza di tossicità. Le MP esplicano, potenzialmente, rischi fisici, chimici (legati alla loro composizione, al rilascio di monomeri di cui sono costituiti i polimeri, alla presenza di additivi, all'adsorbimento di altre sostanze chimiche), e biologici (legati alla formazione di biofilm sulla loro superficie).

La pressoché nulla solubilità in acqua dei polimeri riduce fortemente il loro assorbimento nel tratto gastrointestinale e si stima che più del 90% delle particelle ingerite venga espulso attraverso le feci (EFSA, 2016). Tuttavia, particelle di dimensioni inferiori a 2.5 µm sono in grado di attraversare il tratto gastrointestinale per endocitosi e raggiungere vari distretti corporei, mentre MP inferiori a 10 µm potrebbero verosimilmente giungere alle membrane cellulari ed attraversare la barriera ematoencefalica e la placenta (Campanale *et al*., 2020a,b). Studi di laboratorio effettuati *in vivo* su mammiferi (esposizione per ingestione) e su colture di cellule umane hanno evidenziato effetti tossici, a livello epatico, del metabolismo lipidico, potenziale accumulo nei fagociti e stress ossidativo (WHO, 2019). Le ricerche sono, tuttavia, ancora limitate e vi è una totale assenza di dati epidemiologici. Analogamente a quanto osservato per gli organismi acquatici, gli studi disponibili riportano casi di esposizione a elevatissime concentrazioni di particelle, molto maggiori rispetto a quelle reali, non consentendo, quindi, di utilizzare direttamente tali risultati per la valutazione del rischio per la salute umana. Identiche considerazioni valgono per le particelle studiate, costituite da un numero ridotto di polimeri, tipologia di forma e intervallo di dimensioni. Per quanto attiene al rischio di adsorbimento e rilascio d'inquinanti, non emergono evidenze sperimentali che lo confermino (Koelmans *et al*., 2016; Rist *et al*., 2018). Inoltre, non vi sono elementi che supportino il rischio legato a biofilm e/o a patogeni veicolabili da MP e NP per quanto riguarda l'assunzione di acqua, anche in considerazione del fatto che le procedure convenzionalmente adottate per la disinfezione dell'acqua sono in grado di controllare la crescita di biofilm e minimizzare il rischio di esposizione a microrganismi patogeni e opportunisti (WHO, 2019).

I trattamenti di potabilizzazione riducono la concentrazione di MP, ma durante la fase di distribuzione potrebbe verificarsi un loro rilascio da parte dei materiali che compongono i tubi, a causa di fenomeni di degradazione. Tuttavia, sulla base di tutti i dati disponibili, l'Organizzazione Mondiale della Sanità conclude che non vi sia rischio per la salute umana riferibile al consumo di acqua, né che sia necessario prevedere monitoraggi routinari delle MP in tale matrice. I piani di sicurezza dell'acqua dovrebbero prevedere misure atte a garantire la rimozione di particelle, in generale, e la sicurezza microbiologica, incrementando, in tal modo, anche la rimozione delle MP (WHO, 2019).

L'esposizione tramite inalazione è stata studiata nell'ambito della medicina del lavoro (il numero di particelle per m^3 è molto variabile, essendone state misurate anche centinaia di migliaia), relativamente all'aria urbana e ad ambienti indoor. Le MP in atmosfera derivano dal traffico veicolare, dal rilascio da tessuti in fibra sintetica e oggetti di uso

quotidiano, dalla (foto)degradazione di materiali: esse vanno a costituire particolato che si ritrova in ambienti indoor e outdoor e può essere trasportato e deposto per via secca e umida, oltre che risospeso (Panko *et al*., 2019; Huang *et al*., 2020). Si stima che nello svolgimento della vita quotidiana i polmoni vengano direttamente a contatto con diverse decine di particelle al giorno. I potenziali rischi consistono in stress ossidativo, mutagenicità, cancerogenicità, insorgenza di patologie cardiovascolari e dell'apparato respiratorio (Prata, 2018; Rist *et al*., 2018; Campanale *et al*., 2020a,b).

3.6.3 Sicurezza alimentare

La valutazione della presenza di MP e NP negli alimenti, inclusa l'acqua, è importante per comprendere e quantificare l'ingresso di questi materiali nella dieta umana e animale. Oltre alla presenza di MP e NP occorre considerare la presenza di sostanze contenute come additivi nelle plastiche, come ad esempio alchilfenoli, ftalati, ritardanti di fiamma bromurati e bisfenolo A (Rainieri and Barranco, 2019), che in determinate condizioni possono essere ceduti durante la digestione e l'assorbimento degli elementi. MP e NP possono anche adsorbire microinquinanti ambientali, veicolandone quindi l'ingresso nell'organismo.

I lavori che trattano della presenza e livelli di MP e NP negli alimenti sono pochi e principalmente concentrati su alimenti derivati da catene trofiche acquatiche, prevalentemente marine. Un esempio è il rapporto dell'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) che ha valutato la presenza di MP e NP nel cibo, con particolare attenzione ai prodotti ittici (EFSA, 2016). In questo rapporto sono riportati i principali livelli nei prodotti ittici (ad es. 0.75 particelle g^{-1} peso fresco nei gamberetti, 0.36-10 particelle g^{-1} peso fresco nei bivalvi in commercio), nel miele (0.009-0.166 fibre o frammenti g^{-1}), nella birra (0.017-0.025 fibre mL^{-1}) e nel sale da cucina (0.043-0.681 particelle g^{-1}) commercializzato in Cina. Nel rapporto si rileva che un'importante distinzione deve essere fatta quando si deve valutare l'esposizione umana a MP nei prodotti ittici: dato che la maggior parte delle MP si accumula nel tratto gastrointestinale, l'assunzione sarà più bassa quando l'alimento è rappresentato da pesce di medie e grandi dimensioni, dove le interiora vengono generalmente scartate, mentre sarà più importante nel caso dei bivalvi (come cozze e vongole) o piccoli pesci, che vengono generalmente assunti interi. Si ricorda, inoltre, che MP e NP possono derivare dal trattamento e confezionamento industriale degli alimenti, sebbene non siano disponibili dati in letteratura sull'argomento. Nel rapporto si riporta, inoltre, che è stato dimostrato il trasferimento di MP nella catena trofica sia acquatica che terrestre, come ad esempio avviene nella farina di pesce usata nei mangimi per pollame e suini. In merito agli additivi organici e inorganici di MP e NP si riporta che essi possano arrivare al 4% in peso. Tra additivi e contaminanti si annoverano gli ftalati, il bisfenolo A, gli eteri di difenile polibromurato (PBDE), gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) e i policlorobifenili (PCB). È stata calcolata l'esposizione umana a PAH, PCB e bisfenolo A, veicolati dalle MP ingerite con un pasto a base di cozze (porzione da 225 g). Il contributo all'esposizione è risultato essere <0.006% per i PCB, < 0.004% per gli PAH e < 2% per il bisfenolo A, valori considerati decisamente bassi. Inoltre, si rileva che è stato dimostrato come i batteri, inclusi alcuni patogeni, possano colonizzare le MP presenti, ad esempio, nelle acque marine. Tuttavia, la rilevanza per la sicurezza alimentare dei cibi contenenti tali MP contaminate non è nota.

Riguardo le NP, il rapporto rileva che le informazioni attualmente presenti siano estremamente scarse sia per l'assenza di metodi analitici per la loro identificazione nei cibi, sia alla mancanza di dati sulla contaminazione e arricchimento in NP durante la preparazione industriale dei cibi. Inoltre, non si conosce che cosa accada alle NP nel tratto gastrointestinale (ad esempio il loro metabolismo ed escrezione). Considerando anche il fatto che le NP possono entrare nelle cellule e che la loro tossicità non è nota, è difficile fare valutazioni rispetto al rischio dell'assunzione di NP.

In un lavoro sulle catene trofiche terrestri (Huerta Lwanga *et al*., 2017) è stato studiato il trasferimento di MP dal suolo ai lombrichi, ai polli e ai cereali. Lo studio ha mostrato un accumulo nel ventriglio dei polli, nelle feci, ma non nei cereali. Un altro lavoro ha recentemente investigato l'*intake* di MP nella dieta nordamericana (Cox *et al*., 2019), ottenendo questi risultati: prodotti ittici =1.48 MP g^{-1}, zucchero = 0.44 MP g^{-1}, miele = 0.10 MP g^{-1}, sale = 0.11 MP g^{-1}, birra = 32.27 MP L^{-1}, acqua in bottiglia = 94.37 MP L^{-1}, acqua di rete = 4.23 MP L^{-1}, e aria = 9.80 MP m^{-3}. Gli Autori non hanno, tuttavia, potuto calcolare l'*intake* derivante da altri alimenti (carne, prodotti lattiero-caseari, cereali e verdura) a causa dell'assenza di studi sulla contaminazione di MP per questi alimenti.

La letteratura scientifica più recente riporta pochi esempi di contaminazione di alimenti diversi da quelli di provenienza marina (Chang *et al*., 2020), come ad esempio l'acqua in bottiglia (Oßmann *et al*., 2018; Zuccarello *et al*., 2019) o il sale da cucina (Peixoto *et al.,* 2019). Nel lavoro di Oßmann *et al.* (2018) sono state trovate MP sia in acque contenute in bottiglie di polietilene tereftalato che in bottiglie di vetro. Nel lavoro di Zuccarello *et al.* (2019) vengono misurate acque contenute in bottiglie di polietilene tereftalato da 500 mL, trovando in ogni campione MP a concentrazioni comprese fra 100 µg L^{-1} e 3.000 µg L^{-1} con un valore medio di circa 657 µg L^{-1}. Gli Autori correlano poi la concentrazione con la densità della bottiglia di plastica (MP più grandi per densità maggiori) e pH (quando debolmente alcalino aumenta il numero di MP). Tuttavia, altri Autori (Oßmann *et al*., 2019) hanno criticato i metodi e i risultati ottenuti da Zuccarello *et al.* (2019), sottolineando comunque la mancanza di metodi standardizzati di misura. Per maggiori dettagli sui livelli di MP in acque di rete e acque in bottiglia consultare il Paragrafo 3.7.

Un metodo diretto e non invasivo per valutare l'apporto di MP nella dieta umana è quello di misurarle nelle feci. In un recente lavoro (Schwabl *et al*., 2019) sono state misurate MP nelle feci umane di 8 volontari di età compresa fra 33 e 65 anni, residenti in vari Paesi. Fra di essi non vi erano vegetariani e 6 di essi avevano consumato prodotti ittici nel periodo di osservazione. Il cibo consumato è stato spesso conservato o avvolto in plastica, l'acqua proveniva da bottiglie di plastica e 3 di essi usavano prodotti cosmetici contenenti polimeri sintetici. Tutti i campioni misurati contenevano MP (nessuna di dimensioni superiori a 500 µm), prevalentemente polipropilene e polietilene tereftalato (con frequenza del 63% e 17% delle MP trovate, rispettivamente). Altri polimeri misurati sono stati polistirene (11%), polietilene (5%) e poliossimetilene (2%), mentre gli altri erano generalmente inferiori allo 0.7% (policarbonato, poliammide, polivinilcloruro, poliuretano).

3.6.4 Considerazioni conclusive

Viste le caratteristiche intrinseche delle MP e NP e la necessità di avere un quadro il più esaustivo possibile sugli effetti nei confronti delle comunità acquatiche e funzionalità degli ecosistemi, sarebbe opportuno utilizzare il cosiddetto "*multi-tier approach*", che prende in considerazione sia gli effetti primari a livello molecolare e cellulare sia i possibili impatti sui livelli superiori dell'organizzazione biologica (organismo, popolazione e comunità). Altro aspetto non trascurabile sarà quello di valutare la capacità di MP e NP di fungere da *carrier* per molti contaminanti ambientali, che non solo possono essere distribuiti in modo differente dalle particelle fisiche nei diversi comparti ambientali abiotici, ma possono anche costituire un ulteriore fattore di rischio per gli organismi che le introducono attraverso la dieta e respirazione.
Dal punto di vista della sicurezza alimentare occorre ricordare che i dati presenti non permettono di aver un quadro completo sulla presenza di MP e NP negli alimenti. Sebbene alcune indicazioni sulla rilevanza della contaminazione di alcune categorie di alimenti siano presenti in letteratura (ad esempio i prodotti ittici, l'acqua in bottiglie di plastica), occorrerebbe investigare la presenza nei prodotti agricoli, quali cereali e verdure, latticini e carni. Inoltre, insieme a MP e NP, occorre raccogliere maggiori informazioni sul ruolo

degli additivi nelle plastiche e dei contaminanti, in modo da comprendere meglio il significato complessivo della presenza di MP e NP nella dieta.

Dai dati disponibili, il consumo di acqua di rete non sembra porre rischi per la salute umana, né per quanto attiene alla possibile esposizione delle particelle di per sé, né per la possibile veicolazione di inquinanti o agenti patogeni od opportunisti. L'esposizione tramite inalazione in ambienti outdoor e indoor appare, invece, significativa e verosimilmente correlabile all'insorgenza di effetti tossici. È necessario, quindi, approfondire le ricerche, comunque ancora limitate e scarsamente comparabili, al fine di chiarire i meccanismi di trasporto, il destino e le potenzialità di bioaccumulo di MP e NP nell'uomo e di stimare con ragionevole precisione i rischi effettivamente esercitati, tenendo conto delle caratteristiche chimiche e fisiche delle particelle medesime e dei comparti da esse raggiunti. Sono inoltre necessarie ricerche sulla tossicocinetica e sulla tossicità, compresi studi sugli effetti nel tratto gastrointestinale (GI), così come sulla degradazione delle microplastiche e la potenziale formazione di nanoplastiche nel tratto gastrointestinale umano.

3.7 COMPORTAMENTO NEGLI IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

Nel presente paragrafo ci si focalizza sulla presenza di microplastiche nelle acque destinate al consumo umano. In particolare, data la presenza ubiquitaria di microplastiche soprattutto in acque superficiali, va considerata la presenza di una contaminazione già a livello di fonte di approvvigionamento, che quindi richiede opportuni trattamenti di rimozione per garantire l'utente finale.

È riportata una breve disamina del livello di contaminazione da MP delle acque dolci nelle tipiche fonti di approvvigionamento superficiali (fiumi, laghi) e sotterranee. Sono poi trattati i principali processi di rimozione presenti nelle consuete filiere di potabilizzazione, per evidenziarne le capacità di rimozione delle MP. A questo proposito si anticipano e sottolineano due importanti aspetti: non c'è univocità in letteratura riguardo la modalità di calcolo dell'efficienza di rimozione delle MP (numero o massa delle MP rimosse), che quindi rende più difficile la generalizzazione dei risultati, tanto più visto il numero limitato di studi disponibili su questo tema; inoltre, la progettazione delle filiere di potabilizzazione ad oggi non considera le MP tra i contaminanti da rimuovere e quindi le informazioni derivanti dai monitoraggi sugli impianti a piena scala risultano condizionate dalla presenza/assenza di processi specificatamente adeguati alla loro rimozione.

In ultimo, viene riportato un confronto tra qualità delle acque potabili distribuite attraverso gli acquedotti e delle acque minerali in bottiglia, in termini di presenza di MP. Infatti, spesso il consumatore ha la percezione di qualità, e indirettamente sicurezza, assai diversa per le due tipologie di acque. Si è pertanto ritenuto utile confrontare le due tipologie di acque sulla base dei dati disponibili in letteratura, da cui emerge una generale minore presenza di MP nelle acque potabili distribuite rispetto alle acque in bottiglia.

3.7.1 Presenza nelle fonti di approvvigionamento

Come riportato nel Paragrafo 3.5, le microplastiche sono presenti in tutte le tipologie di acque superficiali (oceani, mari, laghi e fiumi), sia a livello nazionale che internazionale. Nel seguito si riportano alcuni dati derivati dai pochi studi che hanno indagato nello specifico la presenza di MP nelle acque di approvvigionamento (acque di falda o superficiali) destinate alla produzione di acqua potabile e nelle acque potabili. Koelmans *et al*. (2019) hanno recentemente pubblicato una review in cui vengono raccolti i dati relativi alle MP misurate nelle acque potabili e nelle fonti di approvvigionamento, sia superficiali che sotterranee, considerando circa 50 lavori scientifici condotti in diverse località di Asia, Australia, Europa e America. I valori mediani per le acque superficiali sono

pari a circa 5 MP m^{-3} per i fiumi e circa 3000 MP m^{-3} per i laghi, con valori massimi di circa 10^4 MP m^{-3}. Le acque sotterranee sono caratterizzate invece da valori inferiori, pari a < 1 MP m^{-3}. Quest'ultimo dato però si riferisce ad un solo lavoro scientifico disponibile (Mintenig *et al*., 2019). Analogamente, Novotna *et al*. (2019) hanno cercato di riassumere, in un lavoro recente, le informazioni relative alla presenza di MP nelle fonti di approvvigionamento. Essi riportano valori compresi tra < 10 e > 4000 MP L^{-1} considerando diverse tipologie di acque (fiumi, laghi, acque superficiali e sotterranee) misurate in Cina, Francia, Olanda, Germania, Ungheria e Repubblica Ceca. Essi mostrano, analizzando due dei più importanti lavori relativi a questo argomento, come livelli di contaminazione da MP sono molto diversi tra acque superficiali e acque sotterranee (Mintenig *et al*., 2019; Pivokonsky *et al*., 2018). Ad esempio, Pivokonsky *et al*. (2018) hanno misurato fino a più di 4000 MP L^{-1} in acque superficiali ad uso potabile prima dell'ingresso in tre impianti di potabilizzazione localizzati in Repubblica Ceca; le MP maggiormente presenti erano caratterizzate da dimensioni < 10 µm ed erano principalmente fibre o frammenti. Al contrario Mintenig *et al*. (2019) hanno trovato al massimo 7 MP m^{-3} in acque sotterranee utilizzate come fonte di acqua potabile in Germania. La dimensione delle microplastiche variava tra i 50 e i 150 µm. La differenza fra i risultati dei due studi può essere dovuta a diversi fattori tra cui la tipologia di fonte di approvvigionamento (superficiale o sotterranea), la località e la tipologia di campionamento con conseguente quantificazione di MP con grandezza diversa.

Un altro importante studio è stato condotto in Cina. Di *et al*. (2019) hanno misurato le MP in 20 diverse località in 3 regioni del *Danjiangkou Reservoir*, una fonte di approvvigionamento potabile molto importante per la Cina settentrionale. Queste località comprendevano sia aree rurali che semi-urbane e urbane. Gli Autori hanno osservato una variabilità spaziale delle MP con valori compresi tra 467 e 15017 MP m^{-3} e con i valori più elevati per le aree con più elevata densità di popolazione. Questi dati sono confrontabili con quelli misurati da Di and Wang (2018) per il *Three Gorges Reservoir* (1597-12611 MP m^{-3}), da Zhao et al. (2014) per il *Yangtze Estuary* (500-10200 MP m^{-3}) e da Wang *et al*. (2020) per il Yangtze River Delta (6614 MP L^{-1}) sempre localizzati in Cina. Di and Wang (2018) hanno identificato principalmente quattro tipologie di MP (fibre, frammenti, pellet e polistirene) con dimensioni comprese tra 48 µm e 5 mm. Le principali sorgenti sono state attribuite alle attività di pesca, all'irrigazione dei campi circostanti e allo smaltimento dei rifiuti da parte delle comunità locali lungo il *Danjiangkou Reservoir.*

Tra i pochi studi che riguardano le acque sotterranee è compreso quello di Panno *et al.* 2019 i quali si sono occupati di misurare la quantità di MP nelle acque sotterranee di due acquiferi carsici nell'Illinois (USA). I valori ottenuti per 17 località differenti variavano tra 3000 e 15000 MP m^{-3}. In tutti questi lavori viene messa in evidenza l'ampia variabilità e la necessità di ulteriori e specifici studi, nelle diverse regioni del pianeta, per contestualizzare la presenza di microplastiche nel sistema idrico, dalla captazione alla distribuzione delle acque potabili e comprendere meglio i loro livelli di contaminazione.

3.7.2 Processi applicabili per la rimozione di microplastiche nella potabilizzazione

Gli impianti di trattamento delle acque destinate al consumo umano sono progettati per rimuovere contaminanti e microinquinanti convenzionali, per i quali sono definiti gli standard qualitativi da raggiungere e garantire. Pur non essendo progettati allo scopo di rimuovere le MP, alcuni dei trattamenti usati nelle filiere di trattamento di acque destinate al consumo umano mostrano efficienze di rimozione di MP non trascurabili. Bisogna, comunque, ricordare che, al contrario di altri inquinanti e microinquinanti, la rimozione di MP può essere sia misurata in funzione della massa rimossa da ogni trattamento, sia dal numero di particelle di MP. L'utilizzo di una o dell'altra misura può portare a diversi risultati in termini di efficienza e quindi di applicabilità, in quanto le particelle più grandi (> 100 µm) costituiscono una frazione maggiore del peso totale

delle MP, ma rappresentano una frazione minoritaria in termini di numero di particelle.

Le filiere di trattamento di acque superficiali (fluviali e lacustri) e sotterranee sono sostanzialmente diverse, data la diversità di caratteristiche delle fonti captate. Gli impianti per il trattamento di acque superficiali prevedono, di norma, trattamenti rivolti alla rimozione di solidi sospesi e colloidali, della carica microbiologica e, eventualmente, di inquinanti e microinquinanti organici. Nel caso di acque sotterranee, i trattamenti necessari sono valutati caso per caso in base alle specifiche caratteristiche delle acque di falda captate. Esistono, infatti, sia impianti monofase, per la rimozione di un singolo specifico inquinante, oppure impianti a più fasi.

I processi di potabilizzazione più diffusi, raggruppati per tipologia di contaminanti target che rappresentano l'obiettivo primario di rimozione e per cui sono in grado di garantire elevate efficienze di rimozione, sono:

- processi di separazione solido/liquido per la rimozione di solidi sospesi e colloidali, come chiariflocculazione, flottazione, filtrazione di volume o di superficie, intendendo una separazione su membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione;
- processi di rimozione di contaminanti, organici e inorganici, in forma disciolta, come adsorbimento su carbone attivo, processi di ossidazione, e separazione su membrane di nanofiltrazione e osmosi inversa;
- processi di disinfezione mirati all'inattivazione della carica batterica.

Solo alcuni di essi, per i principi di processo e i relativi meccanismi di azione, sono teoricamente adeguati per la rimozione di MP. Di questi, solo alcuni sono stati studiati più in dettaglio per comprendere l'effettiva possibilità di rimuovere MP e la relativa efficienza.

Nel processo di chiariflocculazione, la separazione per gravità del materiale sospeso è facilitata dall'aggiunta preliminare di reattivi chimici coagulanti, eventualmente supportata dal dosaggio di reattivi coadiuvanti: tali reattivi determinano la destabilizzazione delle sospensioni colloidali (coagulazione), la loro successiva aggregazione in fiocchi (flocculazione) di densità e dimensioni tali da poter essere separati per sedimentazione. Studi di laboratorio (Ma *et al*., 2019a,b; Zhang *et al*., 2020b) condotti con particelle di MP "vergini" e di forma sferica suggeriscono una bassa efficienza del processo di chiariflocculazione, attribuendone la ragione a due cause principali. Da un lato, la densità di alcuni materiali di cui sono composte le MP (es.: polietilene (PE), polistirene (PS)) è simile a quella dell'acqua, non favorendone la sedimentazione; dall'altro le MP, contrariamente ai colloidi, non tendono ad aggregarsi, limitando la possibilità di rimozione al solo inglobamento nei fiocchi in formazione. Sono state osservate efficienze di rimozione (in peso) minori del 10%, utilizzando gli usuali coagulanti a base di ferro e alluminio, in concentrazioni tipiche per il trattamento di acque potabili (< 20 mg L^{-1}); tali efficienze sono risultate indipendenti da salinità, torbidità e presenza di sostanze organiche disciolte. Valori ancora più modesti sono stati osservati nel caso di MP di grosse dimensioni (1-5 mm). L'utilizzo di concentrazioni di coagulante pari a circa 20 volte i dosaggi normalmente adottati ha determinato un incremento dell'efficienza di rimozione (in peso) delle MP, soprattutto per reattivi a base di alluminio, ma va sottolineato che tali dosaggi non sarebbero fattibili a piena scala per il conseguente incremento dei costi sia per i reagenti sia per lo smaltimento dei fanghi prodotti. Inoltre, l'utilizzo di coadiuvanti di processo, come la poliacrilammide (PAM) e il cloruro di polidiallildimetilammonio, a concentrazioni inferiori a 1 mg L^{-1}, che è la concentrazione massima ammissibile fissata dall'Organizzazione Mondiale della Sanità per la poliacrilammide, non porta a miglioramenti significativi di efficienza. I risultati ottenuti a scala di laboratorio non trovano però riscontro a piena scala. Infatti, i monitoraggi effettuati su impianti di

potabilizzazione a piena scala indicano un'efficienza (in numero) del trattamento di chiariflocculazione del 40-55% (Wang *et al*., 2020). Inoltre, contrariamente a quanto osservato a scala di laboratorio, rimozioni più elevate si sono avute per le MP di dimensioni maggiori (> 100 µm), rispetto alle frazioni di MP con dimensioni minori. La diversità, e contraddittorietà, dei risultati può essere dovuta sia alla diversa definizione della misura (rimozioni in peso o in numero), sia alla forma delle MP. È stato, infatti, osservato, come le MP in forma di fibre siano suscettibili di una maggiore efficienza di rimozione (circa 55%) rispetto alle MP in forma di frammenti e sfere (< 40%); ciò potrebbe essere funzione della diversa propensione a entrare in contatto con i fiocchi. Infine, un'altra possibile causa di tale differenza è la modifica delle proprietà superficiali delle MP, per la presenza di batteri adesi o residui organici adsorbiti, che ne favorisce l'aggregazione e, di conseguenza, la successiva sedimentazione (Zhang *et al.,* 2020b).

