

Screening non-target di composti organici per la valutazione del rischio nella filiera idropotabile



Laboratorio
Piani di Sicurezza dell'Acqua

Daniela Santianni

26 settembre 2024



La **Dir. EU 2020/2184**, recepita dal **D.Lgs.18/23** sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, **supera la logica ristretta della «lista» di parametri: parametri supplementari**, es. parametri che emergono dal monitoraggio ambientale ai sensi D.Lgs.152/06.

In particolare dalla **Valutazione del rischio nelle aree di alimentazione e nella filiera idropotabile** può emergere la necessità di cercare **parametri non oggetto di ordinario controllo**.

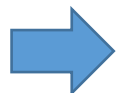
Rapporti Istisan 22/33 Linee guida nazionali per l'implementazione dei Piani di Sicurezza dell'Acqua (D.3.3)

➤ Ricerca di potenziali criticità analitiche:

Ricerca di sostanze non-target di potenziale interesse sanitario (emergenti)

La **spettrometria di massa ad alta risoluzione** è una tecnica promettente per la ricerca di **sostanze organiche non-target** che permette una più completa valutazione della qualità dell'acqua e dell'efficienza del trattamento di potabilizzazione.

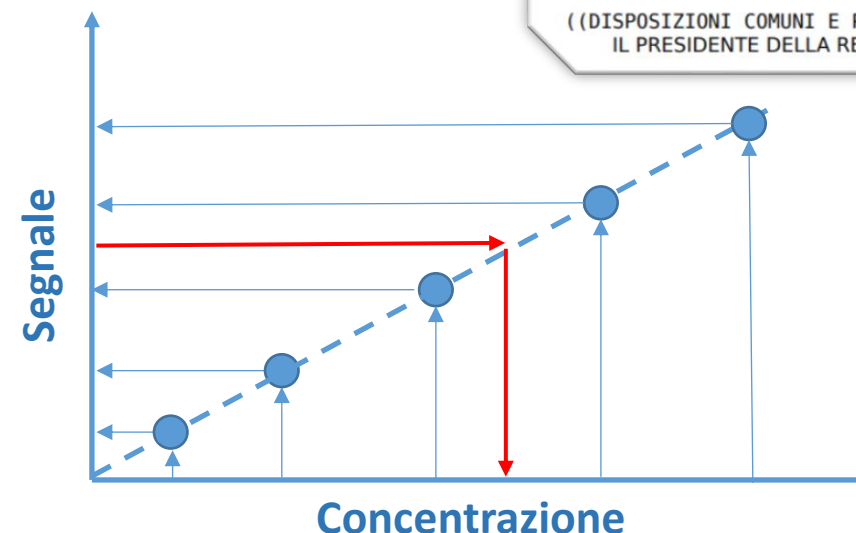
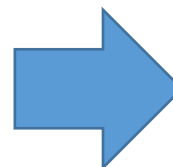
TARGET (BERSAGLIO)



GLI INQUINANTI DA ANALIZZARE SONO INDICATI IN LISTE DI CONTROLLO DI LEGGE O PROPOSTE DA ENTI E/O ORGANIZZAZIONI NAZIONALI ED INTERNAZIONALI (ES. D.LGS. 152/06, 18/2023, WATCHLIST EU)

SVILUPPO DI UNA PROCEDURA SPECIFICA

- ACQUISTO DI UNA SOLUZIONE STANDARD CERTIFICATA
- **TARATURA STRUMENTALE**
- **QUANTIFICAZIONE**



Metodi analitici per la determinazione degli inquinanti: NON TARGET

Spettrometria di massa ad alta risoluzione

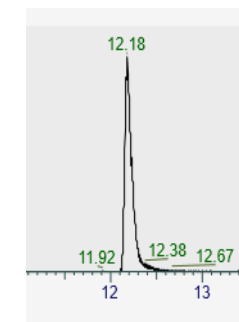
- Massa 4 decimali (es. m/z 255.5418)
- Identificazione univoca analiti:
 - m/z 255: 209 composti
 - m/z 255.5148: 4 composti

SUSPECT



Compound Name	Peak Label
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1: 197.084
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1F1: 197.084 -> 180.05743
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1F2: 197.084 -> 162.15133
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1F3: 197.084 -> 154.04179
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1F4: 197.084 -> 145.08862
1- (4-Chlorophenyl)piperazine	T1F5: 197.084 -> 119.07317
1-Aminocyclohexanecarboxylic acid	T1: 144.10191
1-Aminocyclohexanecarboxylic acid	T1F2: 144.10191 -> 109.06513
1-Aminocyclohexanecarboxylic acid	T1F3: 144.10191 -> 98.09689
1-Aminocyclohexanecarboxylic acid	T1F4: 144.10191 -> 81.0705
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1: 177.13863
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F2: 177.13863 -> 160.11206
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F3: 177.13863 -> 158.09643
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F4: 177.13863 -> 126.070
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F5: 177.13863 -> 120.08098
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F6: 177.13863 -> 105.07023
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F7: 177.13863 -> 98.0659
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F8: 177.13863 -> 91.05752
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F9: 177.13863 -> 84.04908
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F10: 177.13863 -> 77.04061
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F11: 177.13863 -> 70.03214
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F12: 177.13863 -> 63.02367
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F13: 177.13863 -> 56.01520
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F14: 177.13863 -> 49.00673
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F15: 177.13863 -> 42.00826
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F16: 177.13863 -> 35.00979
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F17: 177.13863 -> 28.01132
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F18: 177.13863 -> 21.01285
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F19: 177.13863 -> 14.01438
1-Methyl-3-Phenylpiperazine	T1F20: 177.13863 -> 7.01591