La filtrazione è impiegata per la rimozione di solidi sospesi presenti in modeste concentrazioni, quindi a valle della chiariflocculazione, oppure direttamente a valle di coagulazione e flocculazione, se l'acqua captata ha caratteristiche favorevoli. La filtrazione di volume prevede il trattenimento dei solidi sospesi all'interno di un letto di materiale granulare, comunemente sabbia o sabbia e carbone attivo granulare (GAC, *Granular Activated Carbon*). La filtrazione di superficie, nella sua più moderna evoluzione, prevede l'utilizzo di membrane, polimeriche o ceramiche, dallo spessore trascurabile, con pori dalle dimensioni controllate. In questo caso, il trattenimento dei solidi sospesi avviene per esclusione dimensionale (Paragrafo 2.5), non permettendo il passaggio di molecole o particelle sospese con dimensioni maggiori del diametro del poro stesso. Tale soglia di esclusione è detta *cut-off.* In funzione del valore di *cut-off* delle membrane utilizzate, si distingue tra microfiltrazione (MF, indicativamente 0.4 µm) e ultrafiltrazione (UF, indicativamente 0.02 µm). Studi di laboratorio (Zhang *et al*., 2020b) indicano elevate efficienze (in numero) della filtrazione di volume (86-99.9%), che però è funzione della dimensione delle MP. Infatti, è stata osservata l'efficienza massima per MP di grandi dimensioni (> 20 µm) e di dimensioni molto piccole (< 1 µm), mentre l'efficienza minima si è ottenuta per MP di dimensioni intermedie (10-20 µm). Tale comportamento è da associare ai meccanismi tipici di trattenimento dei solidi sospesi in un letto filtrante: le MP molto piccole sono trattenute per adesione ai granuli di sabbia, mentre le MP di più grandi dimensioni sono trattenute per stacciatura in funzione della porosità del letto. I dati provenienti da impianti a piena scala sono in linea con i dati di laboratorio: campagne di monitoraggio su impianti esistenti hanno evidenziato efficienze complessive (in numero) pari al 29-45%, che aumentano sensibilmente, avvicinandosi al 100%, per MP di dimensioni superiori a 5-10 µm e rimozioni totali per MP di dimensioni maggiori di 50 µm. È stata anche osservata una diversa efficienza di rimozione in base alla forma delle MP: infatti, mentre MP sferiche o in fibre mostrano, considerando tutte le classi dimensionali, efficienze (in numero) del 23-50%, l'efficienza di trattenimento di frammenti irregolari di MP è del 19-28% (Wang *et al*., 2020). In relazione a MF e UF, studi effettuati a scala di laboratorio (Ma *et al*., 2019a,b) hanno mostrato che UF permette una completa rimozione delle MP, sia in presenza che in assenza di un pretrattamento di chiariflocculazione. Pur non essendo presenti studi a riguardo, si può affermare che anche le membrane di nanofiltrazione e osmosi inversa portino ad una rimozione completa delle MP, in quanto presentano dimensioni di *cut-off* inferiori alle membrane di MF e UF.

Un processo utilizzato, anche se più raramente, per la rimozione di solidi sospesi, soprattutto a bassa densità, è la flottazione, che consente la separazione dei solidi - più leggeri dell'acqua - che si accumulano in corrispondenza del pelo libero. La flottazione può essere adottata con successo nel caso di approvvigionamento di acque di superficie soggette a eutrofizzazione, per la separazione delle biomasse algali. La flottazione

è spesso coadiuvata dall'insufflazione di aria, che favorisce il galleggiamento del materiale in sospensione. Come la sedimentazione, la flottazione può essere preceduta da coagulazione e flocculazione per migliorare l'aggregazione dei solidi e favorirne la separabilità. Dato che i polimeri che costituiscono le MP presentano spesso basse densità, la flottazione potrebbe rivelarsi un processo promettente. A riguardo, Pivokonsky *et al*. (2018) hanno condotto un monitoraggio su due impianti di potabilizzazione a piena scala caratterizzati da due differenti sequenze di trattamento: la prima sequenza è "coagulazione/flocculazione e filtrazione di volume", mentre la seconda è "coagulazione/flocculazione, flottazione, filtrazione di volume e adsorbimento su carbone attivo". Con la seconda sequenza è stata ottenuta un'efficienza di rimozione complessiva (in numero) delle MP di circa il 10% superiore a quella ottenuta con la prima sequenza. In particolare, tale incremento è particolarmente rilevante nel caso di MP in forma di fibre, passando da circa il 25% a circa l'80%.

Spesso la rimozione di contaminanti e microinquinanti organici è affidata a un'eventuale ossidazione con ozono, e/o all'adsorbimento su GAC. La combinazione di questi due processi porta spesso a dar vita a carbone attivo attivato biologicamente (BAC, B*iological Activated Carbon*), permettendo di sfruttare anche l'azione di rimozione dei contaminanti offerta dai batteri (non patogeni) che si sviluppano adesi alla superficie del carbone. Pur non essendo processi rivolti specificatamente alla rimozione di materiale sospeso, e quindi alla rimozione di MP, questi processi influenzano la presenza di MP. Il processo di ozonizzazione produce un lieve aumento del numero di particelle di MP presenti in acqua: l'effetto è quello di frammentazione di MP di dimensioni maggiori a 5 µm con la generazione di particelle di MP con dimensioni inferiori. Tuttavia, tale incremento potrebbe essere solo apparente, dovuto in altre parole a una facilitazione sistematica nel rilevamento di MP in seguito all'ossidazione del carbonio organico naturale adeso alle MP (Wang *et al*., 2020). L'utilizzo di filtri BAC è stato associato ad una rimozione (in numero) delle MP pari al 56-61%. Al contrario di quanto osservato per i processi di separazione solido/liquido, la maggior efficienza di rimozione si osserva per particelle con dimensioni di 1-5 µm ovvero la frazione di più difficile rimozione per separazione fisica. Inoltre, si osservano differenti efficienze di rimozione (in numero) sia in base alla forma delle particelle (fibre: 38-52%, frammenti: 60-69%, particelle sferiche: 76-86%), sia in base al polimero di cui sono costituite le particelle (PE: 72-86%, polipropilene (PP): 59-67%, PAM: 49-55%). Dato che il meccanismo di rimozione non è ancora stato compreso, non è possibile estendere questi risultati a filtri GAC, ovvero senza un precedente trattamento di ozonizzazione (Wang *et al.*, 2020). È pertanto ragionevole considerare, in assenza di altre informazioni, che i filtri GAC operino come una filtrazione di volume.

Per quanto riguarda la disinfezione, è stato osservato come la disinfezione con ipoclorito di sodio non comporti cambiamenti chimici delle particelle di MP a base di polietilene ad alta densità (HDPE, *High Density PolyEthylene*) e polipropilene, mentre lievi cambiamenti sono stati osservati per particelle di polisulfone (Kelkar *et al.*, 2019).

Infine, è importante sottolineare che è possibile la contaminazione dell'acqua in tutto il percorso di produzione dell'acqua destinata al consumo umano, dalla captazione al trattamento in impianto alla distribuzione, a causa dell'utilizzo di reagenti, come ad esempio PAM, oppure a causa della degradazione di componenti stesse degli impianti realizzate in plastica (Minitieg *et al.*, 2019; Wang *et al*., 2020).

3.7.3 Acqua di rete e acqua in bottiglia a confronto

Generalmente le acque di rete contengono bassi numeri di MP rispetto alle acque in bottiglia, come evidenziato da numerosi studi. Per esempio, Kosuth *et al.* (2018) hanno prodotto uno dei primi studi comparativi, campionando direttamente ed analizzando 159

campioni di acqua di rete provenienti da diverse aree del mondo, in 14 Paesi, incluse Italia, Inghilterra, Francia, Germania e Stati Uniti. Le MP sono state trovate nell'81% dei campioni di acque di rubinetto, con un intervallo di concentrazione compreso fra 0 e 61 particelle/L, con una media di 5.45 MP L^{-1}. La media più alta proviene dai campioni statunitensi (9.24 MP L^{-1}) mentre i Paesi europei presentavano i valori più bassi. È presente un valore per l'Italia, campionato a Pavia con valore pari a zero. Il 98.3% delle MP è stato identificato come fibre, le altre come frammenti o film.

Uno dei primi studi di rilascio di MP nelle bottiglie è quello di Schymanski *et al*. (2018), che hanno analizzato l'acqua in bottiglia di vetro, di plastica (uso singolo o multiplo) e in materiali compositi acquistata in Germania. Nelle bottiglie di plastica ad uso singolo la media era di 14 MP L^{-1}, principalmente (59%) polietilene tereftalato (PET) o poliestere e 9% di polietilene e 1% polipropilene e poliammide. L'acqua delle bottiglie di plastica ad uso multiplo conteneva in media valori più alti (118 MP L^{-1}). Le bottiglie di vetro contenevano una media di 50 MP L^{-1}. L'acqua nei contenitori di materiali compositi presentavano i più bassi valori di concentrazione, con una media di 11 MP L^{-1}. In un lavoro pubblicato lo stesso anno (Oßmann *et al*., 2018), analizzando 32 campioni di acque in bottiglia acquistate in Germania, i valori di MP misurati appaiono però molto maggiori, da 2649 MP L^{-1} nelle bottiglie in PET ad uso singolo a 6292 MP L^{-1} nelle bottiglie di vetro. Gli Autori attribuiscono questa differenza alla capacità di misurare particelle molto piccole (fino ad 1 µm), mentre quelle misurate nello studio precedente (Schymanski *et al*., 2018) arrivavano a circa 5 µm, oltre a differenze metodologiche e di campioni analizzati.

Koelmans *et al*. (2019) hanno realizzato una review dei dati nelle acque, sia dolci che potabili, per il contenuto di MP con l'obiettivo, vista l'enorme variabilità dei numeri di MP ritrovati, di valutare dal punto di vista qualitativo i lavori pubblicati fino a quel momento (circa 50). Gli Autori concludono che la variabilità nelle concentrazioni di MP varia di circa quattro ordini di grandezza. L'acqua di rubinetto ha generalmente concentrazioni più basse di quella delle bottiglie. Questi livelli più alti sono attribuiti alle particelle trasportate via aria negli stabilimenti di imbottigliamento, alle perdite dal tappo o dalle pareti della bottiglia dopo la produzione. Nel lavoro di Zuccarello *et al*. (2019) possiamo trovare concentrazioni di MP misurate in bottiglie di PET comprese fra 100 µg L^{-1} e 3000 µg L^{-1}, con un valore medio di circa 657 µg L^{-1}.

3.7.4 Considerazioni conclusive

Come delineato nei paragrafi precedenti, sia le caratteristiche delle acque in ingresso ai trattamenti di potabilizzazione, sia i processi di rimozione utilizzati cambiano tra acque superficiali o sotterranee. Tali differenze portano a una differenziazione nella presenza di MP nelle acque approvvigionate e nella possibilità di avere rimozioni di MP negli impianti esistenti (Novotna *et al*., 2019). Come riassunto in Tabella 3.6, le acque superficiali mostrano mediamente concentrazioni superiori rispetto alle acque sotterranee. Al contempo, gli impianti di potabilizzazione da acque superficiali, più complessi e articolati, mostrano complessivamente una maggiore capacità di rimozione delle MP, principalmente dovuta alla presenza di unità di separazione solido/liquido e all'utilizzo di un maggior numero di processi in sequenza. Campagne di monitoraggio su impianti esistenti confermano questa osservazione. Ad esempio, impianti dotati di coagulazione/flocculazione, sedimentazione o flottazione, filtrazione di volume e adsorbimento su GAC sono caratterizzati da efficienze di rimozione (in numero) di MP pari a 80-90%, mentre nel caso di sola chiariflocculazione e filtrazione di volume tali valori si riducono al 70%. Pur mancando studi a riguardo, è ragionevole aspettarsi che le efficienze di rimozione siano ulteriormente ridotte in impianti per il trattamento di acque sotterranee, o addirittura siano trascurabili in impianti in cui non sono presenti processi

potenzialmente utilizzabili per la rimozione delle MP (come il processo di strippaggio). D'altro canto, grazie al minor numero di MP in acque sotterranee, ciò potrebbe in ogni caso essere sufficiente per garantirne un basso numero di MP che giunge ai consumatori.

Tab. 3.6 – Presenza di MP ed efficacia di rimozione per diversi processi di trattamento. (o: presenza o rimozione trascurabile [< 10%]; +: bassa presenza o rimozione [<50%]; ++: alta presenza o rimozione [>50%]; +++: rimozione completa; -: incremento delle particelle di MP).

Acque captate	Presenza di MP	Coagulazione/ Flocculazione, Sedimentazione, Flottazione	Filtrazione di volume	Separazione su membrane (MF, UF)	Ozonizzazione	Carbone attivo (GAC, BAC)
Sotterranee	o/+			+++	-	+/++*, ++
Superficiali	++	o/+	+/++	+++	-	+/++*, ++

*Efficienza di rimozione GAC assunta pari alla filtrazione di volume

3.8 COMPORTAMENTO NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE DI REFLUI MUNICIPALI (ACQUE E FANGHI)

Le acque reflue di origine municipale sono convogliate agli impianti di depurazione che rappresentano, da una parte, una fondamentale barriera di contenimento a protezione della qualità dei corpi idrici e, dall'altra, una sorgente puntuale di immissione degli inquinanti non completamente rimossi. Gli attuali impianti di depurazione sono progettati per la rimozione di macro e microinquinanti e per depurare i reflui in accordo a quanto indicato dalle norme in vigore. Riescono però a rimuovere, in maniera anche significativa, alcune sostanze non normate, tra cui le microplastiche.
Nel seguito si riporta il quadro delle conoscenze ad oggi disponibili in relazione alla presenza delle MP nei reflui fognari di tipo municipale ed al loro destino all'interno dell'impianto di depurazione, evidenziando i meccanismi maggiormente responsabili della loro rimozione.

3.8.1 Presenza negli influenti ed apporti specifici

Le possibili fonti di microplastiche in arrivo ai depuratori comprendono quelle generate in ambiente domestico, quelle legate alle attività commerciali e produttive e ai servizi e quelle determinate, in condizioni di pioggia e di fognatura mista, dal dilavamento di materiali plastici e superfici che contengono materiali plastici. Con riferimento alla fonte domestica, il contributo numericamente più importante è dato sicuramente dalle microfibre rilasciate dal lavaggio dei tessuti sintetici, seguito dalle MP contenute nei prodotti per la cura della persona, ormai vietate in molti stati. A livello industriale, i principali produttori di microplastiche sono le industrie che operano nella produzione, rielaborazione e riciclo dei polimeri plastici, in quanto nella normale operatività può esserci il rilascio di materiale che, con le operazioni di pulizia, viene convogliato al depuratore. Un'altra importante fonte di microplastiche che può arrivare ai depuratori è quella derivante dall'abrasione degli pneumatici sull'asfalto, dilavate durante gli eventi meteorici. In dipendenza di diversi fattori (condizioni climatiche, tipo di fognatura, modalità di gestione delle acque di prima pioggia nel caso di fognature separate, presenza o meno di vasche di laminazione in presenza di fognature combinate, ...) le particelle dilavate saranno convogliate interamente o in parte all'impianto, la restante parte raggiungerà il corpo idrico in concomitanza con gli sfiori, nel caso di fognature combinate.

Nell'ultimo decennio numerose pubblicazioni scientifiche si sono occupate del comportamento delle microplastiche all'interno degli impianti di depurazione. I lavori riportano concentrazioni in ingresso molto varie, che possono andare da poche particelle per litro (Carr *et al*., 2016; Magnusson and Norén, 2014; Murphy *et al*., 2016) fino a quantitativi notevoli, come riportato per due depuratori danesi (8149 - 10044 particelle L^{-1}, Simon *et*

al., 2018). La variabilità nelle concentrazioni, in condizioni di tempo secco, è imputabile a molti fattori, quali la dotazione idrica, le abitudini domestiche e di vita della popolazione, la presenza e tipologia di scarichi industriali allacciati. Dato che questi aspetti non sono in genere puntualmente censiti, né il loro apporto è solitamente indicato nelle pubblicazioni di ricerca scientifica, è difficile poter stimare il contributo di ciascun comparto.

I materiali più comunemente riscontrati negli influenti dei depuratori (Sun *et al*., 2019) sono il poliestere (28 – 89%), il polietilene (4 – 51%), il polietilene tereftalato (4 – 35%) e la poliammide (3 – 30%), materiali comuni sia nel vestiario, sia negli imballaggi, sia negli oggetti monouso. In proporzione minoritaria si possono isolare anche acrilati, polipropilene, polistirene, poliuretano e acido polilattico, mentre altri polimeri rappresentano una rarità. Le fibre sono la tipologia più frequentemente campionata (si vedano ad esempio Gies *et al*., 2018; Lares *et al*., 2018) e rappresentano in media il 52.7 % dei frammenti (Sun *et al*., 2019). Questo può essere facilmente ricondotto all'alta concentrazione di microfibre rilasciate dal lavaggio di tessuti sintetici, anche quando di sola origine domestica (Napper and Thompson, 2016; De Falco *et al*., 2018, 2019). I frammenti, definiti come pezzetti dalla forma irregolare, sono la seconda forma più abbondante. Microplastiche di questo tipo si generano come MP secondarie, o possono derivare dalle industrie di produzione e rielaborazione della plastica. Microplastiche nella forma di film o schiume sono state riportate solo saltuariamente nei campioni in ingresso ai depuratori e probabilmente derivano dalla rottura di sacchetti, buste di plastica e materiali da imballo e isolamento. La dimensione media delle particelle rilevate dipende dal punto di campionamento e dalla presenza, a monte, di griglie o stacci in grado di trattenere la porzione dimensionalmente più grande di microplastiche. Un'altra problematica che si incontra nel confronto dei dati prodotti dalla letteratura scientifica è data dalla dimensione della maglia utilizzata per filtrare il campione, prima dell'osservazione al microscopio. Alcuni Autori utilizzano setacci relativamente larghi (ad esempio 250 -300 µm; Magnusson and Norén, 2014; Lares *et al*., 2018) perdendo quindi la quota relativa alle microplastiche più piccole. Nonostante queste difficoltà, molti Autori sono concordi nell'affermare che la frazione prevalente delle microplastiche in ingresso ai depuratori sia di dimensioni superiori ai 500 µm (Dris *et al*., 2015; Lares *et al*., 2018), al contrario di quanto si trova negli effluenti o negli oceani, dove è stato stimato che il 64% delle microplastiche presenti abbia dimensioni inferiori ai 40 µm (Enders *et al*., 2015).

In ambito italiano e lombardo, Magni *et al.* (2019) hanno svolto l'analisi, unica ad oggi, delle MP in ingresso ad un depuratore di potenzialità superiore a 1 milione di abitanti allacciati, trovando una concentrazione di microplastica in ingresso di 2.5 ± 0.3 particelle L^{-1}, un valore solo di poco superiore al minimo di 1 particella L^{-1} riportato in letteratura (Carr *et al*., 2016). Lo studio, che ha indagato particelle nell'intervallo 0.010 – 5 mm, conferma la presenza più abbondante di microplastiche del range 0.5 – 5 mm, mentre sottolinea una massiccia presenza di film e solo secondariamente frammenti, contrariamente a quanto solitamente riportato in letteratura. Tra i materiali, il co-polimero acrilonitrile-butadiene rappresenta il 40% delle particelle isolate mentre il polietilene è solo il 17%.

3.8.2 Destino e rimozione negli ID

In un impianto di depurazione tradizionale (Fig. 3.8) la filiera dei processi di trattamento è formata da unità operative in serie che si possono suddividere in:

- pretrattamenti e trattamenti primari: grigliatura/stacciatura, dissabbiatura/disoleatura e sedimentazione primaria;
- trattamenti secondari: trattamenti biologici di rimozione della sostanza organica e azoto;
- trattamenti terziari o di affinamento: che comprendono vari trattamenti volti principalmente a rimuovere o ridurre ulteriormente parametri quali SST, COD

recalcitrante, P e patogeni;
- trattamenti della linea fanghi: pretrattamenti di ispessimento, trattamento di stabilizzazione biologica e post trattamenti di ispessimento e di disidratazione.

Dalle fasi descritte si generano dei residui, in particolare grigliato oli/schiume, dai pre-trattamenti, fanghi primari, fanghi secondari o da controlavaggio dei filtri biologici e fanghi terziari che, come descritto nel seguito, contengono vari tipi di MP che si separano dall'acqua reflua.

Lo scopo principale dei pretrattamenti e dei trattamenti primari è la separazione per via fisica dei solidi sospesi più pesanti e grossolani e di sostanze (come gli oli) che potrebbe creare problemi di tipo tecnico alle successive sezioni. Per quanto riguarda le microplastiche, i meccanismi di rimozione nelle prime fasi di trattamento sono legati alla densità delle particelle, risultando la flottazione in dissabbiatura/disoleatura, prevalente per i polimeri a bassa densità e la decantazione per gravità prevalente in sedimentazione primaria, per effetto del peso proprio o perché intrappolate nei solidi.

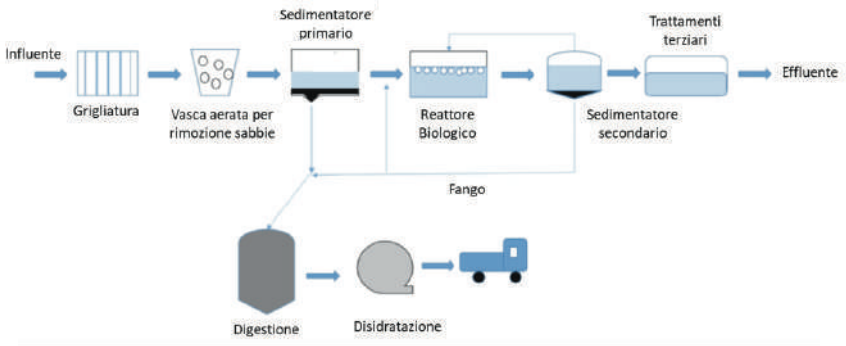


Fig. 3.8 - Schema impianto di depurazione (modificata da: Zhang *et al*., 2020a).

I trattamenti secondari comprendono tutti quei processi atti alla rimozione per via biologica della sostanza organica, dell'azoto e, in alcuni casi, del fosforo. Sono svolti con sistemi a biomassa sospesa (fanghi attivi, MBR, SBR) oppure adesa (biofiltri, MBBR, ecc.) oppure, molto recentemente, granulare. Le microplastiche di origine fossile sono recalcitranti alla biodegradazione, in generale e ancor più nelle condizioni di funzionamento degli impianti di depurazione.

I meccanismi di rimozione nella fase biologica sono quindi legati a fenomeni di separazione fisica, con trasferimento ai fanghi di supero o alle acque di controlavaggio. A questo riguardo ci si può attendere, su basi teoriche, una maggior rimozione nei sistemi a biomassa sospesa, rispetto a sistemi a biomassa adesa o granulare, per la maggior capacità dei primi di esercitare un'azione di flocculazione, anche rispetto alle particelle di minori dimensioni. Nell'ambito dei processi a biomassa sospesa, è logico attendersi che i bioreattori a membrana (MBR), dotati di membrane di micro o ultrafiltrazione (*cut off* nominale < 0.4 μm), possano consentire di trattenere in maniera molto significativa, se non completa, le MP anche di minori dimensioni, con prestazioni comunque superiori a quelle della sedimentazione secondaria.

I trattamenti terziari comprendono la filtrazione, sia di tipo volumetrico che di superficie, con filtri a tela o microstacci aventi spaziature di 10-100 μm, l'adsorbimento su carbone attivo ed i trattamenti di disinfezione e/o ossidazione (O_3, UV, acido peracetico). Negli

impianti municipali è raramente presente l'adsorbimento su carbone attivo. I trattamenti di filtrazione sono spesso coadiuvati dall'aggiunta di sostanze chimiche che, con la loro azione di coagulazione e flocculazione di colloidi e/o precipitazione del fosforo, possono avere un effetto positivo sulla rimozione di MP. Nello studio di Hidayaturraman and Lee (2019), viene ad esempio considerato l'effetto di coagulazione ottenuto con il dosaggio di policloruro di alluminio (PAC).

La linea fanghi si sviluppa in parallelo alla linea acque ed è generalmente composta da:

- trattamenti di separazione solido liquido ed ispessimento volti a diminuire il contenuto di umidità e il volume di fango complessivamente inviato alle fasi successive, attuati con sistemi a gravità o dinamici;
- stabilizzazione biologica volta a ridurre la putrescibilità mediante la degradazione della sostanza organica (nel caso di digestione anaerobica vi è anche la produzione di biogas);
- post trattamenti di disidratazione ed essiccamento, volti a diminuire il contenuto di umidità per rendere il fango utilizzabile o smaltibile in varie forme.

Il condizionamento presente nella fase di disidratazione, con l'aggiunta di sali inorganici o polielettroliti, ha tra gli altri l'effetto di aumentare l'efficienza di cattura dei solidi sospesi e quindi direttamente anche quella delle MP.

3.8.3 Efficienze di rimozione nelle diverse sezioni di impianto

Nella Tabella 3.7. si riassumono i dati di diversi studi che riportano le concentrazioni in uscita e l'efficienza globale di rimozione delle microplastiche da diversi impianti di depurazione per diverse nazioni. In relazione alle concentrazioni effluenti, i dati in Tabella 3.7 mostrano valori compresi tra 0.005 e 132 microplastiche per litro; le efficienze di rimozione si collocano in un intervallo abbastanza ampio, tra 48% e 99.9%, con prevalenza di valori superiori al 90%.

Rispetto alle dimensioni delle particelle in uscita, Liu *et al.* (2019) riscontrano una media di 66.5±8.6 µm; Yang *et al.* (2019) dividono le microplastiche effluenti in microfibre (che rappresentano l'86%) con dimensioni medie di 1110.72±862.95 µm e in microparticelle (14%) con dimensioni medie di 681.46±528.73 ×m. Riscontrano inoltre che la maggior parte delle microparticelle si concentra intorno ad una dimensione di 300 µm. Xu *et al.* (2019b) riportano microplastiche nell'effluente in un intervallo dimensionale di 100 – 500 µm, un poco inferiore a quello riportato da Lares *et al.* (2018), pari a 500 - 1000 µm. In Figura 3.9 e in Figura 3.10 sono riassunti i risultati di alcuni studi, in termini distribuzione dimensionale e numero di microplastiche, in effluenti secondari da trattamento biologico a fango attivo ed effluenti terziari, rispettivamente.

Tab. 3.7 – Concentrazioni in uscita ed efficienze di rimozione diversi impianti di depurazione (modificata da Akarsu *et al.*, 2020, e da Habib *et al.*, 2020).

Nazione	Concentrazione effluente (MP L^{-1})	Rimozione (%)	Nazione	Concentrazione effluente (MP L^{-1})	Rimozione (%)
Australia	0.28 - 1.54	66 - 99	Olanda	9 - 91	72
Canada	0.5	98.3	Polonia	0.028 - 0.96	95 - 99
Cina	0.05 - 28.4	64.4 - 99.5	Russia	70	95.6
Corea del Sud	132	99	Slovenia	0.021	87
Danimarca	54	98.3	Spagna	0.25	90.3
Finlandia	0.005 - 13.5	97.6 - 99	Svezia	0.00825	99.9
Francia	14 - 50	83 - 95	Turchia	0.2 - 7.02	48 - 79
Germania	0.1 - 10.1	97	Scozia	<1 - 3	96 - 98
Italia	0.4	84	USA	0.5 - 90	85.2 - 99

Le differenze tra le efficienze di rimozione riscontrate nei diversi studi sono dovute probabilmente a differenze nei layout di impianto, motivo per cui è di interesse indagare nello specifico le varie sezioni di impianto, per poter evidenziare quali siano le unità operative che comportano le maggiori efficienze di rimozione delle microplastiche, sia in termini complessivi che rispetto alle dimensioni.

Trattamenti primari

Nella *review* di Sun *et al.* (2019) si riportano efficienze di rimozione comprese dal 35 al 59%, fino ai trattamenti primari inclusi e dal 50% al 98%, dopo i trattamenti primari, precisando che le efficienze di rimozione più elevate si riscontrano sulle particelle di dimensioni maggiori (1000-5000 µm), le quali rappresentavano il 45% delle particelle totali in ingresso e si riducono al 7% dopo i trattamenti primari.

Nello studio di Hidayaturraman & Lee (2019) vengono riportate efficienze di rimozione, dopo dissabbiatura e sedimentazione primaria, comprese tra il 56.8% e il 64.4%, su tre diversi impianti di depurazione.

Liu *et al.* (2019) riscontrano minore efficienza di rimozione (40.7%), con una diminuzione della dimensione media delle particelle, a cavallo dei trattamenti primari, da 571.5 µm a 235.7 µm. Talvitie *et al.* (2017) riportano invece rendimenti molto maggiori (97.4%-98.4%), in un impianto in cui veniva effettuata pre-precipitazione chimica del fosforo in sedimentazione primaria.

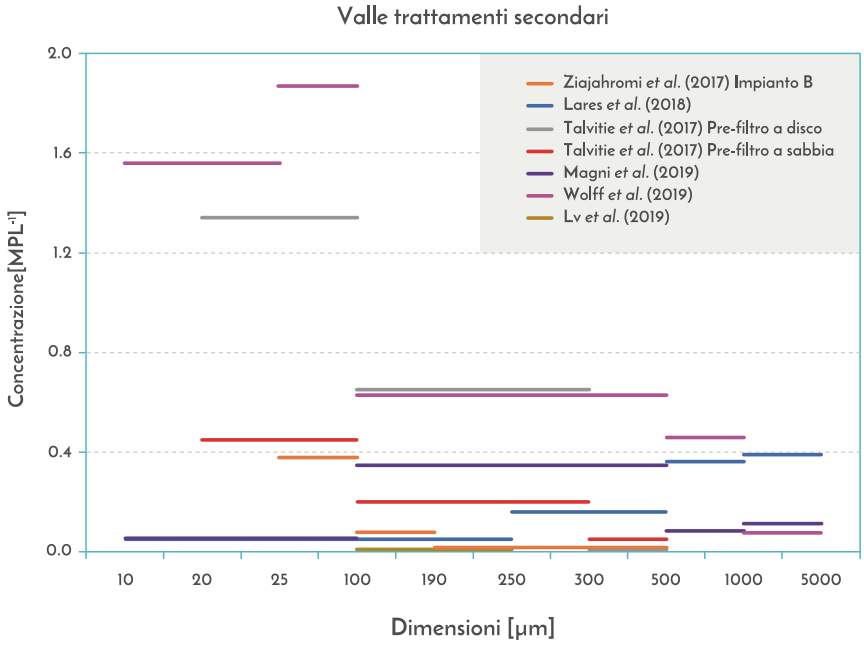


Fig. 3.9 – Distribuzione per dimensione e concentrazione delle microplastiche a valle di trattamenti secondari (modificato da: Baruta, 2019).

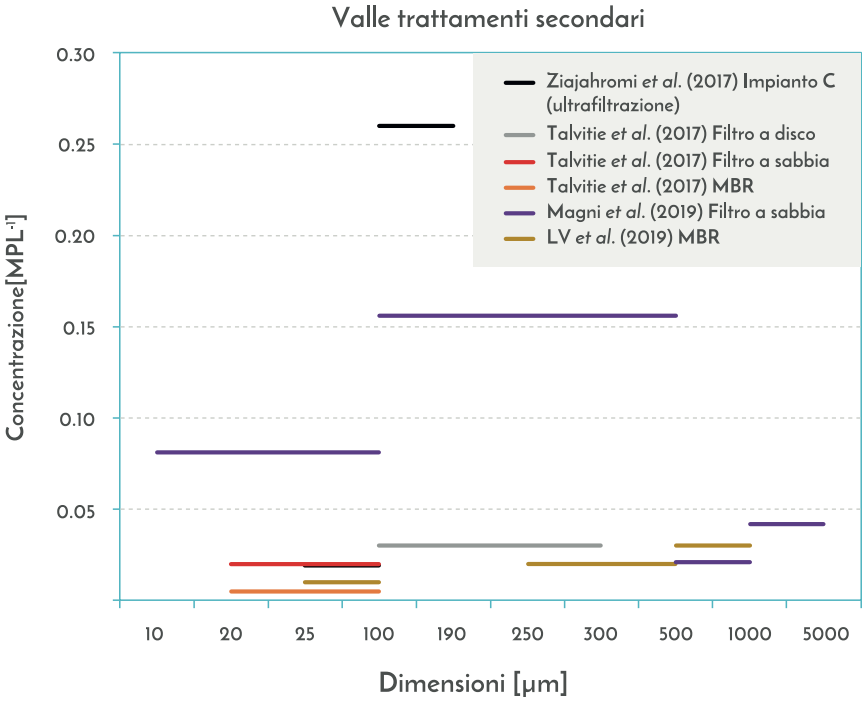


Fig. 3.10 – Distribuzione per dimensione e concentrazione delle microplastiche a valle di trattamenti terziari (modificato da: Baruta, 2019).

La maggior parte degli studi inerenti i pretrattamenti e i primari non distinguono le due fasi, considerando quindi la rimozione complessiva ottenuta. Nello studio di Murphy *et al*. (2016), invece, vengono effettuati campioni anche lungo i pretrattamenti, in particolare a valle di una griglia grossolana (19 mm), a valle di griglia fine (6 mm), a valle dissabbiatura/disoleatura ed a valle della sedimentazione primaria. Gli Autori riscontrano dopo grigliatura fine e dissabbiatura/disoleatura un'efficienza di rimozione del 44.6%, ed una rimozione ulteriore in sedimentazione primaria del 33.8%, arrivando così ad un'efficienza complessiva pari a 78.3%. Michielssen *et al*. (2016) riscontrano su due impianti a piena scala efficienze di rimozione dopo pretrattamenti (grigliatura e stacciatura) rispettivamente pari a 58.6% e 35.1%, efficienze che arrivano a 84.1% e 88.4% rispettivamente, dopo sedimentazione primaria.

In generale durante i trattamenti primari vi possono essere elevate efficienze di rimozione soprattutto per quanto riguarda le microplastiche di dimensioni maggiori (centinaia di micrometri).

Trattamenti secondari

Per quanto riguarda le efficienze di rimozione, nello studio di Hidayaturraman and Lee (2019) vengono riportati valori compresi da 18.2% a 27.5%, sui tre impianti di depurazione già citati, dotati di trattamento biologico a fanghi attivi e sedimentazione secondaria.
Liu *et al.* (2019), sempre su fanghi attivi, riscontrano un'efficienza di rimozione leggermente inferiore (16.6%) e valori ancora inferiori (9.7% e 1.4%) sono riportati Michielssen *et al.* (2016) su due impianti di depurazione a piena scala.

Negli studi precedenti i valori sono riferiti a fasi biologiche poste a valle di una sedimentazione primaria.
Nello studio di Lares *et al.* (2018) che si riferisce ad un impianto a piena scala con sedimentazione primaria seguita da fase biologica tradizionale a fanghi attivi, sono state riscontrate rimozioni sul biologico molto modeste in presenza però a monte di una stacciatura e di una sedimentazione primaria che nel complesso operavano la rimozione quasi completa delle MP con valori medi in ingresso al biologico dell'ordine di 0.6±0.2 MP L^{-1}. La rimozione complessiva dell'impianto arrivava al 99% e di poco superiore (99.4%) quella complessiva raggiunta da un pilota MBR che operava in parallelo, alimentato con l'effluente del primario. Rendimenti superiori e pari al 99.9%, sempre un MBR, sono riportati da Talvitie *et al*. (2017), per un impianto di depurazione a piena scala.

Per quanto riguarda le dimensioni granulometriche delle MP presenti negli effluenti secondari, si hanno in letteratura risultati non del tutto concordi. Alcuni studi riscontrano infatti rimozioni quasi totali delle particelle superiori a 500 µm, mentre altri riportano effluenti secondari composti per il 43% da particelle in un range dimensionale di 500 µm – 1000 µm. Si ricorda, come già indicato nel precedente paragrafo, che la relazione tra peso e numero particelle dipende dalla dimensione delle stesse, oltre che dalla loro densità, ed è crescente secondo una funzione che dipende dal cubo del diametro, nell'ipotesi semplificativa che queste siano sferiche.

Alcuni studi si sono infine interessati dell'effetto che le microplastiche potrebbero avere sui consorzi batterici tipicamente presenti nei trattamenti biologici, con studi a scala di laboratorio nei quali venivano aggiunte MP di varia dimensione e polimero, in quantità fino a 10000 particelle litro, senza riscontrare effetti, se non nello studio di Li *et al*. (2020). Tali Autori hanno osservato una leggera inibizione della nitrificazione ed un effetto positivo sulla denitrificazione, senza giungere però ad una spiegazione e indicando la necessità di ulteriori studi e indagini in proposito per capire eventuali effetti delle microplastiche sui processi biologici di rimozione dell'azoto.

Trattamenti terziari
Nello studio già citato di Hidayaturrahman and Lee (2019), il confronto sui tre impianti di depurazione (due impianti sono municipali e uno è industriale) è stato svolto anche per i trattamenti terziari, riscontrando efficienze di rimozione dell'89.9% con ozonizzazione, del 79.4% con filtrazione su membrana e del 73.8% con filtrazione rapida su sabbia. Yang *et al.* (2019), riportano efficienze di rimozione pari a 71.67±11.58% per trattamenti terziari di denitrificazione, ultrafiltrazione, ozonizzazione e disinfezione con UV. Hidayaturrahman and Lee (2019) riportano che l'utilizzo dell'ozono può avere una buona influenza sulla degradazione della catena polimerica. L'esposizione all'ozono può portare ad un incremento della tensione superficiale e dell'idrofilia per polimeri quali PE, PP e PET; inoltre, si possono verificare cambiamenti delle proprietà fisiche e meccaniche, quali l'abbassamento del punto di fusione, l'aumento della solubilità e la diminuzione della viscosità intrinseca, per film polimerici in PS e PE.

Ziajahromi *et al.* (2017), in un impianto di depurazione dotato di disinfezione, ultrafiltrazione e osmosi inversa in serie, riscontrano nell'effluente microplastiche con taglio dimensionale compreso tra 25 µm e 190 µm. Gli Autori giustificano il riscontro di MP a valle dell'osmosi inversa con la presenza di imperfezioni della membrana; in tal caso si sarebbe però dovuto riscontrare un effetto di non completa reiezione anche su altre sostanze, aspetto che non è stato approfondito e che lascia il dubbio che questo risultato sia effetto della presenza di MP derivate dalla stessa membrana o da contaminazioni esterne di altra natura. Talvitie *et al.* (2017), confrontando le efficienze di rimozione di 3 sistemi di filtrazione posti a valle dell'effluente del sedimentatore secondario, su impianti di depurazione diversi, hanno ottenuto i risultati riportati in Tabella 3.8; la migliore efficienza, pari a 98.5%, è stata ottenuta con filtrazione su disco.

Tab. 3.8 - Concentrazione di microplastiche in trattamenti di filtrazione diversi (modificata da Talvitie *et al*. 2017).

Trattamento	Ingresso (MP L^{-1})	Uscita (MP L^{-1})	Rimozione (%)
Filtrazione su disco (pori da 20 µm)	2.0 ± 1.3	0.03 ± 0.01	98.5
Filtrazione rapida su sabbia	0.7 ± 0.1	0.02 ± 0.007	97.1
Flottazione con aria	2.0 ± 0.07	0.1 ± 0.04	95.0

3.8.4 Presenza nei fanghi

Le microplastiche che vengono rimosse dalla linea acque si ritrovano (oltre che nei residui dei pretrattamenti) soprattutto nei fanghi derivanti dalla sedimentazione primaria e/o secondaria, per effetto di separazione a gravità e/o inglobamento nei fiocchi di fango. Le elevate efficienze di rimozione riscontrate nella linea acque, quindi, si traducono nel trasferimento di tali particelle, senza una rimozione netta.

Nello studio di Habib *et al.* (2020), vengono riportate le concentrazioni di microplastiche riscontrate nei fanghi di depurazione per diversi studi (Tab. 3.9).

3.8.5 Modellizzazione del comportamento negli ID

Mentre i primi approcci per la modellizzazione del comportamento ambientale di MP in sistemi acquatici e terrestri cominciano ad apparire in letteratura (Nizzetto *et al.*, 2016, Besseling *et al*., 2017; Kooi *et al.,* 2018), non sono invece presenti, al momento, modelli sviluppati *ad hoc* per descrivere il comportamento delle MP negli impianti di depurazione. Sono stati invece sviluppati degli scenari di emissione (van Wezel *et al*., 2016) per predire la PEC (concentrazione ambientale predetta) nell'effluente di un impianto di depurazione a partire dalla concentrazione di microplastiche in un prodotto, l'uso giornaliero di quel prodotto, la frazione rimossa durante il passaggio nell'impianto ed altri parametri legati alla penetrazione nel mercato di quel prodotto contenente microplastiche oltre alla quantità di acqua processata dall'impianto. Gli scenari sono stati poi parametrizzati per tre categorie di prodotti usati in Olanda: cosmetici, detergenti e vernici - trattamenti per le superfici con valori minimi, medi e massimi di emissione. I totali per le tre categorie ammontano a 0.2 µg L^{-1}, 2.7 µg L^{-1} e 66 µg L^{-1} (minimo, medio e massimo) nell'effluente dell'impianto. Gli Autori confrontano i risultati della stima del modello con i valori di letteratura misurati in uscita dagli impianti e concludono che sono all'interno di un ordine di grandezza. Recentemente è apparso in letteratura (Holmes *et al.,* 2020) un approccio spazializzato che sulla base di tipici tassi di rimozione calcola l'emissione di MP nei fiumi della provincia dell'Ontario (Canada). Sebbene non sia un modello che possa prevedere il destino di MP all'interno di un impianto di depurazione, può essere considerato uno strumento utile per conoscere l'impatto dell'emissione di MP da impianti di depurazione in una rete fluviale.

Tab. 3.9 - Concentrazione microplastiche nei fanghi di depurazione (modificata da Habib *et al.*, 2020).

Località	Range dimensionale	Concentrazione MP (particelle kg^{-1}dw e ww)	Fonte bibliografica
Irlanda (7 WWTP)	250 µm - 4 mm	4196 - 15385	Mahon *et al.*, 2017
Olanda (7 WWTP)	0.7 µm - 5 mm	370 - 950	Leslie *et al.*, 2017
Svezia (Lysekil)	300 µm - 5 mm	16.7 10^4	Magnusson and Noren, 2014
USA (Ithaca, New York)	NA	~ 1000 - 4000	Zubris and Richard, 2017
USA (Los Angeles County)	<5 mm	5000	Carr *et al.*, 2016
Cina (28 WWTP)	37 µm - 5 mm	1.565 - 56.386	Li *et al.*, 2018
Germania (Oldenburg)	<5 mm	1000 - 24000	Mintenining *et al.*, 2014, 2017
Germania (Seelze)	20 - 100 µm	495000	Sujathan *et al.*, 2017
UK (Glasgow)	1.34 - 1.62 mm	circa 2000	Murphy *et al.*, 2016
Finlandia (Mikkeli)	<1 mm	8.2 - 301.4	Lares *et al.*, 2018
Canada (Vancouver)	64 µm	4400	Gies *et al.*, 2018
Norvegia (10 WWTPs)	54 µm - 5 mm	6077	Lusher *et al.*, 2018
Cina (Jiangsu)	25 - >500 µm	1.6 e 0.7	Lv *et al.*, 2019
Cina (Wuhan)	100 - 800 µm	24030	Liu *et al.*, 2019
Cina (Beijing)	681.46 µm	95.16	Yang *et al.*, 2019
Italia	0.5 - 0.1 mm	113000	Magni *et al.*, 2019

3.8.6 Contaminazione associata a MP e NP

Oltre allo studio del comportamento lungo le linee di depurazione delle MP dal punto di vista della loro massa, e numero e rimozione, è opportuno analizzare anche la possibilità che queste microparticelle possano avere adsorbito sostanze inquinanti o potenzialmente tossiche per l'ambiente o per gli organismi (meccanismi di bioaccumulo).

Nella *review* di Tourinho *et al.* (2019), vengono descritti i meccanismi ed i fattori che più influenzano il processo di adsorbimento sulle microplastiche. Nello studio di Razanajatovo *et al.* (2018), vengono studiati i meccanismi di adsorbimento e desorbimento di tre composti farmaceutici (sulfametossazolo, propanololo e sertralina) su microplastiche in polietilene (UHMWPE, *ultra-high molecular weight polyethylene*) di dimensioni in un range di 45-48 µm. Lo studio è stato condotto mediante *batch test*, della durata di 96 ore per l'adsorbimento e 48 ore per il desorbimento. Partendo da una concentrazione iniziale di farmaci pari a 60 µg L^{-1}. Gli Autori hanno riscontrato adsorbimenti percentuali pari a 28.61% per la sertralina, 21.61% per il propanololo e 15.31% per il sufametossazolo. Per quanto riguarda il desorbimento gli Autori non hanno riscontrato il sulfametossazolo, concludendo quindi l'adsorbimento irreversibile per tale sostanza sulle particelle di polietilene. Anche nello studio di Guo *et al.* (2019), viene indagato il sulfametossazolo, in particolare l'adsorbimento su microplastiche di diversi polimeri. Gli Autori riportano la maggior capacità di adsorbimento per la poliammide, pari a 2.36 mg g^{-1} con una concentrazione di sulfametossazolo pari a 12 mg L^{-1}. Inoltre, riscontrano la diminuzione dell'adsorbimento all'aumentare del pH e della salinità della soluzione e, infine, concludono che i meccanismi prevalenti nel processo di adsorbimento sono le interazioni elettrostatiche e la formazione di legami a idrogeno. Zhang *et al.* (2018), investigano l'adsorbimento di fragranze e muschi sintetici. Nel loro studio sono considerati tonalide, muschio ketone e muschio xilene e le microparticelle sono in polipropilene (0.125-5 mm). Gli Autori conducono un esperimento di adsorbimento e riscontrano un tempo di equilibrio pari a 10 ore in acqua di mare (simulata) ed a temperatura ambiente, descrivono il processo mediante una reazione del primo ordine. Inoltre, sottolineano che la capacità di adsorbimento aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle, evidenziando quanto la superficie specifica sia un parametro molto importante da tenere in considerazione. Anche Dong *et al.* (2019), studiano l'adsorbimento di muschi sintetici, quali tonalide, galaxolide, muschio ketone e muschio xilene, su due tipi di polimeri, il PVC e il polietilene (dimensioni minore o uguale a 0.15 mm). Anche in questo studio gli Autori riscontrano l'equilibrio dopo 10 ore e un

processo meglio descritto da una cinetica del primo ordine. Per quanto riguarda il tipo di polimero, il PVC è risultato essere il migliore, in termini di capacità di adsorbimento. Entrambi gli studi citati riportano una temperatura di adsorbimento ottimale pari a 25°C, riscontrando una diminuzione della capacità di adsorbimento per temperature superiori, concludendo che probabilmente per valori maggiori di 25°C si innescano meccanismi di desorbimento che concorrono a diminuire l'adsorbimento.

Altre sostanze studiate in merito all'adsorbimento sulle microplastiche sono il PBDE (Xu *et al.,* 2019a), le sostanze perfluorurate, PFOA e PFOS (Llorca *et al.*, 2018; Wang *et al*., 2015), i metalli (Brennecke *et al.*, 2016).

3.8.7 Considerazioni conclusive

All'interno di un impianto di depurazione avvengono molti fenomeni che possono comportare una modifica del numero e delle dimensioni delle MP. Azioni meccaniche di taglio, stacciatura, separazione per gravità o flottazione, inglobamento in fiocchi di fango comportano sia la frammentazione delle MP influenti che il loro trasferimento nei fanghi o in altri residui. In linea teorica, si può supporre un effetto di degradazione chimica ed ossidazione delle MP per azione dei raggi UV o ozono o altri processi fotocatalitici, come osservato in alcuni studi molto controllati a scala di laboratorio e per alcuni polimeri, ma la possibilità ed entità di tali fenomeni nelle condizioni operative tipiche di impianto è ancora tutta da chiarire.

La letteratura ad oggi disponibile evidenza in ogni modo, anche in condizioni di piena scala, che la rimozione di MP operata dagli impianti di depurazione è significativa e può raggiungere e in alcuni casi superare il 99%. A fronte di risultati, almeno in alcuni casi, così positivi, vanno d'altra parte sottolineati tre aspetti fondamentali: a) la rimozione consiste nella separazione e nel trasferimento ai fanghi, aspetto cui dedicare quindi ampia attenzione; b) vi è ampia variabilità e scarsa confrontabilità dei dati, conseguenza di fattori quali metodi diversi di campionamento ed analisi, accuratezza, generale non standardizzazione delle informazioni di corredo, ecc.) sono molto scarse le indicazioni inerenti i contributi derivanti dagli sfiori dalle fognature miste. Si è quindi ancora lontani da un quadro sistematico e generalizzabile e sono necessari studi specifici che forniscano una quantificazione completa (numero, dimensione, forma…) delle MP nelle varie fasi e ne studino la dipendenza dalle condizioni operative, al fine di sviluppare linee guida e modelli che descrivano a tutto tondo il comportamento delle microplastiche negli impianti di depurazione. Ciò è fondamentale, ad esempio, per conoscere le frazioni di MP e NP (e dei vari polimeri) che si muovono seguendo il percorso dell'acqua o dei fanghi e che quindi possano tornare alle acque superficiali e/o al suolo.

APPENDICI

In questa sezione del rapporto vengono raccolte informazioni di corollario ai temi trattati nel volume che si è ritenuto fossero di supporto per la comprensione del tema "Inquinanti Emergenti" sviluppato dal GdL-MIE. Ed in particolare:

- l'Appendice 1 ha lo scopo di tratteggiare, attraverso una raccolta mirata di pubblicazioni edite in poco più di un quarto di secolo, il quadro dei risultati delle ricerche sviluppate dagli Esperti che hanno contribuito alla realizzazione di questo rapporto;
- l'Appendice 2 ha l'obiettivo di supportare la "navigazione" tra le normative principali che riguardano gli inquinanti emergenti;
- le Appendici 3 e 4 sono un supporto tecnico alla lettura del documento;
- infine l'Appendice 5 raccoglie l'elenco completo dei partecipanti al GdL-MIE che hanno reso possibile la sintesi delle conoscenze riportate nel rapporto.