PFOA



Banca dati con masse esatte analiti

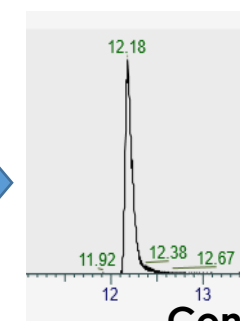
UNKNOWN



Compound	Compound per File	Merged Features	Features	m/zCloud Results	ChemSpider Results	Mass List Search Results	Input Files	Specialized Traces
1	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
2	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
3	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
4	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
5	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
6	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
7	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
8	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
9	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
10	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
11	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
12	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
13	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
14	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
15	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
16	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
17	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
18	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
19	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
20	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980
21	SP	6-Amino-5-nitroisoxymidine-2,4-diol	C17 H24 N4 O10	341.16040	1.980	277330440	171	1.980

Analisi delle masse che danno un picco cromatografico

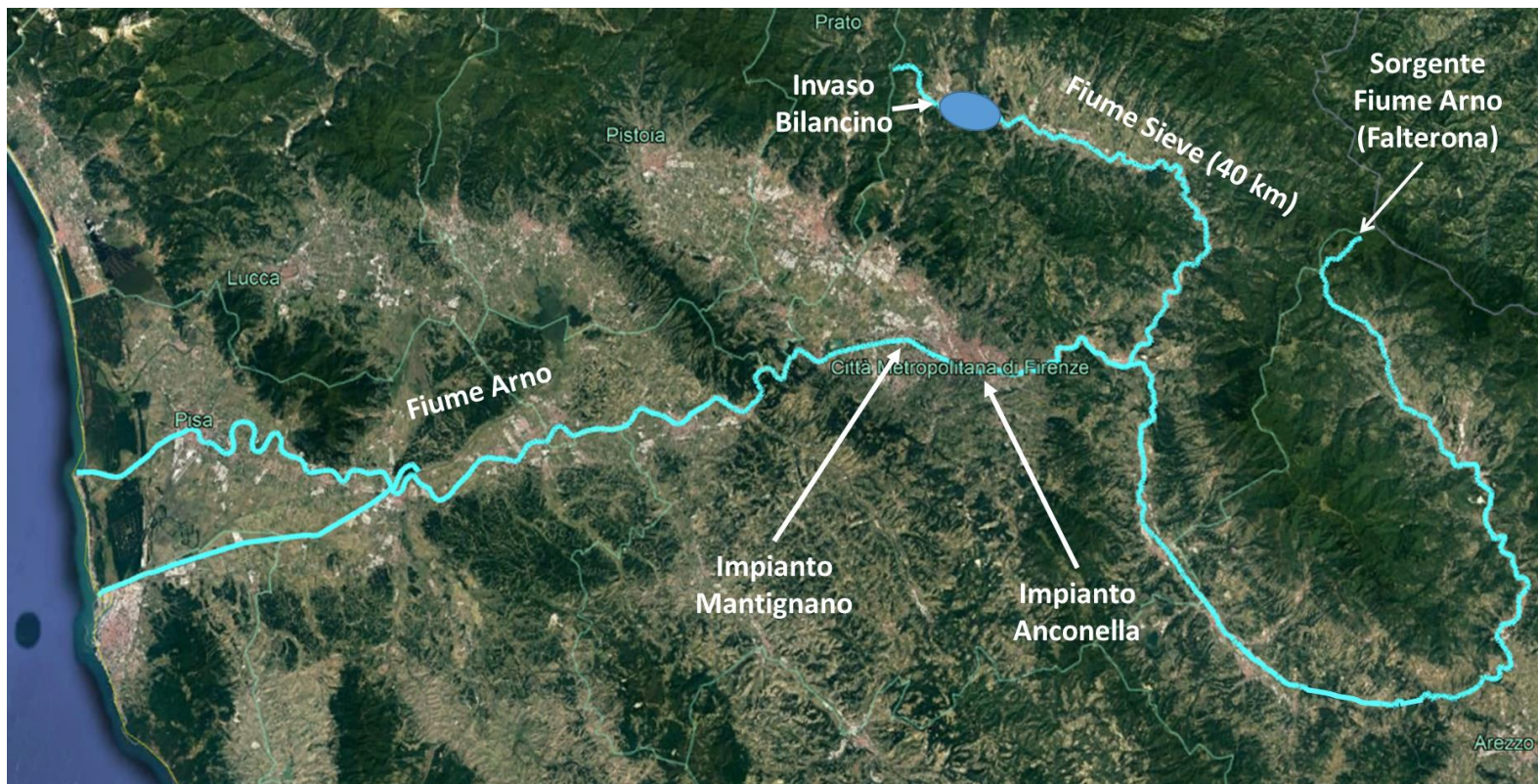
PFOA



Confronto spettri con database

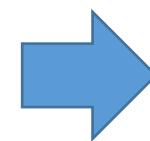
Piano di Sicurezza dell'Acqua di Firenze

Piano di Sicurezza dell'acqua di Firenze: rischio di inquinamento chimico/batteriologicalo dell'acqua del fiume Arno e dell'uscita impianto per parametri non oggetto di ordinario monitoraggio – es.composti emergenti, microplastiche.



Firenze è alimentata dagli impianti di Anconella e Mantignano che impiegano per la maggior parte acqua del fiume Arno.

Il bacino imbrifero si estende su una superficie di 8228 Km² di cui circa 4500 Km² a monte della sezione impianto Anconella. Popolazione complessiva a monte dell'impianto: circa 560.000.



Piano di miglioramento:
Screening non target di
composti organici

Valutazione delle fonti di pressione: raccolta delle informazioni sulle principali attività industriali e civili a monte della risorsa idropotabile

Redazione di una **lista di screening**

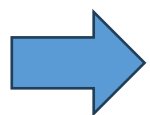
Monitoraggio *non-target* basato sulla spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRMS) accoppiata a cromatografia liquida.
3 campagne stagionali: ingresso, uscita impianto e GAC

Raccolta informazioni da:

- ARPAT: aziende AIA in Toscana
- Publiacqua: aziende autorizzate allo scarico in fognatura

Individuazione attività prioritarie per:

- Volume
- Tipo attività
- Sostanze pericolose



- ☐ **Chimica – farmaceutica**
- ☐ **Ospedali – Case di cura**

SUSPECT



Lista di **500** analiti di interesse (PFAs, Pesticidi, Farmaci ecc.)

- Watchlist inquinanti emergenti EU
- Inquinanti prioritari ECHA* SVCH*
- Lista prodotti industrie chimiche rilevanti in AIA

UNKNOWN



Analisi Unknown

**Università di
Padova**

*ECHA: European Chemical Agency, SVCH: Substances of Very High Concern

Analisi dati e risultati

- >1 ANNO (3 CAMPAGNE) 2021-2022
- CIRCA 4000 PICCHI CROMATOGRAFICI →
- CONCENTRAZIONE: ORDINE GRANDEZZA
- SOSTANZE IDENTIFICATE: SUSPECT E UNKNOWN
- ORIGINE: CIVILE, INDUSTRIALE

Elaborazione dati unknown

- Determinazione dei picchi prioritari
- Determinazione dei picchi di frammentazione degli ioni primari
- Confronto con bianchi, quality control, analisi tolleranze e scostamenti delle masse identificate
- Analisi picchi ridondanti
- Confronto e conferma delle molecole con banche dati.

SUSPECT UNKNOWN

PRESENZA DI CIRCA 20 SOSTANZE:

- FARMACI (ANTIBIOTICI, ANTIPERTENSIVI, ANTIEPILETTICI, ANTINFIAMMATORI)
- 1 PESTICIDA (NON IN CONTROLLO ROUTINARIO)

- Marcatori efficacia abbattimento impianti
- 3 Sostanze: controllo prioritario per PSA



TARGET



PROCEDURA SPECIFICA

- ACQUISTO DI UNA SOLUZIONE STANDARD CERTIFICATA
- TARATURA STRUMENTALE
- QUANTIFICAZIONE

Livelli di concentrazione non significativi nell'acqua distribuita: << 100ng/L

Conclusioni

- ↑ Team e collaborazione con enti
- ↑ Lo screening non target può essere uno strumento potente nell'ambito della valutazione del rischio nella filiera idropotabile per monitorare la presenza di nuovi inquinanti
- ↑ Rilevante la conoscenza preliminare delle fonti di pressione sul sistema idrico per la ricerca «suspect»

- ↓ Lo screening non target è un'attività complessa che attualmente richiede tempi e formazione poco compatibili con le attività del gestore del SII
- ↓ Costo della strumentazione e del software
- ↓ Metodo semiquantitativo/qualitativo: in caso di positività può essere necessaria analisi target
- ↓ Mancanza di riferimenti normativi, dati tossicologici o standard per le sostanze rilevate

In corso:

- Metodo interno di suspect screening
- Ricerca unknown: collaborazione con enti di ricerca (Università di Firenze)



Grazie dell'attenzione!