APPENDICE 1 – RASSEGNA DELLE PUBBLICAZIONI DEGLI ESPERTI DEL GDL-MIE[24]

La rassegna delle pubblicazioni scientifiche e tecniche sui microinquinanti organici riportata in questa Appendice ha lo scopo principale di fornire una testimonianza delle competenze presenti nel GdL-MIE e di tratteggiare un'immagine delle tematiche di ricerca affrontate ed in corso negli Enti di Ricerca lombardi.

Le pubblicazioni utilizzate sono costituite principalmente dalla produzione scientifica degli Esperti che hanno partecipato al GdL-MIE e di quelli esterni che hanno fornito la loro collaborazione ai tre SdL (Elaborazione ed interpretazione dei dati, Tecnologie e Microplastiche) e i cui risultati sono riportati nei Capitoli 1 e 2. Si tratta, quindi, di una rappresentazione mirata, che copre un arco di tempo che va dal 1992 al 2020, abbastanza ampia per numero di pubblicazioni (oltre 250) e probabilmente indicativa della produzione scientifica di ricercatori lombardi che si occupano di tematiche della qualità dell'ambiente acquatico. Le considerazioni che ne derivano vanno quindi viste come un contributo di riflessione sullo stato dell'arte dell'attività di ricerca nel settore considerato da questo rapporto.

La rassegna bibliografica include lavori scientifici su altri microinquinanti organici oltre ai microinquinanti emergenti e prioritari discussi nel rapporto. Gli studi e le misure sui microinquinanti organici in Lombardia, infatti, sono stati avviati ben prima del recente decennio (2009-2019) considerato in questa indagine.

Di pari passo con la produzione scientifica esaminata nella rassegna, si deve considerare il ruolo fondamentale per la conoscenza dello stato di qualità dei corpi idrici condotto dal monitoraggio istituzionale in carico a ARPA Lombardia da oltre due decenni che, attraverso il Settore Laboratori, opera in modo capillare in varie aree territoriali della regione. Questa produzione di dati e informazioni sugli ambienti acquatici, ancora scarsamente valorizzata fatti salvi gli usi istituzionali, rappresenta un importante punto di riferimento (https://bit.ly/3env5ZQ), come è emerso nel Capitolo 1 del rapporto. Questa attività di monitoraggio non trova riscontro per sua natura in questa rassegna bibliografica, ma è importante per il suo valore documentale a fini scientifici, come è esemplificato in: Azzellino *et al.* (2015, 2019).

Infine, è importante sottolineare che questa rassegna ha un obiettivo puramente descrittivo, ovvero individuare le tipologie di studi condotti, mentre esula dallo scopo l'entrare nel dettaglio del merito scientifico poiché si tratta di una selezione di articoli incompleta, ma anche perché un taglio più dedicato ai contenuti andrebbe al di là degli obiettivi del rapporto.

[24] Le citazioni bibliografiche riportate nel testo sono elencate in Bibliografia.

A1.1 Selezione delle pubblicazioni

Alla realizzazione dell'elenco delle pubblicazioni hanno contribuito il 46% dei 54 partecipanti complessivi[25] alle attività svolte dal GdL-MIE e dai SdL, a dimostrazione che le competenze coinvolte erano ben rappresentate sia da tecnici dei servizi idrici integrati, del monitoraggio ambientale e da funzionari coinvolti in attività gestionali, che da ricercatori del mondo accademico e degli enti di ricerca. Complessivamente le pubblicazioni raccolte vedono come Autori più dei 3/4 dei ricercatori partecipanti. Nell'elenco sono inclusi anche giovani collaboratori (dottorandi di ricerca, assegnisti, contrattisti), il cui supporto è stato incorporato nel percorso formativo e lavorativo anche se il loro contributo di pubblicazioni è (ancora) trascurabile.

L'acquisizione degli articoli è stata realizzata attraverso l'invio di una richiesta a tutti i partecipanti (ricercatori e non) con l'indicazione di selezionare documenti coerenti con le tematiche affrontate dal GdL-MIE. Gli elenchi forniti riflettono, quindi, la selezione effettuata dagli Autori e conseguentemente non ha la pretesa di essere esaustiva di tutta la produzione tecnico/scientifica realizzata nel periodo temporale considerato.

Va segnalato che la raccolta delle pubblicazioni è stata ampliata anche ad un ristretto numero di ricercatori non direttamente coinvolti come membri del GdL-MIE o come esperti dei SdL, ma appartenenti agli stessi gruppi di ricerca dei partecipanti, per un contributo totale limitato a non oltre il 15% delle pubblicazioni. In questo modo si ritene che sia stato possibile dare alla raccolta una maggiore aderenza alla produzione scientifica reale.

La selezione degli articoli pervenuti ha seguito come criterio quello di verificare che le pubblicazioni riguardassero effettivamente l'area di indagine descritta nella Premessa del Rapporto, senza particolari limiti di distinzione tra tipologie di pubblicazioni: riviste ISI (*International Scientific Indexing*), altre riviste, contributi a conferenze internazionali e nazionali, contributi a volumi. Dall'elenco sono stati esclusi gli abstract, i poster e altri contributi minori. Si ricorda che, in coerenza con quanto indicato nella Premessa del Rapporto, dagli elenchi sono state escluse le pubblicazioni sulle specie elementari (metalli e non metalli).

La classificazione degli articoli è stata effettuata attraverso le parole chiave indicate negli articoli/documenti (quando disponibili); attraverso ricerche nel testo dei documenti della presenza ricorrente di specifiche parole chiave (ad es.: e*merging contaminants, endocrine disruptor, bioaccumulation, toxicity*,...); dalla lettura degli abstract degli articoli e, spesso, attraverso approfondimenti dei contenuti dei testi.

La raccolta ha prodotto una lista di 314 pubblicazioni. Di queste, per 50 non è stato possibile effettuare la classificazione poiché non disponibili al momento né in formato cartaceo né in formato elettronico (sono generalmente pubblicazioni degli anni '90[26]), 6 sono state escluse in quanto il contenuto non era attinente e, infine, 6 sono stata escluse perché riguardavano altre specie chimiche o comparti non acquatici. Delle restanti 253 pubblicazioni ritenute di interesse, che coprono un arco temporale di poco meno di trenta anni (1992-2020), 229 (91%) sono rappresentate da articoli ISI, 18 (7%) da libri ISBN e periodici ISSN e solo 6 sono costituite da documenti di altro tipo.

L'elenco delle 253 pubblicazioni selezionate è scaricabile dal seguente link (https://bit.ly/3gk7mum) del sito del Cluster LE2C e, quando disponibili, le pubblicazioni sono corredate di DOI (*Digital Object Identifier*) per facilitare la ricerca nelle banche dati.

[25] Come riportato in Premessa costituiti da 43 membri del GdL-MIE e 11 esperti esterni.

[26] È doveroso sottolineare che questa rassegna è stata realizzata nel corso della primavera 2020 in pieno lockdown per l'emergenza SARS-CoV-2 che ha reso impossibile l'accesso diretto alle biblioteche, per cui diverse pubblicazioni cartacee non sono state utilizzate.

Dei 229 articoli ISI oltre la metà (51.4%, pari a 111 articoli) sono stati pubblicati in periodici con rilevante impact factor (IF mediano di 5.349), che testimonia una qualità scientifica di rilievo per le scienze ambientali e della vita a cui appartengono. Alle 253 pubblicazioni hanno contribuito complessivamente 550 Autori. Tra i 91 primi Autori, 5 hanno contribuito per oltre 1/3 delle pubblicazioni con una media pro-capite di 18.2 pubblicazioni, mentre per i restanti il contributo oscilla tra 1 e 5 unità.

A1.2 Classificazione delle pubblicazioni

Le 253 pubblicazioni sono state suddivise in classi di sostanze e composti (Tab. A1.1), e comparti e settori di indagine (Tab. A1.2).

Le voci riportate alla Tabella A1.1 includono due gruppi di composti indicati per comodità e semplicità come "tradizionali" e "non tradizionali". A questo si aggiunge, come gruppo a sé quello delle "micro e nano plastiche". Al primo gruppo appartengono 3 classi di sostanze e composti che includono i microinquinanti organici persistenti (POP) quali: gli idrocarburi aromatici polinucleari (PAH), i policlorodifenili (PCB) ecc.; pesticidi, erbicidi e funghicidi; tensioattivi. Il gruppo è denominato come "tradizionale" perché include specie chimiche generalmente normate da molto tempo e, inoltre, perché sono oggetto di studio e monitoraggio da diversi decenni.

Al secondo gruppo, invece, appartengono cinque classi di sostanze che includono microinquinanti organici emergenti e prioritari, normati e non normati, inclusi nella classificazione ECHA (https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals).
Va sottolineato che la suddivisione utilizzata è del tutto soggettiva, anche se si è cercato di essere il più possibile aderenti alle più recenti classificazioni della letteratura scientifica (ad es.: Carere *et al.*, 2016; Castiglioni *et al.*, 2018). Qualsiasi suddivisione in categorie è comunque complessa e, per certi versi, contradditoria dipendendo da che punto di vista (caratteristiche chimiche, effetti sull'ambiente e sull'uomo, ecc.) si osservano le sostanze. Ne sono un esempio i pesticidi, classificabili come POP e/o fitofarmaci, i PCB che sono al contempo POP e EDC ecc.
Nella Tabella A1.1 è indicato il numero di pubblicazioni complessive per ciascun gruppo, da cui si osserva un sostanziale equilibrio del campione per i primi due (161 e 140) e, inoltre, che diverse pubblicazioni trattano argomenti attinenti ad entrambi i gruppi per cui la somma è maggiore del numero complessivo di pubblicazioni prese in considerazione per la rassegna.

Tab. A1.1 – Tipologia di classi di composti trattati nei 253 articoli analizzati (Periodo 1992-2020).

	Classi di sostanze e composti[§]	N	TOT
TRADIZIONALI	POP + PAH	68	
	Pesticidi	53	**161**
	Tensioattivi: anionici, cationici e non ionici	40	
NON TRADIZIONALI	Sostanze perfluorurate: PFOS, PFOA, PFCA, PFSA, ecc.	25	
	Ritardanti di fiamma: BFR, PBDE ecc.	30	
	PPCP, disinfettanti, ormoni	52	**140**
	Droghe e altri stimolanti psicoattivi	27	
	Marker antropogenici: nicotina, caffeina ecc.	6	
	Micro e nano-plastiche	13	/

[§]Classificazione modificata da Castiglioni *et al.* 2018.

La sintesi del numero di pubblicazioni per comparto (Tab. A1.2) evidenzia una marcata predominanza di pubblicazioni nelle "Acque: superficiali, di transizione, di irrigazione" rispetto a "Acque sotterranee" e "Acque potabili", in linea con una maggiore tendenza verso l'indirizzo ecologico-ambientale degli enti di ricerca in cui operano gli Autori delle pubblicazioni. Interessante è il numero non marginale di pubblicazioni relative ad aree remote, nelle quali è prevalentemente sviluppata la ricerca di base.

Da rilevare è la pressoché equivalente attenzione mostrata agli studi nel comparto acquatico e nel comparto biologico, in linea con la tendenza negli ultimi due decenni a valutare non solo la qualità chimica ma anche le risposte biologiche degli organismi acquatici per formulare giudizi di qualità ecologica degli ecosistemi. Questa tendenza trova riscontro anche nel numero importante di studi sui sedimenti e sul particolato sospeso, che rappresentano il luogo di confinamento degli inquinanti e il mezzo di trasporto all'interno del corpo idrico.

Tab. A1.2 – Temi trattati nei 280 articoli raccolti nel periodo 1988-2020.

Comparti	N	Settori di indagine	N
Acque: superficiali, di transizione, di irrigazione	120	Monitoraggio, biomonitoraggio, saggio biologico	31
Acque sotterranee	9	Metodi analitici e di campionamento	57
Aree remote	16	Bioaccumulo, biomagnificazione, biomarker	41
Acque potabili	10	Tossicità, ecotossicità, genotossicità	63
Acque reflue e percolati	50	Modelli, meccanismi di trasporto ecc.	13
Sedimenti, suoli, particolato sospeso	56	Valutazione del rischio ambientale e umano	31
Biota (plancton, macrobenton, bivalvi, pesci ecc.)	107	Trattamento delle acque	32
		Strategie e normative	19

Infine, la raccolta include un non trascurabile numero di studi sulle acque reflue, a conferma delle competenze multidisciplinari degli Esperti coinvolti dal GdL-MIE. Questa constatazione trova riscontro nell'equilibrata distribuzione delle indagini, con un'attenzione allo sviluppo di metodi analitici e di campionamento, una spiccata attenzione verso il bioaccumulo e la tossicità degli inquinanti e una non marginale attenzione verso il rischio ambientale ed umano. Importanti, come già rilevato nei comparti, sono anche gli studi sui metodi innovativi di trattamento dei reflui urbani, mentre marginali sono le indagini sui reflui industriali.

A1.3 Evoluzione dell'attività di ricerca

Negli ultimi due decenni, come già ricordato in precedenza, si è assistito ad un cambiamento paradigmatico nella valutazione dell'impatto esercitato dalle pressioni antropiche sugli ecosistemi acquatici, con lo spostamento dell'attenzione dalla misura di singoli inquinanti nella fase acquosa e in quella solida (sedimenti, particolato ecc.) verso la valutazione delle risposte delle componenti biologiche alle pressioni. Determinante, in questo senso in ambito europeo, è stata la promulgazione della Direttiva 60/2000/CE (WFD) sulla qualità ecologica che, introducendo il concetto di stato ecologico, misurato in base al più basso dei valori di qualità riscontrati durante il monitoraggio biologico e fisico-chimico (All. V alla WFD), rappresentati come scostamento dalle condizioni di riferimento di appartenenza del corpo idrico ha spinto, da un lato, all'allargamento dei monitoraggi al comparto biologico (si veda per esempio Valsecchi *et al.*, 2020) e, dall'altro, ad una crescita dell'attenzione verso la qualità chimica, con una maggiore attenzione verso i microinquinanti (elementi e composti organici), la cui presenza è spesso determinante per la qualità ecologica. Tutto ciò ha condizionato a cascata l'approccio alla gestione e al trattamento dei reflui urbani e industriali fino ad arrivare a determinare un avvicinamento tra impatto ecologico e salute umana (Cartiglioni *et al.*, 2015).

Senza entrare in ulteriori dettagli sulle linee guida che indirizzano oggi l'approccio alla qualità dell'ambiente acquatico, che esulerebbero dal contesto di questa rassegna e dello stesso Rapporto MIE, si è cercato di verificare se l'ampia raccolta di pubblicazioni prodotte dagli Esperti del GdL-MIE fornisse una conferma della reattività di questa comunità scientifica nei riguardi dell'evoluzione degli indirizzi di ricerca.

A questo scopo, per ogni quadriennio è stato calcolato il numero di pubblicazioni totali relativo ai due gruppi di composti qui arbitrariamente denominati "tradizionali" e "non tradizionali" e, analogamente, per le microplastiche. È stato anche calcolato il numero di pubblicazioni nelle quali gli Autori citavano esplicitamente i termini EC (*Emerging contaminants*) e EDC (*Endocrine disrupting chemicals*) nelle parole chiave o erano molto ricorrenti nel testo degli articoli, a dimostrazione di uno specifico interesse degli studi per questi aspetti. I risultati di questi conteggi sono rappresentati nella Figura A1.1 da cui si può osservare che le pubblicazioni dei "tradizionali" raggiungono un picco nella prima metà degli anni 2000, per poi diminuire progressivamente nell'ultimo decennio, mentre, al contrario, quelli "non tradizionali" raggiungono il massimo nella prima metà dell'ultimo decennio. Gli articoli riguardanti le microplastiche, infine, compaiono solo nell'ultimo quadriennio a conferma del fatto che solo recentemente si è presa coscienza del loro ruolo nell'ambiente acquatico. Passando agli EDC, questi mostrano una rilevante attenzione nella parte centrale del periodo considerato, in buon accordo all'andamento della frequanza di studi degli inquinanti "tradizionali", mentre, al contrario, gli EC appaiono anch'essi in costante crescita in tutto il periodo, salvo il quadriennio più recente, con gli studi sugli inquinanti non tradizionali. Tale andamento riflette la generale tendenza ad indagare le nuove sostanze emergenti e non ancora normate che possono avere effetti non ancora ben noti sugli ecosistemi acquatici e la salute dell'uomo.

Per trovare elementi che possano ricondurre alle cause/conseguenze di questi andamenti, nella parte superiore delle stessa figura (Fig. A1.1) sono riportate due tabelle, anch'esse con delle rappresentazioni sintetiche temporali, che riportano rispettivamente: nella prima in basso, la comparsa/scomparsa delle citazioni di importanti gruppi di inquinanti nella rassegna biennale tenuta da Richardson, Ternes e Kimura in Analytical Chemistry (Richardson and Kimura, 2020), già discussa nell'Introduzione ed a cui si rimanda per i dettagli; nella seconda, approssimativamente nello stesso arco di tempo, l'anno di promulgazione di atti normativi europei, nazionali e della Regione Lombardia rilevanti per il monitoraggio/controllo dei microinquinanti organici trattati in questa sede.

Nonostante la suddivisione per gruppi di inquinanti riportata da Richardson, Ternes e Kimura nelle loro rassegne biennali in Analytical Chemistry sia diversa da quella qui adottata (Tab. A1.1), è parso lecito associare il primo gruppo "pesticidi e metaboliti" agli "inquinanti tradizionali", mentre i successivi tre sono assegnabili a quello dei "non tradizionali", mentre è coincidente per le microplastiche.

Per quanto riguarda gli atti normativi si rimanda all'Introduzione per una sommaria discussione degli obiettivi di protezione dell'ambiente perseguiti dalle norme citate, e all'Appendice 2 per accedere alla "Rassegna delle Normative Europee, Nazionali, Lombarde" pubblicata dal GdL-MIE nel Gennaio 2019. Nella Tabella A4.1 della stessa appendice è, infine, riportato l'elenco dettagliato delle norme richiamate nella rappresentazione sintetica riportata nella parte superiore della Figura A1.1.

Nella Figura A1.1 sono riportati 12 tra i principali interventi regolatori riguardanti i microinquinanti e le microplastiche degli ultimi due decenni, in un periodo durante il quale sono state promulgate fondamentali normative comunitarie e nazionali, tra le quali merita

ancora ricodare nel 2000 la Direttiva sulla qualità ecologica delle acque (2000/60/CE), recepita in Italia nel 2006 dal D.lgs. 152/2006; la Direttiva 2013/39/CE sui microinquinanti prioritari; la Direttiva 2019/904/UE sulla riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente. Sullo stesso argomento, ma con un obiettivo più mirato, nel 2017 con la legge finanziaria italiana (L. 20178205) viene introdotta l'abolizione delle microplastiche in diversi prodotti per la cura della persona, che è diventata operativa all'inizio del 2020.

Alla luce di questi elementi descrittori del mutare degli interessi scientifici e degli atti normativi, appare evidente come l'attenzione della ricerca su scala mondiale sia passata dai microinquinanti "tradizionali" a quelli "non tradizionali" prioritari ed emergenti. Anche le norme comunitarie e quelle nazionali hanno acceso progressivamente i riflettori sui composti non normati e di rilevante rischio ambientale.

Atto	Norma	2000	2004	2006	2009	2013	2015	2017	2019
Direttiva 2000/60/CE	CE	■							
Regolamento 2004/850/CE	CE		■						
Decisione CE 507/2006	CE			■					
Regolamento CE 1907/2006	CE			■					
D.Lgs. 152/2006	IT			■					
Direttiva 2009/128/CE	CE				■				
Regolamento CE/1107/2009	CE				■				
Direttiva 2013/39/UE	CE					■			
D.Lgs. 172/2015	IT						■		
Dgr. 3233/2015	RL						■		
L. 205/2017	IT							■	
Direttiva 2019/904/UE	UE								■

Comparsa in Analytical Chemistry	1999	2001-2003	2005-2007	2009-2011	2014-2016	2018-2020
Pesticidi e metaboliti		■	■	■	■	
Farmaceutici, ormoni, EDC		■	■	■	■	■
Perfluorurati			■	■	■	■
Ritardanti in fiamma			■	■	■	■
Microplastiche						■

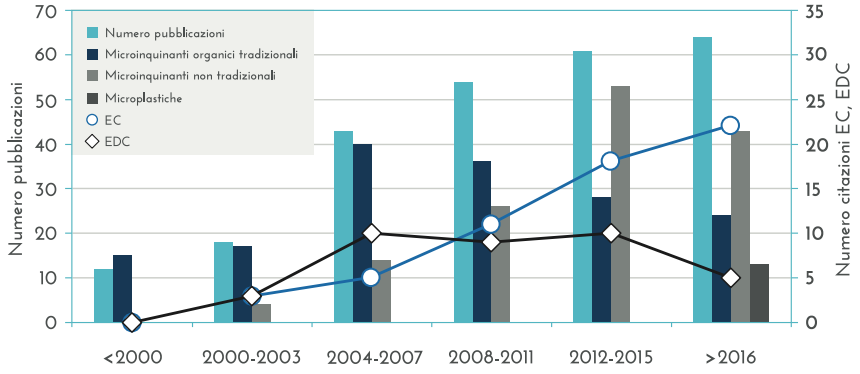


Fig. A1.1 – Stima dell'andamento degli argomenti affrontati dalle 253 pubblicazioni riguardanti i microinquinanti organici tradizionali e non tradizionali, effettuate dagli Enti di ricerca lombardi nel periodo 1992-2020, confrontato con l'evoluzione dell'attenzione internazionale dedotta dalle rassegne biennali di Analytical Chemistry (Si veda la Tabella 1) e con l'evoluzione delle norme volte alla regolamentazione degli inquinanti organici.

Con gli elementi descritti si può cercare una spiegazione dell'andamento osservato nel gruppo di 253 pubblicazioni considerate in questa rassegna.

L'andamento della produzione scientifica appare coerente con quella internazionale riportata da *Analytical Chemistry*, mentre si percepisce come questa anticipi di circa un decennio la comparsa delle normative, confermando il ruolo centrale della ricerca nella spinta verso la formulazione di nuove risposte gestionali per la protezione degli ecosistemi acquatici.

A chiusura di questa analisi occorre segnalare, per completezza, che nelle pubblicazioni considerate e quindi negli andamenti temporali rappresentati, non sono incluse le indagini condotte dalla Commissione Internazionale istituita tra Italia e Svizzera per la gestione delle acque transfrontaliere del Lago Maggiore e del Lago di Lugano. La Svizzera, nel cui territorio si trovano le sorgenti di importanti fiumi europei, ha attivato diverse Commissioni internazionali (https://bit.ly/2VGDU8F) con i Paesi confinanti per sviluppare approcci comuni per la salvaguardia della qualità ecologica, il controllo delle sorgenti di inquinamento, la regolazione delle piene e delle magre, gli influssi dei cambiamenti climatici ecc. In questo ambito, per il Lago Maggiore e il Lago di Lugano è attiva la Commissione Internazionale per la protezione delle Acque Italo-Svizzere (CPAIS, https://bit.ly/2RNBUKy e https://bit.ly/2Vjujpe, rispettivamente per il Maggiore ed il Lugano). Per entrambi i laghi, oltre ad indagini sull'evoluzione climatica, idrologica e trofica, viene prodotto annualmente un rapporto sulle sostanze pericolose. Nel Lago Maggiore, soggetto da decenni ad una contaminazione da DDT e suoi metaboliti (Guzzella *et al.*, 2018), fin dal 1996 vengono condotti monitoraggi sistematici su diversi microinquinanti organici e sostanze pericolose nei sedimenti dei tributari, nel comparto biologico (pesci, zooplancton molluschi) ed effettuati test di bioaccumulo e tossicità (a scopo esemplificativo si veda l'ultimo rapporto triennale disponibile (CIPAIS 2019a)). Nel Lago di Lugano, in cui l'attività è iniziata più recentemente (2006), le indagini sono generalmente mirate di volta in volta a specifici comparti: sedimenti dei tributari, comparto biologico, ecc., con un ampio ventaglio di misure che vanno dagli antibiotici, ai composti perfluorurati, agli insetticidi clorurati ed altre sostanze pericolose (a scopo esemplificativo si veda l'ultimo rapporto disponibile (CIPAIS 2019b). La non inclusione delle pubblicazioni CIPAIS nella rassegna, senza alcuna discriminazione in termini di qualità scientifica, risponde all'esigenza di raccogliere i segnali spontanei della ricerca rispetto a scelte programmate in base a criteri di monitoraggio a fini gestionali.

Per una sintesi dei risultati delle 17 campagne di monitoraggio sul Lago Maggiore e le 9 sul Lago di Lugano si rimanda alla trattazione dedicata a questi corpi lacustri riportata nel Capitolo 1.

A1.4 Nota finale

Questa rassegna, nata con l'obiettivo di porre in evidenza le competenze del GdL-MIE e degli Esperti che hanno contribuito alla realizzazione di questo rapporto, è probabilmente andata oltre a quanto previsto inizialmente. L'immagine che emerge dalla produzione scientifica di centinaia di ricercatori lungo un arco temporale maggiore di due decadi testimonia bene, però, l'evoluzione molto dinamica della ricerca sui microinquinanti organici, in grado di dare un supporto significativo alla promulgazione di normative di monitoraggio e controllo. Questa constatazione è una garanzia della qualità del lavoro condotto dal GdL-MIE e, soprattutto, una conferma della multidisciplinarietà con la quale si è affrontato il tema della presenza di microinquinanti organici emergenti e prioritari nei diversi comparti acquatici nel territorio lombardo.

APPENDICE 2 – RASSEGNA NORMATIVE

Il GdL-MIE ha prodotto e pubblicato a Gennaio 2019 una "Rassegna delle Normative Europee, Nazionali, Lombarde", un documento di raccolta delle normative concernenti la protezione, il controllo e la tutela delle acque superficiali, sotterranee, potabili o reflue e delle matrici correlate, quali fanghi, sedimenti e biota. Delle normative sono descritti in modo sintetico le finalità, i principali inquinanti che vengono regolamentati e i campi di applicazione: scopi e contesto da cui è emersa la necessità normativa. Nelle sintesi sono incluse anche indicazioni sulle eventuali modifiche e integrazioni disponibili introdotte fino al dicembre 2018. La rassegna è strutturata in tre parti: normative europee, italiane e della Regione Lombardia. Sono anche incluse due appendici:

- la prima che riepiloga i recepimenti italiani delle normative comunitarie, per facilitare chi consulta il documento ad orientarlo nella complessa articolazione del progredire di norme che spesso hanno visto la luce in tempi anche molto lontani tra loro;
- la seconda che riporta un esempio di approccio autoregolatorio di aziende private per il contenimento dell'uso e la dispersione di MIE e dimostra che su questa tematica si stanno mettendo competenze e risorse anche al di fuori degli obblighi imposti dai Governi.

La Rassegna è online e scaricabile al link: https://bit.ly/2Kqn096. Tutta la documentazione in essa citata è disponibile in formato PDF al link: https://bit.ly/2VvZEFz. Nella Tabella A2.1 sono riportati i dettagli delle normative richiamate nell'Introduzione e nell'Appendice 1 di questo rapporto. Gli originali delle normative sono scaricabili al link indicato, fatto salvo per la Direttiva 2019/904/UE, promulgata dopo la pubblicazione della rassegna, ma reperibile al link: https://bit.ly/2RWXRXw.

Tab. A4.1 – Dettagli delle norme citate nel Rapporto MIE.

Anno	Norma	Titolo	Atto	Data	Ambito
2000	Direttiva 2000/60/CE	Direttiva Quadro sulle Acque (WFD) che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque	GU L 327	22.12.2000	Europeo
2004	Regolamento 2004/850/CE	Regolamento relativo agli inquinanti organici persistenti e che modifica la direttiva 1979/117/CE	GU L 158	30.04.2004	Europeo
2006	Decisione 2006/507/CE	Decisione relativa alla conclusione, a nome della Comunità europea, della convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti	GU L 209	31.07.2006	Europeo
2006	Regolamento 2006/1907/CE	Regolamento 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 direttiva1999/45/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 dellaCommissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE	GU L 396	30.12.2006	Europeo
2006	D.Lgs. 152/2006	Norme in materia ambientale	GU 88 SO 96	03.04.2006	Italiano
2009	Direttiva 2009/128/CE	Direttiva che istituisce un quadro per l'azione comunitaria ai fini dell'utilizzo sostenibile dei pesticidi	GU L 309	24.11.2009	Europeo
2009	Regolamento 2009/1107/CE	Regolamento relativo all'immissione sul mercato dei prodotti fitosanitari e che abroga le direttive del Consiglio 79/117/CEE e 91/414/CEE	GU L 309	24.11/2009	Europeo
2013	Direttiva 2013/39/UE	Direttiva che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque	GU L 226	24.08.2013	Europeo
2015	D.Lgs. 172/2015	Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque	GU 250 SG	27.10.2015	Italiano
2015	Dgr 3233/2015	Approvazione delle linee guida per l'applicazione in Lombardia del Piano di Azione Nazionale (PAN) per l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari	BURL SO 11	12.03.2015	Regionale (Lombardia)
2019	Direttiva 2019/904/UE	Direttiva riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente	GU L 155	12.06.2019	Europeo

APPENDICE 3 - ACRONIMI

L'elenco riportato ha una funzione esplicativa ma non esaustiva del significato degli acronimi utilizzati in modo gergale e ripetuto in un testo tecnico come quello di questo rapporto. Alcuni acronimi usati saltuariamente potrebbero essere esplicitati solo nel testo.

AE	Abitanti Equivalenti
AOP	Advanced Oxidation Processes (Processi di ossidazione avanzata)
ARERA	Autorità di Regolazione per Energia Reti e Ambiente
ARPA	Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
ASA	Acido acetilsalicilico
ATO	Ambito Territoriale Ottimale
ATS	Agenzia di Tutela della Salute
ATZ	Atrazina
BA	Brianza
BAC	Biological Activated Carbon (Carbone attivo attivato biologicamente)
BAT	Best Available Tecnology
BFR	Brominated flame retardants (Ritardanti di fiamma bromurati)
BOD	Domanda biologica di ossigeno (Biological Oxygen Demand)
BPA	Bisfenolo A
BTZ	Bentazone
CAP	Gruppo CAP S.p.A.
CBZ	Carbamazepina
CCR	Centro Comune di Ricerca (UE)
CEC	Contaminant of Emerging Concern
CFN	Caffeina
CIPAIS	Commissione Internazionale per la Protezione delle acque Italo-Svizzere
CLA	Claritromicina
CLI	Clindamicina
CNR-IRSA	Consiglio Nazionale delle Ricerche-Istituto di Ricerca Sulle Acque
COD	Domanda chimica di ossigeno (Chemical Oxygen Demand)
CTL	Cluster Tecnologici Lombardi
DCF	Diclofenac
DDE	1,1-dicloro-2,2-bis(p-diclorodifenil)etilene: metabolita del DDT
DDT	Diclorodifeniltricloroetano (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano)
DDx	Indicazione generica degli isomeri e metaboliti del DDT
DEET	N-dietil-m-toluammide
DICA	Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Politecnico di Milano
DICATAM	Dipartimento di Ingegneria Civile, Architettura, Territorio, Ambiente e di Matematica, Università degli studi di Brescia
DIMI	Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, Università degli studi di Brescia
DiSAT	Dipartimento di Scienza E Alta Tecnologia, Università degli Studi dell'Insubria
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOI	Digital Object Identifier
DZN	Diazinon
E1	Estrone
E2	17-β estradiolo
EAWAG	Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Istituto Federale Svizzero di Scienza e Tecnologia dell'Acqua)
ECHA	European Chemicals Agency
EDC	Endocrine-Disrupting Chemicals
EE2	17-a etinilestradiolo
EfOM	Effluent Organic Matter (Frazione residua nell'effluente trattato)
EFSA	European Food Safety Authority (Autorità europea per la sicurezza alimentare)
EMPs	Emerging MicroPollutants
EPA	Environmental Protection Agency (Agenzia per la protezione dell'ambiente degli USA)
GAC	Granular Activated Carbon (Carbone attivo granulare)
GdL-MIE	Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti
GES	Good Environmental Status
GESAMP	Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
GI	Gastro intestinale
GPS	Glifosate

HCA	Analisi dei Cluster gerarchica
HDPE	High Density PolyEthylene (polietilene ad alta densità)
IBP	Ibuprofene
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici (Policyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)
IPCHEM	Information Platform for Chemical Monitoring
IQR	Inter-Quartile
IRFMN	Istituto di Ricercahe Farmacologiche Mario Negri
ISBN	International Standard Book Number
ISI	International Scientific Indexing
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
IUCN	Unione Internazionale per la Conservazione della Natura
JRC	Joint Research Centre
l.w.	Concentrazione di inquinante normalizzata sul contenuto di lipidi
LAS	Linear Alkylbenzene Sulphonate (Tensioattivi anionici alchilbenzensolfonati)
LCA	Life cycle assessment (Analisi del ciclo di vita)
LD	Lariana Depur S.p.A.
LE2C	Lombardy Energy Cleantech Cluster
LOD	Limit of Detection
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration (concentrazione di effetto osservato più bassa
MBBR	Bioreattore a letto mobile
MBR	Membrane BioReactor (Bioreattore a membrana)
MEC	Measured Environmental Concentration (Concentrazioni ambientali misurate)
METOP	Metoprololo
MF	Microfiltrazione
MFA	Acido mefenamico
MIE	Microinquinanti emergenti
MM	MM S.p.A. Servizio Idrico
MP	Microplastiche
MPMI	Micro/piccola e media impresa
MSFD	Marine Strategy Framework Directive
NA	Not available (dato o informazione non disponibile)
NDMA	N-nitrosodimetilammina
NF	Nanofiltrazione
NMP	Nano- microplastiche
NOEC	No Observed Effect Concentration (Concentrazione senza effetto osservato)
NOM	Natural Organic Matter (sostanza organica di origine naturale)
NORMAN	Network of reference laboratories, research centers and related organisation's-monitoring
NP	Nano-plastiche o Nonifenolo
NPE	Forme etossilate di nonifenoli (NP)
NPX	Naproxene
OC	Organic Carbon (Carbonio Organico)
OFX	Ofloxacina
PA	Poliammidi
PAC	Powdered Activated Carbon (carbone attivo in polvere)
PAH	Policyclic Aromatic Hydrocarbons (Idrocarburi Policiclici Aromatici, IPA)
PAM	Poliacrilammide
PAN	Poliacrilonitrile
PAR	Paracetamolo
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers (Polibromodifenileteri)
PCA	Principal Component Analysis (Analisi delle Componenti Principali, APC)
PCB	Policlorobifenili
PE	Polietilene
PEC	Predicted Environmental Concentration (Concentrazione ambientale prevista)
PET	Polietilene tereftalato
PFAS	Sostanze perfluoroalchiliche
PFBA	Acido perfluorobutanoico
PFC	Sostanze perfluorurate
PFDA	Acido perfluorodecanoico
PFDoDA	Acido perfluoro-n-undecanoico
PFHpA	Acido perfluoroeptanoico
PFHxA	Acido perfluoroesanoico
PFHxS	Acido perfluoroesansulfonalto

PFNA	Acido perfluorononanoico
PFOA	Acido perfluoroottanoico
PFOS	Acido perfluorottansolfonico
PFPeA	Acido perfluoropenatanoico
PFUnDA	Acido perfluoro-n-undecanoico
PM1.5	Particolato atmosferico con diametro fino a 1.5 ×m
PM10	Particolato atmosferico con diametro fino a 10 ×m
PNEC	Predicted No-Effect Concentration (Concentrazione priva di effetti)
POLIMI	Politecnico di Milano
POP	Persistent Organic Pollutants (Regulation (EU) No 2019/1021)
PP	Principio di precauzione o Polipropilene
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products (Farmaci e prodotti per la cura personale)
PPP	Principio "chi inquina paga" (Direttiva 2004/35/CE)
PrP	Principio di proporzionalità
p.s.	Peso secco
PS	Polistirene
PVC	Polivinilcloruro
QA/QC	Quality Assurance, Quality Control
QSAR	Quantitative Structure-Sctivity Relationship (Relazione quantitativa struttura-attività)
RAC	Committee for Risk Assessment (ECHA)
RL	Regione Lombardia
RO	Reverse Osmosis (osmosi inversa)
ROX	Roxitromicina
RQ	Risk quotient
RQTI	Regolazione della qualità tecnica
S3	Smart Specialisation Strategy (European Commission)
SAEFL	Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape
SAPEA	Science Advice for Policy by European Academies
SBR	Bioreattore sequenziale
SdL	Sottogruppo di Lavoro
SEAC	Committee for Socio-Economic Analysis (ECHA)
SI	Sistema Internazionale delle unità di misura
SII	Servizio Idrico Integrato
SMX	Solfametossazolo
SQA-MA	Standard di qualità ambientale a media annuale
SRT	Sludge Retention Time (Tempo di residenza dei fanghi o tempo di residenza cellulare)
SS	Solidi Sospesi
SSP	Sanitation Safety Plan
SST	Solidi Sospesi Totali
ST	Solidi totali
SUP	Single Use Plastics (Articoli di plastica monouso)
TCE	Tricloroetilene. Solvente.
TCEP	Tris(2-cloroetil)fosfato. Ritardante di fiamma
TEC	Threshold Effect Concentration (Soglia di concentrazione che causa un effetto)
TMCP	Tris(1-cloro-2-propil)fosfato. Ritardante di fiamma
TMP	Trimetoprim
TN	Azoto totale (Total nitrogen)
TOC	Total Organic Carbon (Carbonio organico totale)
TP	Fosforo totale (Total phosphorus)
UF	Ultrafiltrazione
UFAM	L'Ufficio Federale dell'Ambiente
UHMWPE	Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (Polietilene ad alto peso molecolare)
UNI	Università degli Studi
UNIPLAST	Ente Italiano di Unificazione nelle Materie Plastiche
WEN	Water Energy Nexus
WSP	Water Safety Plan
WWTP	Waste waters treatement plants
ZDHC	Zero Discharge of Hazardous Chemical

APPENDICE 4 – GLOSSARIO ESSENZIALE

Nel glossario sono descritti alcuni termini che potrebbero non essere noti al lettore privo di una conoscenza specialistica degli argomenti trattati. La raccolta, limitata e certamente non esaustiva, ha semplicemente lo scopo di rendere più semplice la lettura di questo rapporto e non quello di sostituirsi alle enciclopedie disponibili on-line.

Benne	Strumento meccanico per il campionamento dei sedimenti superficiali.
Biocenosi	Insieme di popolazioni animali e vegetali che vivono in un ambiente.
Biota	Complesso degli organismi (vegetali, animali ecc.) che occupano un determinato spazio in un ecosistema
Biomarkers	Indicatore biologico In ecotossicologia è un sistema impiegato per la rilevazione dell'effetto esercitato dall'esposizione a sostanze chimiche sugli organismi viventi e sulle comunità naturali.
CAPEX	Costi delle immobilizzazioni: oneri finanziari, fiscali e ammortamenti
Carotaggio	Operazione di prelevamento di campioni di sedimento (carote) profondo.
Citotossicità	Effetto di un agente chimico o biologico in grado di indurre danno ad una cellula.
Colonna d'acqua	Colonna concettuale di acqua compresa tra la superficie di un corpo idrico e i sedimenti del fondo.
Corpo recettore	Corpo idrico che riceve l'immissione di uno scarico.
Data Owner	Letteralmente "proprietario dei dati" qui inteso per indicare gli Enti che hanno fornito i dati da cui sono state effettuate le elaborazioni presentate e discusse nel Capitolo 1.
DOI	Standard di identificazione duratura e univoca di oggetti (ISO 26324:2012) utilizzato dagli editori per contrassegnare le pubblicazioni con il vantaggio di semplificare la ricerca nelle banche dati.
End-point	Punto finale di un saggio ecotossicologico utilizzato per verificare se una sostanza causa una risposta biologica rilevante negli organismi utilizzati per il test.
Genotossicità	Capacità di alcuni agenti chimici di danneggiare l'informazione genetica all'interno di una cellula.
Emergente (inquinante)	Un contaminante emergente è una sostanza, appartenente ad un largo numero di classi di composti chimici, non inserita in programmi di monotoraggio previsti dalla normativa vigente, che potrebbe rappresentare un rischio per l'ambiente o per l'uomo e tale da rendere necessaria in prospettiva la sua regolamentazione (Direttiva 2000/60/CE)
IPCHEM	Information Platform for Chemical Monitoring. Piattaforma di raccolta dei dati di monitoraggio delle sostanze chimiche disponibili per gli organismi della Commissione europea, gli Stati membri, le organizzazioni internazionali, nazionali e le comunità di ricerca europee.
ISI	Servizio di indicizzazione delle pubblicazioni scientifiche di 21 aree tematiche attraverso indicatori che quantificano l'impatto accademico dei documenti indicizzati.
Jar test	Una procedura di laboratorio che simula il trattamento di un impianto di depurazione delle acque (ad es. la coagulazione/flocculazione).
Lipofilia	Capacità delle sostanza sostanze di legarsi ai grassi.
Mesh	Unità di misura non SI riferito al numero di maglie per pollice lineare, generalmente utilizzata per determinare la dimensione delle particelle di materiali granulari.
Microbead	Con questo termine generalmente si intendono particelle plastiche solide con dimensioni inferiori a 1 mm
Microinquinante	Sostanza, composto o elemento di natura inorganica od organica potenzialmente pericoloso presente nei corpi idrici nelle diverse matrici in concentrazione inferiore a 1 mg L-1.
NORMAN	Rete internazionale di laboratori che si occupano di microinquinanti emergenti. Raccoglie enti di ricerca e organizzazioni di monitoraggio promuovendo lo scambio di informazioni, incoraggiando la convalida e l'armonizzazione di metodi e strumenti di misura comuni in modo da migliorare la valutazione del rischio per l'ambiente e l'uomo.
OPEX	Costi operativi riconosciuti in tariffa
Prioritario (inquinante)	Un contaminante prioritario è un inquinate appartenente al grupppo degli inquinanti emergente al quale, per il suo riconosciuto richio per l'ambiente, è attribuita una priorità di intervento a livello di Unione Europea nei programmi di monitoraggio (Direttiva 2013/39/UE; Decisione di Esecuzione (UE) 2018/840).
Pattern	Termine utilizzato per indicare la ripetizione di una determinata sequenza all'interno di un insieme di dati grezzi oppure la regolarità che si osserva nello spazio e/o nel tempo
Uptake	Assorbimento.
Weathering	Processo di alterazione delle rocce e dei minerali attraverso il contatto diretto o indiretto con gli agenti atmosferici.

Si segnala, infine, che la spiegazione di alcuni termini tecnici, che si è ritenuto utile inserire per facilitare la lettura del testo, sono riportati direttamente come nota al fondo della pagina in cui vengono utilizzati.

Appendice 5 – Elenco dei partecipanti al GdL-MIE

Elenco dei partecipanti al Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti e Prioritari (GdL-MIE) presenti agli otto incontri plenari organizzati nel periodo 05 febbraio 2018 – 18 luglio 2019, con indicazione della relativa afferenza istituzionale.

Tab. A5.1 - Elenco dei partecipanti al Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti.

N	Cognome	Nome	Ente di appartenenza
1	Ammoni	Emanuela	Regione Lombardia - DG Welfare RL
2	Antonelli	Manuela	PoliMi
3	Azzellino	Arianna	PoliMi
4	Barilli	Lorenzo	Gruppo CAP
5	Bergna	Giovanni	Lariana Depur SpA
6	Bertanza	Giorgio	UNI Bs
7	Boerci	Enrico	BrianzAcque
8	Bontempi	Elza	UNI Bs
9	Brioschi	Chiara	LE2C
10	Castiglioni	Sara	Istituto Mario Negri
11	Chiappa	Alberta	MM SpA
12	Di Guardo	Antonio	UNI Insubria
13	Disanto	Carmen	LE2C
14	Ebrahimzadeh	Salma	PoliMi
15	Finizio	Antonio	UNIMIB
16	Guzzella	Licia	IRSA CNR
17	Iacone	Viviane	Regione Lombardia
18	Lietti	Marco	LE2C
19	Longoni	Orietta	BrianzAcque
20	Malacrida	Christian	Regione Lombardia - DG Welfare RL
21	Malpei	Francesca	PoliMi
22	Manenti	Angela	MM SpA
23	Marchesi	Valeria	ARPA – Settore monitoraggi
24	Marelli	Fabio	MM SpA
25	Mariani	Giulio	JRC UE
26	Mezzanotte	Valeria	UNIMIB
27	Oliva	Desdemona	Gruppo CAP
28	Parini	Marco	Regione Lombardia
29	Pedrazzani	Roberta	UNI Bs
30	Perrone	Stefano	Gruppo CAP
31	Polesello	Stefano	IRSA CNR
32	Porro	Emma	ARPA – Settore attività produttive
33	Rusconi	Michele	BrianzAcque
34	Sala	Alberto	BrianzAcque
35	Tartari	Gianni	IRSA CNR
36	Tavazzi	Simona	JRC UE
37	Villa	Sara	UNIMIB
38	Zanoletti	Alessandra	UNI Bs
39	Zuccato	Ettore	Istituto Mario Negri

BIBLIOGRAFIA

Afifi A., May S., Clark V.A. 2003. *Cluster analysis*. In: Computer-Aided Multivariate Analysis. Chapman and Hall, London. 428–444. DOI: 10.1002/bimj.4710390716

Akarsu C., Kumbur H., Gökdağ K., Kıdeyş A.E., Sanchez-Vidal A. 2020. Microplastics composition and load from three wastewater treatment plants discharging into Mersin Bay, north eastern Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 150. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110776

Alsbaiee A., Smith B.J., Xiao L., Ling Y., Helbling D.E., Dicht W.R. 2016. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β-cyclodextrin polymer. *Nature*, 529: 191-194. DOI: 10.1038/nature16185

Alvarino T., Lema J., Omil F., Suárez S. 2018. Trends in organic micropollutants removal in secondary treatment of sewage. *Environ. Sci. Bio*., 17(3): 447-469.

Alvarino T., Torregrossa N., Omil F., Lema J.M. Suarez S. 2017. Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants. J. *Environ. Manage.,* 203: 831-837. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.03.023

Anderson J.C., Park B.J., Palace V.P. 2016. Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environ. Pollut*., 218: 269–280. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.074

Andrady A.L. 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.,* 62: 1596–1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

Araujo C.F., Nolasco M.M., Ribeiro A.M., Ribeiro-Claro P.J. 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects. *Water Res*., 142: 426–440. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060

Arias Espana V.A., Mallavarapu M., Naidu R. 2015. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing. *Environ. Technol. Innov*. 4: 168–181. DOI: 10.1016/j.eti.2015.06.001

Arthur C., Baker J., Bamford H. (Eds.). 2009. *Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris*. Sept 9-11, 2008. NOAA technical memorandum NOS-OR&R-30

Arvaniti O.S, Stasinakis A.S. 2015. Review on the Occurrence, Fate and Removal of Perfluorinated Compounds During Wastewater Treatment. *Sci. Total Environ*., 15: 524-525,81-92. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.023.

Auta H.S., Emenike C.U., Fauziah S.H. 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int*., 102: 165–176. DOI: 10.1016/j.envint.2017.02.013

Avio C.G., Gorbi S., Regoli F. 2015. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic *Sea. Mar. Environ.* Res., 111: 18–26. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.014

Azzellino A., Canobbio S., Çevirgen S., Marchesi V., Piana A. 2015. Disentangling the multiple stressors acting on stream ecosystems to support restoration priorities. *Water Sci. Technol.*, 72: 293-302. DOI: 10.2166/wst.2015.177

Azzellino A., Colombo L., Lombi S., Marchesi V., Piana A., Merri A., Alberti L. 2019. Groundwater diffuse pollution in functional urban areas: The need to define anthropogenic diffuse pollution background levels. *Sci. Total Environ*., 656: 1207–1222. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.416

Barbosa M.A., 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. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.047

Baruta A. 2019. *Origine, comportamento e destino delle microplastiche nelle acque reflue*. Tesi di Laurea Magistrale. Politecnico di Milano. Milano.

Bern L. 1990. Size-related discrimination of nutritive and inert particles by freshwater zooplankton. *J. Plankton Res*., 12: 1059–1067. DOI: 10.1093/plankt/12.5.1059

Bertanza G., M. Canato M., G. Laera G., M. Vaccari M., M. Svanström M., S. Heimersson S. 2017. A comparison between two full-scale MBR and CAS municipal wastewater treatment plants: techno-economic-environmental assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res*., 24(21): 17383-17393. DOI: 10.1007/s11356-017-9409-3

Besseling E., Quik J.T.K., Sun M., Koelmans A.A. 2017. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *Environ. Pollut*., 220: 540–548. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.10.001

Besseling E., Wang B., Lürling M., Koelmans A.A. 2014. Nanoplastic affects growth of S. obliquus and reproduction of D. magna. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 12336–12343. DOI: 10.1021/es503001d

Besseling E., Wegner A., Foekema E. M., Van Den Heuvel-Greve M. J., Koelmans A. A. 2013. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm Arenicola marina (L.). *Environ. Sci. Technol.*, 47: 593–600. DOI: 10.1021/es302763x

Binelli A., Pietrelli L., Di Vito S., Coscia L., Sighicelli M., Della Torre C., Parenti C.C., Magni S. 2020. Hazard evaluation of plastic mixtures from four Italian subalpine great lakes on the basis of laboratory exposures of zebra mussels. *Sci. Total Environ.*, 699: 134366. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134366

Blair B., Nikolaus A., Hedman C., Klaper R., Grundl T. 2015. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, 134: 395-401. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.078

Boleda M.R., Galceran M.T., Ventura F. 2011. Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration

and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environ. Pollut.* 159, 1584–1591. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.02.051

Boucher J., Friot D. 2017. *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources*. Gland, Switzerland. IUCN. 43 pp.

Bouissou-Schurtz C., Houeto P., Guerbet M., Bachelot M., Casellas C., Mauclaire A-C., Panetier P., Delval C., Masset D. 2014. Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey. *Regul. Toxicol. Pharmacol*., 69: 296–303. DOI: 10.1016/j.yrtph.2014.04.006

Brennecke D., Duarte B., Paiva F., Caçador I., Canning-Clode J. 2016. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuar. Coast Shelf Sci*., 178: 189–195. DOI: 10.1016/j.ecss.2015.12.003

Burkhardt-Holm P., Peter A., Segner H. 2002. Decline of fish catch in Swizerland – Project Fishnet: a balance between analysis and sunthesis. *Aquat. Sci*., 64: 36-54. DOI: 10.1007/s00027-002-8053-1

Campanale C., Massarelli C., Savino I., Locaputo V., Uricchio V. F. 2020a. A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *Int. J. Environ. Res. Public Health,* 17: 1212. DOI: 10.3390/ijerph17041212

Campanale C., Stock F., Massarelli C., Kochleus C., Bagnuolo G., Reifferscheid G., Uricchio V.F. 2020b. Microplastics and their possible sources: The example of Ofanto river in southeast Italy. *Environ. Pollut.*, 258: 113284. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113284

Carballa M., Omil F., Lema J.M. 2007. Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. Application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs). *Environ. Sci. Technol*., 41(3): 884-890. DOI: 10.1021/es061581g

Carere M., Polesello S., Kase R., Gawlik B.M. 2016. The emerging contaminants in the context of the EU Water Framework Directive. In: M. Petrovic, S. Sabater, A. Elosegi, D. Barceló (Eds.). The handbook of environmental chemistry. Emerging Contaminants in River Ecosystems. Occurrence and effects under multiple stress conditions. Springer Int. Publ., Switzerland. 46: 197-215. ISBN 978-3-319-29376-9. DOI: 10.1007/698_2015_5012

Carr S.A., Liu J., Tesoro A. G. 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res*., 91: 174–182. DOI: 10.1016/J.WATRES.2016.01.002

Carson R. 1962. *Silent spring*. Houghton Miffin Co. 266 pp.

Castiglioni S, Davoli E, Riva F, Palmiotto M, Camporini P, Manenti A, Zuccato E. 2018. Mass balance of emerging contaminants in the water cycle of a highly urbanized and industrialized area of Italy. *Water Res*., 131:287-298. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.047

Castiglioni S., Valsecchi S., Polesello S., Rusconi M., Melis M., Palmiotto M., Manenti A., Davoli E., Zuccato E. 2015. Sources and fate of perfluorinated compounds in the aqueous environment and in drinking water of a highly urbanized and industrialized area in Italy, *J. Hazard. Mater.,* 282: 51-60. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.007

CCME. 2020. *Ecological risk assessment guidance document.* PN 1585. ISBN 978-1-77202-044-1. 193 pp.

Chang X., Xue Y., Li J., Zou L., Tang M. 2020. Potential health impact of environmental micro- and nanoplastics pollution. *J. Appl. Toxicol*., 40: 4–15. DOI: 10.1002/jat.3915

Chubarenko I., Bagaev A., Zobkov M., Esiukova E. 2016. On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. M*ar. Pollut. Bull.*, 108: 105–112. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.04.048

CIPAIS. 2019a. *Indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore*. Programma 2016-2018. Rapporto finale. A cura di A. Marchetto. 120 pp.

CIPAIS. 2019b. *Lago di Lugano: indagine sulle sostanze pericolose Contaminanti organici persistenti nella fauna ittica*. Programma triennale 2016 – 2018. Campagna 2018. A cura di N. Solcà. 21 pp.

Cocca M., Di Pace E., Errico M.E., Gentile G., Montarsolo A., Mossotti R. 2018. Proc. Int. Conf. on: *Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea*. Springer Int. Publ. Switzerland. 238 pp. ISBN 978-3-319-71279-6. DOI: 10.1007/978-3-319-71279-6

Coggan T.L., Moodie D., Kolobaric A., Szabo D., Shimeta J.A., Crosbie N.D., Lee E., Fernandes M., Clarke B.O. 2019. An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs). *Heliyon*, 5: E02316. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02316

Cole M., Webb H., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S. 2014. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Sci. Rep.*, 4: 4528. DOI: 10.1038/srep04528

Collignon, A., Hecq, J.H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A. 2012. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean *Sea. Mar. Pollut. Bull*., 64: 861–864. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.01.011

Courtene-Jones W., Quinn B., Murphy F., Gary S.F., Narayanaswamy B.E. 2017. Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Anal. Methods*, 9: 1437–1445. DOI: 10.1039/c6ay02343f

Coutu S., Wyrsch V., Wynn H.K., Rossi L., Barry D.A. 2013. Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. *Sci. Total Environ*., 458: 20–26. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.017

Cox K.D., Covernton G.A., Davies H.L., Dower J.F., Juanes F., Dudas S.E. 2019. Human Consumption of Microplastics. *Environ. Sci. Technol*., 53: 7068–7074. DOI: 10.1021/acs.est.9b01517

Crawford C.B., Quinn B. 2017. *Microplastic Pollutants*. Elsevier LimitedScience, 1st Edition. 336 pp. ISBN: 9780128094068

Critchell K., Lambrechts J. 2016. Modelling accumulation of marine plastics in the coastal zone; what are the dominant physical processes? *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 171: 111–122. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.01.036

Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. 2012. *MWH's water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons. 191 pp. ISBN: 9780470405390

Crutzen P.J. and Stoermer E.F. 2000. The "anthropocene". *IGBP Global Change Newsletter*, 41: 17–18.

De Falco F., Di Pace E., Cocca M., Avella M. 2019. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Sci. Rep*. 9: 1-11. DOI: 10.1038/s41598-019-43023-x

De Falco F., Gullo M.P., Gentile G., Di Pace E., Cocca M., Gelabert L., Brouta-Agnésa B., Rovira A., Escudero R., Villalba R., Mossottic R., Montarsolo A., Gavignano S., Tonin C., Avella M. 2018. Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environ. Pollut.*, 236: 916–925. DOI: 10.1016/j.envpol.201 7.10.057

Delgado L.F., Charles P., Glucina K., Morlay C. 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-a review. *Sci. Total Environ*. 435-436: 509-525. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.046

Delli Compagni R., Gabrielli M., Polesel F., Turolla A., Trapp S., Vezzaro L., Antonelli M. 2020. Risk assessment of contaminants of emerging concern in the context of wastewater reuse for irrigation: An integrated modelling approach. *Chemosphere,* 242. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125185

Di M., Liu X., Wang W., Wang J. 2019. Manuscript prepared for submission to Environ. Toxicol. Pharmacol.pollution in drinking water source areas: Pollution in drinking water source areas: Microplastics in the Danjiangkou Reservoir, ChinaMicroplastics in the Danjiangkou Reservoir, China. *Environ. Toxicol. Pharmacol*., 65: 82–89. DOI: 10.1016/j.etap.2018.12.009

Di M., Wang J. 2018. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Sci. Total Environ*., 616–617: 1620–1627. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.150

Dong X., Zheng M., Qu L., Shi L., Wang L., Zhang Y., Liu X., Qiu Y., Xhu H. 2019. Sorption of Tonalide, Musk Xylene, Galaxolide, and Musk Ketone by microplastics of polyethylene and polyvinyl chloride. *Mar. Pollut. Bull*., 144: 129–133. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.04.046

Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B. 2015. Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. *Environ. Chem*., 12: 592–599. DOI: 10.1071/EN14167

Duis K., Coors A. 2016. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environ. Sci. Eur.*, 28: 2. DOI: 10.1186/s12302-015-0069-y

EEA. 2018a. *European waters. Assessment of status and pressures* 2018. EEA Report, No 7/2018. 90 pp. DOI:10.2800/303664

EEA. 2018b. *Chemicals in European waters. Knowledge developments*. 80 pp. TH-AL-18-017-EN-N. DOI: 10.2800/265080

EEA. 2019. *The European environment — state and outlook 2020. Knowledge for transition to a sustainable Europe*. 499 pp. TH-04-19-541-EN-N. DOI: 10.2800/96749

Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C. 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res*. 75: 63–82. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.012

EFSA. 2016. Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA J*., 14: e04501. DOI: 10.2903/j.efsa.2016.4501

EFSA. 2019. Guidance on harmonised methodologies for human health, animal health and ecological risk assessment of combined exposure to multiple chemicals. *EFSA J*., 17(3): 5634. DOI: 10.2903/j.efsa.2019.5634

Enders K., Lenz R., Stedmon C.A., Nielsen T.G. 2015. Abundance, size and polymer composition of marine microplastics U 10 ×m in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. *Mar. Pollut. Bull*., 100: 70–81. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2015.09.027

Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C., Christie-Oleza J.A. 2017. Lost, but found with Nile Red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 ×m) in environmental samples. *Environ. Sci. Technol*., 51: 13641–13648. DOI: 10.1021/acs.est.7b04512

European Commission. 2018. Proposal for a regulation of the european parliament and of the council on minimum requirements for water reuse. COM(2018) 337 final. 28 pp.

Fatta-Kassinos D., Vasquez M.I., Kümmerer K. 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85: 693–709. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.082

Fijalkowski K., Rorat A., Grobelak A., Kacprzak M.J. 2017. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. *J. Environ. Manage*., 203: 1126-1136. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.068

Finlombarda. 2012. *Indagine sulla gestione del Servizio Idrico Integrato in Lombardia*. A cura di: M.

Ambrosecchia, L. Romé. Finlombarda S.p.A. 152 pp.
Frias J.P.G.L., Nash R. 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Mar. Pollut. Bull.*, 138: 145–147. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.022
Fries E., Dekiff J.H., Willmeyer J., Nuelle M.T., Ebert M., Remy D. 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Proc. Imp.*, 15: 1949–1956. DOI: 10.1039/c3em00214d
Galafassi S., Nizzetto L., Volta P. 2019. Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Sci. Total Environ.* 693: 133499. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.305
Galassi S., De Paolis A., Berri A., Guzzella L. 1988. Atrazina e simazina nelle acque del Po e dei suoi affluenti. *Acqua Aria,* (3): 327-331
Garcia-Becerra F.Y., Ortiz I. 2018. Biodegradation of emerging organic micropollutants in nonconventional biological wastewater treatment: a critical review. *Environ. Eng. Sci.*, 35(10): 1012-1036. Doi: 10.1089/ees.2017.0287
GESAMP. 2015. *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment* (Kershaw P. J., Ed.). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/ IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 90, 96 p.
Gies E.A., LeNoble J.L., Noël M., Etemadifar A., Bishay F., Hall E.R., Ross P.S. 2018. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar. Pollut. Bull.*, 133: 553–561. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.06.006
Gleeson T., Wang-Erlandsson L., Zipper C., Porkka M., Jaramillo F., Gerten D., Fetzer I., Cornell S.E., Piemontese L., Gordon L.J., Rockström J., Oki T., Sivapalan M., Wada Y., Brauman K.A., Flörke M., Bierkens M.F.P., Lehner B., Keys P., Kummu M., Wagener T., Dadson S., Troy T.J., Steffen W., Falkenmark M., Famiglietti J.S. 2020. The Water Planetary Boundary: Interrogation and Revision. *One Earth* 2: 223-234. DOI: 10.1016/j.oneear.2020.02.009
Gorga M., Martínez E., Ginebreda A., Eljarrat E., Barceló D. 2013. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Sci. Total Environ.*, 444: 51-59. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.066
Grandclément C., Seyssiecq I., Piram A., Wong-Wah-Chung P., Vanot G., Tiliacos N., Roche N., Doumenq P. 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water Res.*, 111: 297-317. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.005
Guilizzoni P., Levine S.N., Manca M., Marchetto A., Lami A., Ambrosetti W., Brauer A., Gerli S., Carrara E.A., Rolla A., Guzzella L., Vignati D.A.L. 2012. Ecological effects of multiple stressors on a deep lake (Lago Maggiore, Italy) integrating neo and palaeolimnological approaches. *J. Limnol.*, 71: 1-22. DOI: 10.4081/jlimnol.2012.e1
Guo X., Chen C., Wang J. 2019. Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics. *Chemosphere*, 228: 300–308. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.155
Lucia Gusmaroli L., Mendoza E., Petrovic M., Buttiglieri G. 2020. How doWWTPs operational parameters affect the removal rates of EU Watch list compounds? *Sci. Total Environ.*, 714: 136773. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136773
Guzzella L., Novati N., Casatta N., Roscioli C., Valsecchi L., Binelli A., Parolini M., Solcà N., Bettinetti B., Manca M., Mazzoni M., Piscia R., Volta P., Marchetto A., Lami A., Marziali L. 2018. Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota. *Hydrobiologia*, 824: 271–290. DOI: 10.1007/s10750-017-3494-7
Habib R.Z., Thiemann T., Al Kendi R. 2020. Microplastics and Wastewater Treatment Plants-A Review. *J. Water Resour. Prot.*, 12: 1–35. DOI: 10.4236/jwarp.2020.121001
Han M., Niu X., Tang M., Zhang B.T., Wang G., Yue W., Kong X., Zhu J. 2020. Distribution of microplastics in surface water of the lower Yellow River near estuary. *Sci. Total Environ.*, 707: 135601. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135601
Harrison J.A., Beusen A.H.W, Fink G., Tang T., Strokal M., Bouwman A.F., Metson G.S., Vilmin L. 2019. Modeling phosphorus in rivers at the global scale: recent successes, remaining challenges, and near-term opportunities. *J. Environ. Sustain.*, 36: 68–77. DOI: 10.1016/j.cosust.2018.10.010
Hartline N.L., Bruce N.J., Karba S.N., Ruff E.O., Sonar S.U., Holden P.A. 2016. Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments. *Environ. Sci. Technol.,* 50: 11532–11538. DOI: 10.1021/acs.est.6b03045
Hartmann N.B., Thorsten Hüffer T., Thompson R.C., Hassellöv M., Verschoor A., Daugaard A.E., Rist S., Karlsson T., Brennholt N., Cole M., Herrling M.P., Hess M.C., Ivleva N.P., Lusher A.L., Wagner M. 2019. Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. *Environ. Sci. Technol.*, 53: 1039-1047. DOI: 10.1021/acs.est.8b05297
Hernando M.D., Mezcua M., Fernándes-Alba A.R., Barceló D. 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta,* 69: 334–342. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.09.037

Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. 2012. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 3060–3075. DOI: 10.1021/es2031505

Hidayaturrahman H., Lee T.G. 2019. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. *Mar. Pollut. Bull.*, 146: 696–702. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.06.071

Hintersteiner I., Himmelsbach M., Buchberger W.W. 2015. Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high-temperature gel-permeation chromatography. *Anal. Bioanal. Chem*., 407: 1253–1259. DOI: 10.1007/s00216-014-8318-2

Holmes C.M., Dyer S.D., Vamshi R., Maples-Reynolds N., Davies I.A. 2020. A National-Scale Framework for Visualizing Riverine Concentrations of Microplastics Released from Municipal Wastewater Treatment Incorporating Generalized Instream Losses. *Environ. Toxicol. Chem*., 39: 210–219. DOI: 10.1002/etc.4610

Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C. 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total Environ*., 586: 127–141. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.190

Huang Y., Qing X., Wang W., Han G., Wang J. 2020. Mini-review on current studies of airborne microplastics: Anal. Methods, occurrence, sources, fate and potential risk to human beings. *Trends Anal. Chem*., 125: 115821. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115821

Huerta Lwanga E., Mendoza Vega J., Ku Quej V., Chi J., Sanchez del Cid S., Chi C., Escalona Segura G., Gertsen H., Salánki T., van der Ploeg M., Koelmans A.A, Geissen V. 2017. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Sci. Rep*., 7: 1-7. DOI: 10.1038/s41598-017-14588-2

Huerta-Fontela M., Galceran M.T., Ventura F. 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res*., 45: 1432–1442. DOI: 10.1016/j.watres.2010.10.036

Hüffer T., Praetorius A., Wagner S., von der Kammer F., Hofmann T. 2017. Microplastic Exposure Assessment in Aquatic Environments: Learning from Similarities and Differences to Engineered Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol*., 51: 2499–2507. DOI: 10.1021/acs.est.6b04054

Imhof H.K., Ivleva N.P., Schmid J., Niessner R., Laforsch C. 2013. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr. Biol*., 23: R867–R868. DOI: 10.1016/j.cub.2013.09.001

ISPRA. 2017. *Monitoraggio nazionale dei pesticidi nelle acque. Indicazioni per la scelta delle sostanze.* Manuali e Linee Guida, 152/2017. 114 pp. ISBN 978-88-448-0825-9.

ISPRA. 2018. *Rapporto nazionale pesticidi nelle acque 2015-2016*. Rapporti 282/2018. 100 pp. ISBN 978-88-448-0848-8.

Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L. 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347: 768–771. DOI: 10.1126/science.1260352

Jiang G., Li X. (Eds.). 2020. *A new paradigm for environmental chemistry and toxicology. From concepts to insight*s. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 274 pp. ISBN 978-981-13-9447-8. DOI: 10.1007/978-981-13-9447-8

Jiang J-Q., Zhou Z., Sharma V.K. Jang 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water-A review from global views. *Microchem. J*., 110: 292–300. DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.014

Jin L., Jang G., Li X. 2020. Transforming environmental chemistry and toxicology to meet the Anthropocene sustainability challenges beyond Silent Spring. In: Jiang G. and Li X. (Eds.). *A new paradigm for environmental chemistry and toxicology. From concepts to insights.* Springer Nature Singapore Pte Ltd. 263-276. DOI: 10.1007/978-981-13-9447-8_16

Jones V., Gardner M., Ellor B., 2014. Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK. *Chemosphere*, 111, 478-484. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.025

Kaiser H.F. 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factoranalysis. *Psychometrika*, 23: 187-200

Kanaujiya D.K., Tanushree P., Sinharoy A., Pakshirajean K. 2019. Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. *Curr. Pollut. Rep*. Current Pollution Report, 5: 112–128. DOI: 10.1007/s40726-019-00110-x

Käppler A., Fischer D., Oberbeckmann S., Schernewski G., Labrenz M., Eichhorn K.J., Voit B. 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem*., 408: 8377–8391. DOI: 10.1007/s00216-016-9956-3

Karami A., Romano N., Galloway T., Hamzah H. 2016. Virgin microplastics cause toxicity and modulate the impacts of phenanthrene on biomarker responses in African catfish (Clarias gariepinus). *Environ. Res*., 151: 58–70. DOI: 10.1016/j.envres.2016.07.024

Kelkar, V.P., Rolsky C.B., Pant A., Green M.D., Tongay S., Halden R.U. 2019. Chemical and physical changes of microplastics during sterilization by chlorination. *Water Res*., 163: 114871. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114871.

Kentin E., Kaarto H. 2018. An EU ban on microplastics in cosmetic products and the right to regulate. *Rev. Eur. Comp. Int. Environ*. Law, 27, 254–266. DOI: 10.1111/reel.12269

Klein S., Dimzon I.K., Eubeler J., Knepper T.P. 2018. Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment. In: Wagner M., Lambert S. (Eds.). *Freshwater microplastics*. Springer Int. Publ. Champ., Switzerland. 51–67. ISBN 978-3-319-61615-5. DOI: 10.1007/978-3-319-61615-5_3

Koelmans A.A. 2015. Modeling the role of microplastics in bioaccumulation of organic chemicals to marine aquatic organisms. A critical review. In: M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages (Eds.). *Marine Anthropogenic Litter*. Springer Int. Publ., Switzerland. Cap. 11: 309-324. ISBN 978-3-319-16509-7. DOI:10.1007/978-3-319-16510-3_11

Koelmans A.A., Bakir A., Burton G.A., Janssen C. R. 2016. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol*., 50: 3315-3326. DOI: 10.1021/acs.est.5b06069

Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermsen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res*., 155: 410–422. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.054

Kole P.J., Löhr A.J., Van Belleghem F.G.A.J., Ragas A.M.J. 2017. Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. Int. J. *Environ. Res.* Public Health, 14. DOI: 10.3390/ijerph14101265

Kooi M., Besseling E., Kroeze C., van Wezel A.P., Koelmans A.A. 2018. Modeling the Fate and Transport of Plastic Debris in Freshwaters: Review and Guidance. In: Wagner M., Lambert S. (Eds.). *Freshwater microplastics*. Springer Int. Publ. Champ., Switzerland. 125–152. ISBN 978-3-319-61615-5. DOI: 10.1007/978-3-319-61615-5_7

Kooi M., Nes E.H., van Scheffer M., Koelmans A.A. 2017. Ups and Downs in the Ocean: Effects of Biofouling on Vertical Transport of Microplastics. *Environ. Sci. Technol*., 51: 7963–7971. DOI: 10.1021/acs.est.6b04702

Kosuth M., Mason S.A., Wattenberg E.V. 2018. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS one*, 13 (4). DOI: 10.1371/journal.pone.0194970

Kowalski N., Reichardt A.M., Waniek J.J. 2016. Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors. *Mar. Pollut. Bull*., 109: 310–319. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.064

Kroll G. 2001. The "Silent Springs" of Rachel Carson: mass media and the origins of modern environmentalism. *Public Understand. Sci*., 10: 403–420.

Krueger M.C., Harms H., Schlosser D. 2015. Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Appl. Microbiol. Biotechnol*., 99(21): 8857-8874. DOI: 10.1007/s00253-015-6879-4

Krzeminski P., Tomei M.C., Karaolia P., Langenhoff A., Almeida C.M.R., Felis E., Gritten F., Andersen H.R., Fernandes T., Manaia C.M., Rizzo L., Fatta-Kassinos D. 2019. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Sci. Total Environ*., 648: 1052-1081. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.130

Kümmerer K., Dionysiou D.D., Olsson O., Fatta-Kassinos D. 2018. A path to cleanwater. *Science* 361 (6399), 222–224. DOI: 10.1126/science.aau2405

Lam C.S., Ramanathan S., Carbery M., Gray K., Vanka K.S., Maurin C., Bush R., Palanisami T. 2018. A Comprehensive Analysis of Plastics and Microplastic Legislation Worldwide. *Water. Air. Soil Pollut*., 229(11). DOI: 10.1007/s11270-018-4002-z

Lambert S. Wagner M. 2018. Microplastics are contaminants of emerging concern in freshwater environments: an overview. In: Wagner M., Lambert S. (Eds.). *Freshwater microplastics*. Springer Int. Publ. Champ., Switzerland. 1-23. ISBN 978-3-319-61615-5. DOI: 10.1007/978-3-319-61615-5_1

Lares M., Ncibi M.C., Sillanpää M. 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res*., 133: 236–246. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.049

Lechner A., Keckeis H., Lumesberger-Loisl F., Zens B., Krusch R., Tritthart M., Glas M., Schludermann E. 2014. The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environ. Pollut*., 188: 177–181. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.02.006

Leslie H.A., Brandsma S.H., van Velzen M.J.M., Vethaak A.D. 2017. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.*, 101: 133-142. DOI: 10.1016/j.envint.2017.01.018

Li J., Liu H., Chen J.P. 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res*., 137: 362–374. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056

Li L., Song K., Yeerken S., Geng S., Liu D., Dai Z., Xie F., Zhou X., Wang Q. Lu. 2020. Effect Evaluation of Microplastics on Activated Sludge Nitrification and Denitrification. *Sci. Total Environ*., 707: 135953. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135953

Li X.W., Chen L.B., Mei Q.Q., Dong B., Dai X.H., Ding G.J., Zeng E.Y. 2018. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res.*, 142: 75-85. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.034

Liebezeit G., Dubaish F. 2012. Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 89: 213–217. DOI: 10.1007/s00128-012-0642-7

Lim M., Patureau D., Heran M., Lesaged G., Kim J. 2020. Removal of organic micropollutants in anaerobic membrane bioreactors in wastewater treatment: critical review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol*., 6: 1230-1243. DOI: 10.1039/c9ew01058k

Liu L-Y., Mai L., Zeng E.Y. 2020. Plastic and Microplastic Pollution: From Ocean Smog to Planetary Boundary Threats. In: G. Jiang and X. Li (Eds.), *A New Paradigm For for Environmental Chemistry and Toxicology*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 274 pp. ISBN 978-981-13-9447-8. 229-240.

Liu X., Yuan W., Di M., Li Z. Wang J. 2019. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chem. Eng*. J., 362: 176-182. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.033

Llorca M., Schirinzi G., Martínez M., Barceló D., Farré M. 2018. Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions. *Environ. Pollut*., 235: 680–691. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.075

Lusher A.L., Hurley R., Vogelsang C., Nizzetto L. Olsen M. 2018. *Mapping Microplastics in Sludge*. NIVA Rapport L.NR. 7215-2017. Norwegian Institute for Water Research, Oslo. 55 pp.

Lv X., Dong Q., Zuo Z., Liu Y., Huang X. Wu W.M. 2019. Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *J. Cleaner Prod*., 225: 579-586. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.321

Ma B., Xue W., Ding Y., Hu C., Liu H., Qu J. 2019a. Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *J. Environ. Sci.*, 78: 267–275. DOI: 10.1016/j.jes.2018.10.006.

Ma B., Xue W., Hu C., Liu H., Qu j., Li L. 2019b. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration T during drinking water treatment. *Chem. Eng. J*., 359: 159–167. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.155

Ma X.Y., Wang Y., Dong K., Wang X.C., Zheng K., Hao L., Ngo H.H. 2019. The treatability of trace organic pollutants in WWTP effluent and associated biotoxicity reduction by advanced treatment processes for effluent quality improvement. *Water Res.*, 159: 423-433. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.011

MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Con.* Tox., 39: 20–31. DOI: 10.1007/s002440010075

Mackay D., Di Guardo A., Paterson S., Kicsi G., Cowan C.E. 1996. Assessing the fate of new and existing chemicals: A five-stage process. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 1618–1626. DOI: 10.1002/etc.5620150928

Maes T, Van der Meulen M.D., Devriese L.I., Leslie H.A., Huvet A., Frère L., Robbens J., Vethaak A.D. 2017. Microplastics baseline surveys at the water surface and in sediments of the North-East Atlantic. *Front. Mar. Sci*., 4: 135. DOI: 10.3389/fmars.2017.00135

Magni S., Binelli A., Pittura L., Avio C.G., Della Torre C., Parenti C.C., Gorbi S., Regoli F. 2019. The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Sci. Total Environ*., 652: 602–610. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.269

Magni S., Gagné F., André C., Della Torre C., Auclair J., Hanana H., Parenti C.C., Bonasoro F., Binelli, A. 2018. Evaluation of uptake and chronic toxicity of virgin polystyrene microbeads in freshwater zebra mussel Dreissena polymorpha (Mollusca: Bivalvia). *Sci. Total Environ*., 631: 778–788. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.075

Magnusson K., Norén F. 2014. *Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant*. IVL Swedish Environmental Research Institute. www.ivl.se. Report C55. 22 pp.

Mahon A.M., O'Connell B., Healy M.G., O'Connor I., Officer R., Nash R. Morrison L. 2017. Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environ. Sci. Technol.,* 51(2): 810-818. DOI: 10.1021/acs.est.6b04048

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Derome C., Buleté A., Vulliet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G., Rocher V. 2016. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng*., 4(1): 1102-1109. DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.018

Mandaric L., Marcé R., Celic M., Petrovic M. 2016. Introduction on emerging contaminants in rivers and their environmental risk. In: M. Petrovic, S. Sabater, A. Elosegi, D. Barceló (Eds.). *The handbook of environmental chemistry. Emerging Contaminants in River Ecosystems. Occurrence and effects under multiple stress conditions*. Springer Int. Publ., Switzerland. 46: 3-26. ISBN 978-3-319-29376-9. DOI: 10.1007/698_2015_5011

Marchetti R., Guzzella L., Elitropi G., Bogani G., Cavallaro A., Grassi P. 1988. La contaminazione delle acque da erbicidi e fosfati organici negli anni 1986-1987. *Inquinamento*, 7/8: 46-52.

Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L.F., Abegglen C., Thonney D., Chevre N., Scharer M., Barry D.A. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ*., 461–462: 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034

Martín-Pozo L., de Alarcón-Gómez B., Rodríguez-Gómez R., García Córcoles M.T., Çipa M., Zafra-Gómez A. 2019. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, 192, 508-533, DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.056

Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C. 2015. *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48

Matthiessen P. (Ed.). 2013. *Endocrine disrupters. Hazard testing and assessment methods*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 408 pp. ISBN 978-0-470-93209-4

MATTM. 2016. *Relazione sullo stato dell'ambiente* 2016. 957 pp.

Mazzoni M., Buffo A., Cappelli F., Pascariello S., Polesello S., Valsecchi S., Volta P., Bettinetti R. 2019. Perfluoroalkyl acids in fish of Italian deep lakes: Environmental and human risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 653: 351-358. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.274

Meesters J.A.J., Koelmans A.A., Quik J.T.K., Hendriks A.J., van de Meent D. 2014. Multimedia Modeling of Engineered Nanoparticles with SimpleBox4nano: Model Definition and Evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 5726–5736. DOI: 10.1021/es500548h

Michielssen M.R., Michielssen E.R., Ni J., Duhaime M.B. 2016. Fate of Microplastics and Other Small Anthropogenic Litter (SAL) in Wastewater Treatment Plants Depends on Unit Processes Employed. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2(6): 1064–73. DOI: 10.1039/c6ew00207b

Mintenig S.M., Int-Veen I., Löder M., Gerdts G. 2014. *Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie*. Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI), Biologische Anstalt Helgoland, Helgoland. 41 pp.

Mintenig S.M., Int-Veen I., Löder M.G.J., Primpke S., Gerdts G. 2017. Identification of microplastic in effluents of wastewater treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.*, 108: 365-372. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.015

Mintenig S.M., Löder M.G.J., Primpke S., Gerdts G. 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.*, 648: 631–635. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.178

Monitor-SPL. 2019. *Assetti organizzativi e gestionali del Servizio Idrico Integrato.* Report nazionale. Progetto ReOPEN SPL. 84 pp.

Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. 2016. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 50: 5800-5808. DOI: 10.1021/acs.est.5b05416

Napper I.E., Thompson R.C. 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.*, 112: 39–45. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.025

Nizzetto L., Bussi G., Futter M.N., Butterfield D., Whitehead P.G. 2016. A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. *Environ. Sci-Proc. Imp.*, 18: 1050–1059. DOI: 10.1039/C6EM00206D

Novotna K., Cermakova L., Pivokonska L., Cajthaml T., Pivokonsky M. 2019. Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Sci. Total Environ.*, 667: 730–740. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.431

Nuelle M.T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E. 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.*, 184: 161–169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027

Oßmann B., Schymanski D., Ivleva N.P., Fischer D., Fischer F., Dallmann G., Welle F. 2019. Comment on "exposure to microplastics (<10 μm) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study by Zuccarello *et al*. [Water Res. 157 (2019) 365–371]. *Water Res.*, 162: 516–517. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.032

Oßmann B.E., Sarau G., Holtmannspötter H., Pischetsrieder M., Christiansen S.H., Dicke W. 2018. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.*, 141: 307–316. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.027

Panko J.M., Hitchcock K.M., Fuller G.W., Green D. 2019. Evaluation of tire wear contribution to PM2. 5 in urban environments. *Atmosphere*, 10: 99. DOI: 10.3390/ATMOS10020099

Panno S.V., Kelly W.R., Scott J., Zheng W., McNeish R.E., Holm N., Hoellein T.J., Baranski E.L. 2019. Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater,* 57: 189–196. DOI: 10.1111/gwat.12862

Papa M., Alfonsín C., Moreira M.T., Bertanza G. 2016. Ranking wastewater treatment trains based on their impacts and benefits on human health: a Biological Assay and Disease approach. *J. Clean. Prod.*, 113: 311-317. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.11.021

Pascariello S., Mazzoni M., Bettinetti R., Manca, M. Patelli M., Piscia R., Valsecchi S., Polesello S. 2019. Organic Contaminants in Zooplankton of Italian Subalpine Lakes: Patterns of Distribution and Seasonal Variations, *Water*, 11(9): 1901. DOI: 10.3390/w11091901

Peixoto D., Pinheiro C., Amorim J., Oliva-Teles L., Guilhermino L., Vieira M.N. 2019. Microplastic pollution in commercial salt for human consumption: A review. *Estuar Coast Shelf Sci.*, 219: 161–168. DOI: 10.1016/j.ecss.2019.02.018

Peng L., Fu D., Qi H., Lan C.Q., Yu H., Ge C. 2020. Micro- and nano-plastics in marine environment: Source, distribution and threats — A review. *Sci. Total Environ.*, 698: 134254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134254

Piazzoli A., Antonelli M. 2018. Application of the Homogeneous Surface Diffusion Model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. *Process Saf. Environ*. Prot., 117: 286-295. DOI: 10.1016/j.psep.2018.04.027

Pivokonsky M., Cermakova L., Novotna K., Peer P., Cajthaml T., Janda V. 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.*, 643: 1644–1651. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.102

PlasticsEurope. 2019. *Plastics - the Facts 2019*. [https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data]

Polesel F., Plósz B.G., Trapp S. 2015. From consumption to harvest: Environmental fate prediction of excreted ionizable trace organic chemicals. *Water Res.* 84: 85–98. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.033

Porter A., Lyons B.P., Galloway T.S., Lewis C. 2018. Role of Marine Snows in Microplastic Fate and Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 52: 7111–7119. DOI: 10.1021/acs.est.8b01000

Prata J.C. 2018. Airborne microplastics: consequences to human health? *Environ. Pollut.*, 234: 115-126. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.043

Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T. 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. *Trends Anal. Chem.*, 110: 150–159. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.029

Qiu Q., Tan Z., Wang J., Peng J., Li M., Zhan Z. 2016. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 176: 102–109. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.04.012

Rainieri S., Barranco A. 2019. Microplastics, a food safety issue? *Trends Food Sci. Technol.*, 84: 55–57. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.12.009

Rani M., Marchesi C., Federici S., Rovelli G., Alessandri I., Vassalini I., Ducoli S., Borgese L., Zacco A., Bilo F., Bontempi E., Depero L.E. 2019. Miniaturized Near-Infrared (MicroNIR) Spectrometer in Plastic Waste Sorting. *Materials*, 12: 2740. DOI: 10.3390/ma12172740

Ratola N., Cincinelli A., Alves A., Katsoyiannis A. 2012. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *J. Hazard. Mater.*, 239-240: 1-18. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.040

Razanajatovo R.M., Ding J., Zhang S., Jiang H., Zou H. 2018. Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, 136: 516–523. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.048

Reif R., Besancon A., Corre K.L., Jefferson B., Lema J.M., Omil F. 2011 Comparison of PPCPs removal on a parallel-operated MBR and AS system and evaluation of effluent posttreatment on vertical flow reed beds. *Water Sci. Technol.*, 63(10): 2411–2417.

Reins L. 2017. Regulation of technology versus technology of regulation – risk and regulatory design of 'new' technologies in the European Union – lessons for and from shale gas. In: *Regulating Shale Gas.* Edward Elgar Publishing Limited, UK. 85-183. DOI: 10.4337/9781786433190

Reppas-Chrysovitsinos E., Sobek A., MacLeod M. 2017. Screening-level exposure-based prioritization to identify potential POPs, vPvBs and planetary boundary threats among Arctic contaminants. *Emerg. Contam.*, 3: 85-94. DOI: 0.1016/j.emcon.2017.06.001

Reppas-Chrysovitsinos E., Sobek A., MacLeod M. 2018. In Silico Screening-Level Prioritization of 8468 Chemicals Produced in OECD Countries to Identify Potential Planetary Boundary Threats. *B. Environ. Contam. Tox.*, 100:134–146. DOI: 10.1007/s00128-017-2253-9

Repubblica del Cantone Ticino. 2007. *Contaminanti ambientali nei pesci del Ceresio*. Rapporto d'esercizio del Laboratorio Cantonale. 49.53.

Reungoat J., Escher B.I., Macova M., Argaud F.X., Gernjak W., Keller J., 2012. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Res.*, 46: 863–872. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.064

Richardson D.G., Kimura S.Y. 2020. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.*, 92: 473-505. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b05269

Richardson D.G., Ternes T.A. 2018. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. A*nal. Chem.*, 90: 398-428. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04577

Richardson D.G.1999. Water Analysis. *Anal. Chem.*, 71: 181R-215R. DOI: 10.1021/a19900060

Rik I., Eggen L., Hollender J., Joss A., Schärer M., Stamm C. 2014. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 7683-7689. DOI: 10.1021/es500907n

Rist S., Almroth B.C., Hartmann N.B., Karlsson T.M. 2018. A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics. *Sci. Total Environ.*, 626: 720–726. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.092

Riversa M.L., Gwinnett C., Woodallac L.C. 2019 Quantification is more than counting: Actions required to accurately quantify and report isolated marine microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, 139: 100–104. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.12.024

Rizzo L., Malato S., Antakyali D., Vasiliki G., Beretsou V.G., Đolić M.B., Gernjak W.E., Heath E., Ivancev-Tumbas I., Karaolia P., Lado Ribeiro A.R., Mascolo G., McArdel, C.S., Schaar H., Silva A.M.T., Fatta-Kassinos D. 2019. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Sci. Total Environ.*, 655: 986-1008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265

Rockström J., Steffen W., Noone K., Persson Å., Chapin F.S.III, Lambin E., Lenton T.M., Scheffer M., Folke C., Schellnhuber H.J., Nykvist B., de Wit C.A., Hughes T., van der Leeuw S., Rodhe H., Sörlin S., Snyder P.K., Costanza R., Svedin U., Falkenmark M., Karlberg L., Corell R.W., Fabry V.J., Hansen J., Walker B., Liverman D., Richardson K., Crutzen P., Foley J. 2009a. A safe operating space for humanity. *Nature*, 461: 473-475. DOI: 10.1038/461472a.

Rockström J., Steffen W., Noone K., Persson Å., Chapin F.S.III, Lambin E., Lenton T.M., Scheffer M., Folke C., Schellnhuber H.J., Nykvist B., de Wit C.A., Hughes T., van der Leeuw S., Rodhe H., Sörlin S., Snyder P.K., Costanza R., Svedin U., Falkenmark M., Karlberg L., Corell R.W., Fabry V.J., Hansen J., Walker B., Liverman D., Richardson K., Crutzen P., Foley J. 2009b. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecol. Soc.*, 14(2): 32. [http://www.ecologyandsociety.org/vol14/iss2/art32/].

Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R. 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chem. Eng. J.*, 323: 361-380.

Rogers H.R. 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci. Total Environ.*, 185: 3-26. DOI: 10.1016/0048-9697(96)05039-5

Rosenkranz P., Chaudhry Q., Stone V., Fernandes T.F. 2009. A comparison of nanoparticle and fine particle uptake by Daphnia magna. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28: 2142–2149. DOI: 10.1897/08-559.1

Rummel C.D., Jahnke A., Gorokhova E., Kühnel D., Schmitt-Jansen M. 2017. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* Letters, 4: 258–267. DOI: 10.1021/acs.estlett.7b00164

SAPEA. 2019. A scientific perspective on microplastics in nature and society. [https://www.sapea.info/topics/microplastics/]

Schaerer M. 2012. Strategies and options for action–the challenge of micropollutants. Pills final conference, 19-20 September 2012, Gelsenkirchen, Germany

Scherer C., Wolf R., Völker J., Stock F., Brennhold N., Reifferscheid G., Wagner M. 2020. Toxicity of microplastics and natural particles in the freshwater dipteran *Chironomus riparius*: Same same but different? *Sci. Total Environ.*, 711: 134604. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134604

Schindler D.W. 2012. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proc. R. Soc. B*, 279: 4322-4333. DOI: 10.1098/rspb.2012.1032

Schwabl P., Köppel S., Königshofer P., Bucsics T., Trauner M., Reiberger T., Liebmann B. 2019. Detection of Various Microplastics in Human Stool: A Prospective Case Series. *Ann. Intern. Med.*, 171: 453. DOI: 10.7326/M19-0618

Schymanski D., Goldbeck C., Humpf H.U., Fürst P. 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res.*, 129: 154–162. DOI: 10.1016/j.watres.2017.11.011

Shahul Hamid F., Bhatti M.S., Anuar N., Mohan P., Periathamby A. 2018. Worldwide distribution and abundance of microplastic: How dire is the situation? *Waste Manage. Res.*, 36: 873–897. DOI: 10.1177/0734242X18785730

Siegfried M., Koelmans A.A., Besseling E., Kroeze C. 2017. Export of microplastics from land to sea. A modelling aproach. *Water Res.*, 127: 249–257. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.011

Sighicelli M., Pietrelli L., Lecce F., Iannilli V., Falconieri M., Coscia L., Di Vito S., Nuglio S., Zampetti G. 2018. Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes. *Environ. Pollut.*, 236: 645–651. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.008

Simon M., van Alst N., Vollertsen J. 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.*, 142: 1–9. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.019

Singer H.P., Wössner A.E., McArdell C.S., Fenner K. 2016. Rapid Screening for Exposure to "non-Target" Pharmaceuticals from Wastewater Effluents by Combining HRMS-Based Suspect Screening and Exposure Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 50: 6698–6707. DOI: 10.1021/acs.est.5b03332

Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Arvaniti O.S., Asimakopoulos A.G., Vasilios G., Samaras V.G., Ajibola A., Mamais D., Lekkas T.D. 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Sci. Total Environ.*, 463–464: 1067–1075. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.087

Steffen W., Richardson K., Rockström J., Cornell S.E., Fetzer I., Bennett E.M., Biggs R., Carpenter S.R., de Vries W., de Wit C.A., Folke C., Gerten D., Heinke J., Mace G.M., Persson L.M., Ramanathan V., Reyers B., Sörlin S. 2015. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science,* 347(6223), 1259855. DOI: 10.1126/science.1259855

Sujathan S., Kniggendorf A.K., Kumar A., Roth B., Rosenwinkel K.H. Nogueira R. 2017. Heat and bleach: a cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 73: 641-648. DOI: 10.1007/s00244-017-0415-8

Sun J., Dai X., Wang Q., van Loosdrecht M.C.M., Ni B.J. 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res.*, 152: 21–37. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.050

Sundt P., Schulze P.-E., Syversen F. 2014. Sources of microplastic- pollution to the marine environment (MEPEX). www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/ M321.pdf

Tagg A.S., Sapp M., Harrison J.P., Ojeda J.J. 2015. Identification and quantification of microplastics in

wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging. *Anal. Chem.,* 87: 6032–6040. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00495
Talvitie J., Mikola A., Koistinen A., Setälä O. 2017. Solutions to Microplastic Pollution – Removal of Microplastics from Wastewater Effluent with Advanced Wastewater Treatment Technologies. *Water Res.*, 123: 401–407. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.005
Tamminga M., Hengstmann E., Fischer E.K. 2017. Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability. JESES, 2: 2. DOI: 10.15436/JESES.2.2.1
Ternes T., Joss A. 2006. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing, Vol.5. DOI: 10.2166/9781780402468, ISBN electronic: 9781780402468
Teuten E.L, Saquing J.M., Knappe D.R.U., Barlaz M.A., Jonsson S., Björn A., Rowland S.J., Thompson R.C., Galloway T.S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P.H., Tana T.S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M.P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H. 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc.* B, 364: 2027–2045. DOI: 10.1098/rstb.2008.0284
Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A.E. 2004. Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304: 838–838. DOI: 10.1126/science.1094559
Tornero V., Hanke G. 2017. Potential chemical contaminants in the marine environment: An owerview of main contaminant losts. ISBN 978-92-79-7745-6, EUR 28925. DOI: 10/2760/337288
Tourinho P.S., Kočí V., Loureiro S., van Gestel C.A.M. 2019. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environ. Pollut*., 252: 1246-1256. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.030
Trachsel M. 2008. Consensus Platform "Endocrine Disruptors in Waste Water and in the Aquatic Environment" Final Document, Swiss National Research Foundation (SNRF).
Tukey J.W. 1977. *Exploratory data analysis.* Reading, MA, Addison-Wesley Publishing Company Reading, Menlo Park. XVI, 688 S. DOI: 10.1002bimj.4710230408
Turolla A., Piazzoli A., Budarz J.F., Wiesner M.R., Antonelli M. 2015a. Experimental measurement and modelling of reactive species generation in TiO2 nanoparticle photocatalysis. *Chem. Eng. J*., 271: 260–268. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.004
Turolla A., Santoro, D., de Bruyn J.R., Crapulli F., Antonelli M. 2015b. Nanoparticle scattering characterization and mechanistic modelling of UV-TiO2 photocatalytic reactors using computational fluid dynamics. *Water Res.*, 88: 117–126. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.039
U.S. EPA. 1986. *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment*. Fed. Regist. 51, 33992–34003
U.S. EPA. 1992. *Guidelines for Exposure Assessment*. Fed. Regist. 57, 22888–22938
UN. 2015. *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015. A/RES/70/1. 35 pp.
UNEP. 2012. Success Stories. Stockholm Convention 2001-2011. UNEP/SC/2012/1. 169 pp.
UNEP. 2018. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Texts and annexes revised in 2017. UNEP/BRS/2018/1. 78 pp.
Valsecchi S., Babut M., Mazzoni M., Pascariello S., Ferrario C., De Felice B., Bettinetti R., Veyrand B., Marchand P., Polesello S. 2020. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in fish from European lakes: current contamination status, sources, and perspectives for monitoring. *Environ. Toxicol. Chem*. (accepted).
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. *Chemosphe*re, 129: 126–134. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.044
Van Wezel A., Caris I., Kools S.A.E. 2016. Release of primary microplastics from consumer products to wastewater in the Netherlands. *Environ. Toxicol. Chem*., 35: 1627–1631. DOI: 10.1002/etc.3316
Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E. 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment— a review. *Sci. Total Environ*., 429: 123–155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028
Verlicchi P., Zambello E., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. Sci. Total Environ., 538: 750-767. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.108
Vianello A., Boldrin A., Guerriero P., Moschino V., Rella R., Sturaro A., Da Ros L. 2013. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: first observations on occur- rence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf. Sci*., 130: 54–61. DOI: 10.1016/j.ecss.2013.03.022
Wang F., Shih K.M., Li X.Y. 2015. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119: 841–847. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.047
Wang Z., Lin T., Chen W. 2020. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Sci. Total Environ*., 700: 134520. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134520
Weber A., Scherer C., Brennholt N., Reifferscheid G., Wagner M. 2018. PET microplastics do not

negatively affect the survival, development, metabolism and feeding activity of the freshwater invertebrate *Gammarus pulex. Environ. Pollut.*, 234: 181–189. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.014

Welden N. 2019. *Microplastics: Emerging Contaminants Requiring Multilevel Management*. In: Waste: A Handbook for Management, 2nd Edition, Academic Press, 803 pp, ISBN 978-0-12-815060-3. Chapter 21. 405-424. DOI: 10.1016/B978-0-12-815060-3.00021-9

Wesch C., Elert A. M., Wörner M., Braun U., Klein R., Paulus M. 2017. Assuring quality in microplastic monitoring: About the value of clean-air devices as essentials for verified data. *Sci. Rep.,* 7: 1-8. DOI: 10.1038/s41598-017-05838-4

Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6649–6663. DOI: 10.1021/es0484799

WHO. 2006. *Safe Use of Wastewater.* Excreta and Greywater Guidelines. Volume 2: Wastewater Use in Agriculture, World Health Organization. 222 pp. ISBN: 92 4 154683 2

WHO. 2019. *Microplastics in drinking-water.* World Health Organization. Geneva. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IG. 124 pp. ISBN 978-92-4-151619-8

Wolff S., Kerpen J., Prediger J., Barkmann L., Müller L. 2019. Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy. *Water Res.*, X: 2. DOI: 10.1016/j.wroa.2018.100014

Wu P., Huang J., Zheng Y., Yang Y., Zhang Y., He F., Chen H., Quan G., Yan J., Li T., Gao B. 2019. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.,* 184: 109612. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109612

Xu P., Ge W., Chai C., Zhang Y., Jiang T., Xia B. 2019a. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, 145: 260–269. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.050

Xu X., Jian Y., Xue Y., Hou Q., Wang L.P. 2019b. Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): Occurrence and removal. *Chemosphere*, 235: 1089–1096. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.197

Yang L., Li K., Cui S., Kang Y., An L. Lei K. 2019. Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant. *Water Res.*, 155: 175-181. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.046

Yang X., Flowers R.C., Weinberg H.S., Singer P.C. 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Res.,* 45: 5218-5228. DOI: 10.1016/j.watres.2011.07.026

Yonkos L.T., Friedel E.A., Perez-Reyes A.C., Ghosal S., Arthur C.D. 2014. Microplastics in four estuarine rivers in the Chesapeake Bay, U.S.A. *Environ. Sci. Technol.,* 48: 14195–14202. DOI: 10.1021/es5036317

Zeng L., Li H., Wang T., Gao Y., Xiao K., Du Y., Wang Y., Jiang G. 2012. Behavior, Fate, and Mass Loading of Short Chain Chlorinated Paraffins in an Advanced Municipal Sewage Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.,* 47: 732-740 DOI: 10.1021/es304237m

Zhang K., Su J., Xiong X., Wu X., Wu C., Liu J. 2016. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China. *Environ. Pollut.*, 219: 450–455. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.048

Zhang X., Chen J., Li J. 2020a. The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association. *Chemosphere,* 251: 126360. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126360

Zhang X., Zheng M., Wang L., Lou Y., Shi L., Jiang S. 2018. Sorption of three synthetic musks by microplastics. *Mar. Pollut. Bull.,* 126: 606–609. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.09.025

Zhang Y., Diehl A., Lewandowski A., Gopalakrishnan K., Baker T. 2020b. Removal efficiency of micro- and nanoplastics (180 nm–125 ×m) during drinking water treatment. *Sci. Total Environ.,* 720: 137383. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137383.

Zhao S., Zhu L., Wang T., Li D. 2014. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Mar. Pollut. Bull.*, 86: 562–568. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.06.032

Ziajahromi S., Neale P.A., Rintoul L., Leusch F.D.L. 2017. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.*, 112: 93–99. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.042

Zubris K.A., Richards B.K. 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environ. Pollut.*, 138: 201-211. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.04.013

Zuccarello P., Ferrante M., Cristaldi A., Copat C., Grasso A., Sangregorio D., Fiore M., Oliveri Conti G. 2019. Exposure to microplastics (<10 ×m) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study. *Water Res.*, 157: 365–371. DOI: 10.1016/J.WATRES.2019.03.091

DOCUMENTI DI APPROFONDIMENTO

In questa sezione viene elencata una raccolta di documenti, sia riferiti a pubblicazioni che a portali e siti web, suggeriti a supporto di approfondimenti per l'ampliamento delle conoscenze sulle problematiche affrontate nel rapporto. Si tratta di una raccolta non esaustiva che riguarda i soli argomenti sviluppati nel testo.

Pubblicazioni

Tra le pubblicazioni riportate si segnala il completamento della lista degli editoriali biennali di Analytical Chemistry, relativi agli aspetti salienti riguardanti gli avanzamenti delle conoscenze nella ricerca e nelle tecniche di analisi delle acque, che sono stati utilizzati per la realizzazione della Tabella 2 riportata nell'Introduzione:

Richardson D.G. 2001. Water Analysis. *Anal. Chem*., 73: 2719-2734. DOI: 10.1021/ac010376a

Richardson D.G. 2003. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 75: 2831-2857. DOI: 10.1021/ac0301301

Richardson D.G. 2005. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 77: 3807-3838. DOI: 10.1021/ac058022x

Richardson D.G. 2007. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 79: 4295-4324. DOI: 10.1021/ac070719q

Richardson D.G. 2009. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 81: 4645-4677. DOI: 10.1021/ac9008012

Richardson D.G., Kimura S.Y. 2016. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 88: 546–582. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04493

Richardson D.G., Ternes T.A. 2011. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 83: 4614–4648. DOI: 10.1021/ac200915r

Richardson D.G., Ternes T.A. 2014. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*., 86: 2813–2848. DOI: 10.1021/ac500508t

Qui di seguito sono elencate alcune pubblicazioni specifiche relative ai MIE ed alle MP che forniscono informazioni generali, casi di studio ecc. che si ritiene possano fornire lo spunto per degli approfondimenti.

Al-Rifai J.H., Khabbaz H., Schäfer A.I. 2011. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Sep. Purif. Technol.* 77: 60–67. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.11.020

Bellona C., Drewes J.E., Xu P., Amy G. 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - A literature review. *Water Res*., 38: 2795–2809. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.034

Bunmahotama W., Hung W.N., Lin T.F. 2017. Prediction of the adsorption capacities for four typical organic pollutants on activated carbons in natural waters. *Water Res*., 111: 28–40. DOI: 10.1016/j.watres.2016.12.033

Campanale C., Massarelli C., Savino I., Locaputo V., Felice Uricchio V. 2020. A detailed review study on potential effects of microplastics andadditivesof concernon human healt. Int. *J. Environ. Res. Public Health,* 17: 1212. DOI:10.3390/ijerph17041212

Colton J.B., Knapp F.D., Burns B. R. 1974. Plastic particles in surface waters of the Northwestern Atlantic. *Science,* 185: 491–497. DOI: 10.1126/science.185.4150.491

Comerton A.M., Andrews R.C., Bagley D.M., Hao C. 2008a. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *J. Memb. Sci*., 313: 323–335. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.01.021

Corte dei Conti Europea. 2020. Relazione speciale. *Uso sostenibile dei prodotti fitosanitari: limitati progressi nella misurazione e nella riduzione dei rischi* QJ-AB-19-026-IT-N. 54 pp. ISBN: 978-92-847-4182-3, ISSN:1977-5709. DOI: 10.2865/802994

Corwin C.J., Summers R.S. 2012. Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *J. Am. Water Works Assoc*., 104: 43–44. DOI: 10.5942/jawwa.2012.104.0004

Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., De Voogt P. 2012. Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1708–15. DOI: 10.1021/es201662b

Garoma T., Matsumoto S.A., Wu Y., Klinger R. 2010. Removal of Bisphenol A and its Reaction-Intermediates from Aqueous Solution by Ozonation. *Ozone Sci. Eng*., 32: 338–343. DOI: 10.1080/01919512.2010.508484

GESAMP. 2015. *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment*. Kershaw P.J. (Ed.) GESAMP No. 90, 96 pp.

Hernandez E., Nowack B., Mitrano D.M. 2017. Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing. *Environ. Sci. Technol.*, 51: 7036–7046. DOI: 10.1021/acs.est.7b01750

Huber M.M., Canonica S., Park G.Y., Von Gunten U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol*. 37, 1016–1024. DOI: 10.1021/es025896h

Karapanagioti H., Kalavrouziotis I.K. 2020. *Microplastics in Water and Wastewater* - 2nd Edition. IWA publishing, 300 pp. [https://www.iwapublishing.com/books/9781789061680/microplastics-water-and-wastewater-2nd-edition]

Lofrano G., Pedrazzani R., Libralato G., Carotenuto M. 2017. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: a review. *Curr. Org. Chem.,* 21(12): 1054-1067. DOI: 10.2174/1385272821666170103162813

Martínez F., López-Muñoz M.J., Aguado J., Melero J.A., Arsuaga J., Sotto A., Molina R., Segura Y., Pariente M.I., Revilla A., Cerro L., Carenas G. 2013. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Res.* 47: 5647–5658. DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.045

Meyer M.F., Powers S.M., Hampton S.E. 2019. An Evidence Synthesis of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment: Imbalances among Compounds, Sewage Treatment Techniques, and Ecosystem Types. *Environ. Sci. Technol.*, 53(22), 12961-12973.

Nordberg M., Douglas M.T., Andersen O., Duffus J.H. 2009. Glossary of terms used in ecotoxicology (IUPAC Recommendations 2009). *Pure Appl. Chem.,* 81(5): 829–970. DOI:10.1351/PAC-REC-08-07-09

Papa M., Pedrazzani R., Bertanza G. 2013. How green are environmental technologies? A new approach for a global evaluation: the case of WWTP effluents ozonation*. Water Res*., 47: 3679-3687. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.015

Patel N., Khan M. D., Shahane S., Rai D., Chauhan D., Kant C., Chaudhary V. K. 2020. Emerging Pollutants in Aquatic Environment: Source, Effect, and Challenges in Biomonitoring and Bioremediation-A Review. *Pollution,* 6(1): 99-113. DOI: 10.22059/poll.2019.285116.646

Pedrazzani R., Baroni P., Feretti D., Mazzoleni G., Steimberg N., Urani C., Viola G., Zerbini I., Ziliani E., Bertanza G. 2020. Methodological Protocol for Assessing the Environmental Footprint by Means of Ecotoxicological Tools: Wastewater Treatment Plants as an Example Case. In: Roy K. (Eds.). *Ecotoxicological QSARs. Methods in Pharmacology and Toxicology.* Humana, New York, NY. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020. ISBN: 978-1-0716-0149-5. DOI: 10.1007/978-1-0716-0150-1_14

Pedrazzani R., Bertanza G., Brnardić I., Cetecioglu Z., Dries J., Dvarionienė J., García-Fernández A.J., Langenhoff A., Libralato G., Lofrano G., Škrbić B., Martínez-López E., Meriç S., Mutavdžić Pavlović D., Papa M., Schröder P.,

Pedrazzani R., Ziliani E., Cavallotti I., Bollati E., Ferreri M., Bertanza G. 2019a. Use of ecotoxicology tools within the environmental footprint evaluation protocols: the case of wastewater treatment plants. *Desalin. Water Treat*., 172: 2-14. DOI: 10.5004/dwt.2019.24344

Petrovic M., Perez S., Barcelo D. (Eds.). 2013. *Analysis removal, effects and risks of pharmaceuticals in the water cycle-occurrence, and transformation in the environment.* Comprehensive analytical chemistry, Vol. 8. Elsevier, Amsterdam. 600 pp. ISBN: 9780444626943

Siegrist H., Joss A., Boehler M., McArdell C.S., Ternes T. 2018. Organic micropollutant control. In: Mannina G, Ekama G., Ødegaard H., Olsson G. (Eds.). *Advances in Wastewater Treatment.* IWA Publishing. 231-260. ISBN: 9781780409719. DOI: 10.2166/9781780409719_0231

Tsagarakis K.P., Vogelsang C. 2019b. Opinion paper about organic trace pollutants in wastewater: Toxicity assessment in a European perspective. *Sci. Total Environ*., 651: 3202-3221. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.027

WHO, UNEP. 2013. *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals* – 2012. A. Bergman, J.J. Heindel, S. Jobling, K.A. Kidd and R.T. Zoeller (Eds.). (WHO). 289 pp. ISBN: 978-92-807-3274-0 (UNEP) and 978 92 4 150503 1.

Siti web[27]

Tra I siti e portali web merita segnalare quelli che rimandano alla ECHA, l'Agenzia delle sostanze chimiche dell'Unione Europea, che si occupa delle sostanze chimiche utilizzate:

- https://echa.europa.eu/it/-/pathfinder-chapters
- https://echa.europa.eu/it/guidance-documents/guidance-on-reach

alla IUPAC, l'Unione internazionale di chimica pura e applicata, che stabilisce, tra l'altro, le regole della nomenclatura dei composti chimici:

- https://iupac.org/100/stories/iupac-glossaries-of-terms-used-in-toxicology/
- https://iupac.org/nomenclature-and-terminology/

alla rete NORMAN, relativa agli inquinanti emergenti e prioritari:

- https://www.norman-network.net/?q=node/81
- EurEau (2019) (http://www.eureau.org/resources/briefing-notes/3940-briefing-note-on-microplastics-and-the-water-sector/file)
- UNEP Microplastics https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/12079/brochure-microplastics.pdf?sequence=1&amp%3BisAllowed=

[27] In questa sezione, diversamente dalle restanti parti del rapporto, i link sono riportati in forma estesa in modo che sia facilitata l'individuazione della sorgente. Si rammenta che tutti i link riportati erano attivi al momento della redazione del rapporto. Eventuali link non attivi al momento della consultazione sono da ritenere legati a modifiche intervenute a valle della stampa del rapporto.

- World Health Organization. 2019. Microplastics in drinking-water. World Health Organization. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/326499/9789241516198-eng.pdf?ua=1

Si riporta, inoltre, un ulteriore sito (https://www.roadmaptozero.com/), oltre a quello già indicato nella Introduzione, riguardo l'approccio del Manifesto ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemical), che individua la lista di sostanze chimiche il cui uso intenzionale è proibito nella produzione di articoli tessili, pelle naturale e sintetica, nonché di finiture per prodotti tessili e calzature. La conformità con la ZDHC MRSL (Manifactured Restricted Substances List) è parte integrante di un approccio globale alla gestione delle sostanze chimiche finalizzato a promuovere la sostenibilità nel settore della moda e a ridurre la dispersione di sostanze pericolose nell'ambiente.

Infine, per l'importanza dell'approccio di contenimento dei micoinquinanti emergenti e prioritari avviato dal Governo della Confederazione Svizzera nel 2016, già trattato nel Paragrafo 2.10, si riportano i link a due siti che forniscono informazioni costantemente aggiornate:

- https://www.micropoll.ch/it/novita/
- https://www.bafu.admin.ch/bafu/it/home/temi/acque/info-specialisti/stato-delle-acque/stato-dei-corsi-d-acqua/qualita-delle-acque-dei-corsi-dacqua/microinquinanti-nei-corsi-d-acqua.html

ALLEGATI

In questa sezione finale del volume sono riportate le strutture dei due questionari che il GdL-MIE ha proposto alle Aziende del Servizio Idrico Integrato della Lombardia: il primo ha riguardato i microinquinanti emergenti (Capitolo 2) ed il secondo le microplastiche (Capitolo 3).

I questionari, proposti durante la seconda fase delle attività del GdL-MIE, non avevano la pretesa di raggiungere grandi numeri in termini di risposte, ma di raccogliere in una istantanea le due facce della stessa medaglia rappresentata dalle conoscenze reali e percepite sugli inquinanti emergenti (microinquinanti organici e microplastiche) che sono e saranno sempre più oggetto di attenzione nella gestione della depurazione delle acque reflue e delle acque destinate al consumo umano.

Allegato 1: Questionario sui microinquinanti emergenti negli impianti di depurazione
In questo allegato è riportata la struttura del "Questionario sui microinquinanti emergenti negli impianti di depurazione della Lombardia" realizzato a cura del Politecnico di Milano e dell'Università degli Studi di Milano Bicocca, con il supporto del Cluster LE2C, che ne hanno curato la predisposizione e l'eleaborazione delle informazioni raccolte, e diffuso da ARPA Lombardia a tutti i Gestori degli impianti di depurazione lombardi.

L'indagine, i cui risultati sono presentati nei Paragrafi 2.2 e 2.3, è stata avviata nella tarda primavera del 2019.

L'impostazione del questionario è stata condivisa con i partecipanti al GdL-MIE e viene riportata come possibile esempio utilizzabile in ulteriori indagini.

Eventuali informazioni e chiarimenti si possono richiedere a:
- Manuela Antonelli, Politecnico di Milano (DICA) manuela.antonelli@polimi.it
- Valeria Mezzanotte,Università degli Studi di Milano Bicocca valeria.mezzanotte@unimib.it

Allegato 2: Questionario sulle microplastiche nel SII
Con la "Ricognizione sulla presenza nei sistemi di approvigionamento idropotabile di nuovi inquinanti legati alla DWD 2018." si è realizzato un sondaggio presso diversi Gestori del Servizio Idrico Integrato (SII), localizzati prevalentemente in Lombardia, allo scopo di acquisire e descrivere il livello di conoscenze e consapevolezza sul tema delle microplastiche da parte di questo settore, che ha un ruolo fondamentale nella protezione della salute pubblica e nella conservazione della qualità dell'ambiente idrico. L'indagine è stata realizzata a cura del Politecnico di Milano con la collaborazione del Cluster LE2C.

L'indagine è stata avviata nella primavera del 2020 e i risultati raccolti sono discussi nel Paragrafo 3.1 del capitolo "Microplastiche nel comparto acquatico".

L'impostazione del questionario è stata condivisa con i partecipanti al SdL-Microplastiche e viene riportata come possibile esempio per ulteriori indagini

Eventuali informazioni e chiarimenti si possono richiedere a:
- Francesca Malpei Politecnico di Milano (DICA) francesca.malpei@polimi.it

Allegato 1 – Questionario sui microinquinanti negli impianti di depurazione

Cluster LE2C Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti
Questionario sui microinquinanti emergenti negli impianti di depurazione della Lombardia

1. FINALITÀ
Raccolta, valutazione, elaborazione di dati relativi alla presenza e alla rimozione di inquinanti emergenti in impianti di depurazione e alla situazione generale degli impianti di depurazione.
Periodo di riferimento per il questionario: anni 2016 – 2018 compresi.

2. IMPIANTO
CODICE DP: .....
NOME: .....
REFERENTE: .....

3. INQUADRAMENTO GENERALE
- Potenzialità di progetto: .....
- Potenzialità autorizzata .....
- Bacino servito (AE) .....
- Quale tipologia di acque arriva all'impianto? .....

☐ Domestiche
☐ Urbane
☐ Industriali

- Se vi sono acque industriali, in quale percentuale sul totale sono presenti (specificare la grandezza a cui la percentuale si riferisce, cioè portata, abitanti equivalenti, ...)?

.....

- In caso di presenza di acque industriali afferenti all'impianto, a quali tipologie di attività produttive sono ricollegabili?

.....

- Nel bacino servito, sono presenti strutture ospedaliere, case di cura, ... allacciate alla fognatura?

.....

☐ Sì
☐ No

- In caso di presenza di strutture ospedaliere, riportare il nome delle strutture, se noto:

.....

4. CARATTERISTICHE DELL'IMPIANTO
- Valori tipici reali di portata in ingresso all'impianto (specificare valore, unità di misura e periodo di riferimento)*:

☐ Media di tempo secco .....
☐ Minima di tempo secco .....
☐ Massima di tempo secco .....
☐ Massima in tempo di pioggia .....

- Concentrazioni tipiche nel refluo in ingresso all'impianto (specificare valore, unità di misura e periodo di riferimento)*:
  - □ COD .....
  - □ BOD .....
  - □ TKN .....
  - □ Azoto ammoniacale .....
  - □ Fosforo totale .....
  - □ E. coli .....
  - □ Solidi sospesi .....
  - □ Altri parametri monitorati .....

*Nel caso in cui ci sia forte variabilità stagionale sarà opportuno fornire i dati relativi alle diverse situazioni, indicando i periodi di riferimento

.....

- Dove è convogliato l'effluente finale dell'impianto?
  - □ Lago (denominazione: .....)
  - □ Corso d'acqua (denominazione: .....)

- Se si tratta di corso d'acqua, è nota la portata?
  - □ Sì
  - □ No

In caso di risposta affermativa, indicare la portata minima, media e massima annua (specificare valore e unità di misura; se noti, indicare i periodi di maggiore variazione):

.....

Indicare sul diagramma di flusso in allegato le fasi di trattamento presenti e se necessario modificare o integrare il diagramma con indicazioni su linee secondarie o trattamenti aggiuntivi. Nel caso di più linee principali di trattamento diverse tra loro sarà opportuno compilare un numero corrispondente di diagrammi di flusso.
Per ciascuna fase di trattamento presente in impianto (es.: sedimentazione primaria, trattamento biologico a fanghi attivi, trattamento biologico di tipo MBR, trattamento biologico a biomasse adese, filtrazione rapida su sabbia, chiariflocculazione, ossidazione con ozono, adsorbimento su carbone attivo, ...) e indicata sullo schema di flusso, riportare il valore medio dei principali parametri operativi.

Ad esempio:
□ Sedimentazione primaria: carico idraulico, tempo di residenza

.....

□ Trattamento biologico a fanghi attivi: presenza di denitrificazione e nitrificazione (% sul volume complessivo dei reattori biologici), concentrazione di ossigeno disciolto in vasca per i reattori aerobici, tempo di residenza idraulico (HRT) nei vari reattori, età del fango (SRT), concentrazione di fango in vasca (come TSS e/o VSS)

.....

□ Filtrazione: mezzo filtrante, velocità di filtrazione, dosaggio di reattivi chimici (tipologia, concentrazione)

.....

□ Chiariflocculazione: reagenti utilizzati, dosaggi, tempi di contatto

.....

□ Ozonizzazione: concentrazione di ozono dosato, concentrazione di ozono residuo nel refluo in uscita dal reattore di contatto, tempo di contatto

.....

□ Adsorbimento su carbone attivo: tipologia di carbone (granulare (GAC) o in polvere (PAC), se PAC: punto di dosaggio e concentrazione, origine del carbone utilizzato (minerale, vegetale), se GAC: velocità di filtrazione, tempo di contatto a letto vuoto (EBCT)

5. SONO DISPONIBILI DATI RELATIVI AGLI INQUINANTI EMERGENTI IN ALLEGATO?

□ Sì
□ No

Se Sì, proseguite nella compilazione del questionario.

6. INQUINANTI EMERGENTI

- Avete o state effettuando il monitoraggio di inquinanti emergenti nelle acque e/o nei fanghi in aggiunta a quanto fatto da Enti terzi (es.: ARPA, CNR-IRSA, Mario Negri, ...) o in collaborazione con gli stessi?

□ Sì
□ No

- Quali inquinanti emergenti presenti nell'allegato avete analizzato o state analizzando (anche in campagne sperimentali, non continuative)? In quali punti dell'impianto vengono monitorati gli inquinanti emergenti nelle acque? (indicare sul diagramma di flusso il punto di prelievo dei campioni per l'analisi)

.....

- Completare la 1° e la 2° colonna della tabella sottostante. A discrezione completare anche le ultime due colonne della tabella.

Denominazione dell'inquinante e della classe dello stesso	Periodo di monitoraggio	Numero di campioni	Tipo di campioni (acqua o fango, istantaneo, medio/ore)	Concentrazione (Unità di misura.....)		
				minima	massima	media

- Vengono effettuati saggi tossicologici convenzionali (D. magna, V. fischeri...) o innovativi (es. estrogenicità, stress ossidativo...), anche nell'ambito di programmi di ricerca? Se sì, indicare quali, in quali punti dell'impianto e con quale frequenza

.....

8. DISPONIBILITA'

Siete disponibili a fornire dati di maggior dettaglio rispetto ai valori medi per effettuare bilanci di massa?

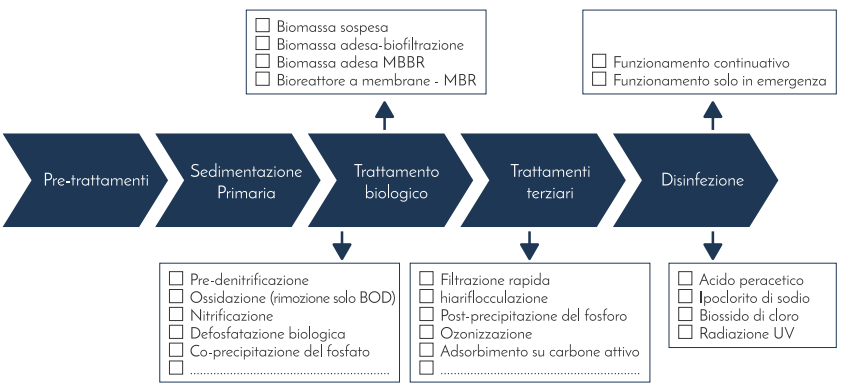
□ **Sì**
□ **No**

9.PROSPETTIVE FUTURE

Prevedete di condurre ricerche e monitoraggi volti a determinare inquinanti emergenti nelle acque o nei fanghi nei prossimi anni? Se sì descrivere le attività previste

.....

SCHEMA DELL'IMPIANTO IN OGGETTO



Allegato 2 – Questionario sulle microplastiche negli impianti del SII

1. FINALITÀ
Con questa indagine si intende delineare il quadro delle conoscenze e delle criticità percepite nei riguardi delle microplastiche tra gli operatori dei gestori del Servizio Idrico Integrato, da divulgare tra i diversi ruoli aziendali (tecnici, manageriali e di direzione). Nella compilazione del questionario è richiesta l'indicazione dell'Ente ma i dati non saranno divulgati nè ceduti a terzi. I risultati saranno esposti in forme aggregate che non consentano anche solo indirettamente l'identificazione del compilatore.

2. INFORMAZIONI GENERALI
Società/Ente di appartenenza:

.....

Il mio ruolo (più di una risposta valida):
□ Analitico
□ Conduzione reti/impianti
□ Direzione
□ Relazioni con pubblico
□ Ricerca&Sviluppo

La mia azienda si occupa di (più di una risposta possibile):
□ Acquedotto
□ Fognatura
□ Depurazione

A livello di approvvigionamento per le acque destinate al consumo umano si utilizzano:
□ Acque di falda
□ Acque superficiali
□ Entrambe

L'impianto a cui si riferiscono le risposte è un:
ACQUEDOTTO - Il bacino servito (popolazione residente) della tua azienda è:

.....

DEPURAZIONE - Il bacino servito (popolazione residente) della tua azienda è:

.....

3. MICROPLASTICHE
Hai un'idea chiara della definizione di Microplastica (MP)?
□ Sì
□ Abbastanza
□ Poco
□ No

Sai qual è l'origine delle MP che si trovano all'interno del ciclo idrico integrato?
□ Sì
□ Abbastanza
□ Poco
□ No

Sei informato/a sui rischi attribuiti alla presenza di MP nei corpi idrici, nelle acque trattate e nei fanghi?
□ Sì
□ Abbastanza
□ Poco
□ No

Sai quali sono i metodi di campionamento delle MP in acque e fanghi?
□ Sì
□ Abbastanza
□ Poco
□ No

Sai quali sono i metodi di analisi per la misura delle MP in acque e fanghi??
□ Sì
□ Abbastanza
□ Poco
□ No

Ritieni che i metodi di campionamento/analisi forniscano dati sufficientemente precisi e accurati relativamente alla dimensione, peso e tipo polimero?
□ Sì
□ No
□ Non so

Ritenete che il tema MP interessi maggiormente il ciclo di approvvigionamento (acquedotto e potabilizzazione) o il ciclo di depurazione (fognatura, depurazione e fanghi)?
□ Approvvigionamento
□ Depurazione
□ Entrambi
□ Non so

Ritieni che gli impianti di POTABILIZZAZIONE da voi gestiti siano in grado di rimuovere le MP con una efficienza superiore all'80%?
□ Sì
□ No
□ Non so
□ Non gestiamo impianti di potabilizzazione

Quanto ritieni efficaci le seguenti fasi? molto (>80%) / mediamente (40-80%) / poco (<40%) / non so:
□ Chiariflocculazione
□ Filtrazione
□ Disinfezione
□ Adsorbimento su carbone attivo granulare
□ Membrane NF/OI

Ritieni che gli impianti di DEPURAZIONE da voi gestiti siano in grado di rimuovere le MP con una efficienza superiore all'80%?
□ Sì
□ No
□ Non so
□ Non gestiamo impianti di depurazione

Quanto ritieni efficaci le seguenti fasi? molto (>80%) / mediamente (40-80%) / poco (<40%) / non so:
□ Pre-trattamenti
□ Sedimentazione primaria
□ Trattamenti secondari
□ Filtrazioni terziarie/microstacciatura
□ Disinfezione chimica o UV

È già stata affrontata, all'interno della tua realtà aziendale, la problematica delle MP?
□ Si
□ No
□ È in fase di approccio

[Se sì/in fase di approccio] In quale ambito (più di una risposta valida)?
□ Acquisizione di attrezzature di laboratorio specifiche
□ Partecipazione a tavoli di lavoro/Gruppi di studio
□ Partecipazione a proposte progettuali/progetti su bando
□ Campagne di misura già effettuate di propria iniziativa
□ Formazione interna sul tema (ad es. partecipazione a conferenze, studio pubblicazioni, ricerche di letteratura)
□ Formazione degli utenti attraverso i propri canali di comunicazione
□ Non ancora definito
□ Atro: .....

[Se no] Ritieni che il tema MP diventerà importante nel tuo lavoro:
□ Sì, entro 2 anni
□ Sì, entro 5 anni
□ Non credo sarà rilevante
□ Non so

COPYRIGHT
I testi sono pubblicati da Lombardy Energy Cleantech Cluster con la licenza CREATIVE COMMONS Attribuzione – Non commerciale (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/it/deed.it)

LOMBARDY ENERGY CLEANTECH CLUSTER

www.energycluster.it
info@energycluster.it
Via Pantano, 9 – 20122 Milano

ISBN 978-88-945557-0-7