

LABORATORIO 4.0

Microinquinanti organici emergenti: aspetti analitici
ACEA ELABORI

Festival dell'acqua
Venezia 10 ottobre

Valentina Gioia
Giancarlo Cecchini
Alessandro Frugis



acea

Il laboratorio

STRUTTURA E TECNOLOGIA



1.000.000
Analisi

500 APPARECCHIATURE
(Tecnologia all'avanguardia)

QUALITA' E CONOSCENZA



1.000

ANALITI ACCREDITATI –
(UNI EN ISO 17025 – DAL 1997)



50

LA SQUADRA

FOCUS PRINCIPALI



500.000
ACQUE
POTABILI



180.000
ACQUE
REFLUE

45.000

PROGETTI DI RICERCA



200.000
RIFIUTI



40.000
MONITORAGGI
AMBIENTALI

Il laboratorio: indagini altamente specialistiche

• VIRUS



Analisi di enterovirus con metodi cellulari e riconoscimento di sequenze genomiche di virus e batteri con tecniche **PCR**.

• LABORATORIO MOBILE



Attrezzato per monitoraggi delle immissioni (polveri, inquinanti convenzionali, metalli, diossine, IPA...), utilizzato in impianti industriali e in situazioni straordinarie e di emergenza

• RADIOATTIVITA'



Analisi di radioattività per la misura dell'attività alfa e beta, del radon e del trizio nelle acque destinate al consumo umano

• LEGIONELLA



Ricerca delle varie specie di legionella sia in fase areiforme che liquida, e valutare eventuali esposizioni dei lavoratori negli ambienti di lavoro

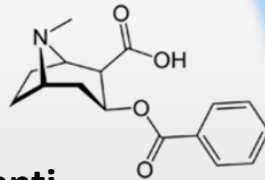
• DIOSSINE/POP'S



N.2 HRGC-TQ-MS con tecnologia a TRIPLO QUADRUPOLO ad elevate prestazioni dedicati per la ricerca su matrici liquide e solide

MOE - UNKNOWN

Ricerca microinquinanti organici emergenti MOE (residui di farmaci, droghe d'abuso ed interferenti endocrini); Screening con tecnica UPLC / HRMS-MS (Q-TOF),



b) Benzoilecgonina

In particolare: MOE

MOE

- Composti di origine naturale o antropica
- Possono risultare dannosi per la salute dell'uomo e dell'ambiente
- **Non regolati da normativa**
- In fase di studio da parte della comunità scientifica

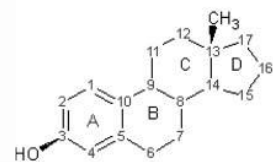
Complessità

appartenendo a tante famiglie e classi chimiche presentano diverse:

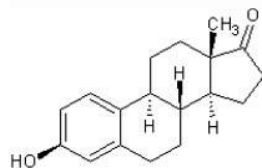
- caratteristiche chimiche
- tossicità e meccanismi di azione
- **tecniche analitiche di rilevazione quali-quantitativa**
- meccanismi di rimozione

MOE : quali cerchiamo e perché?

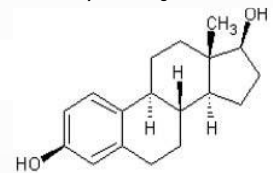
STERIODI



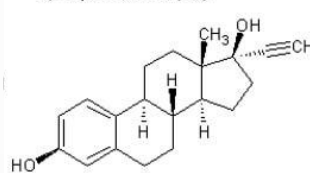
a) Formula generale



b) Estrone (E1)

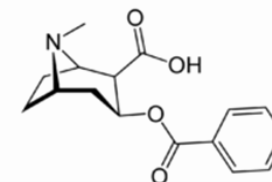


c) 17β-Estradiolo (E2)

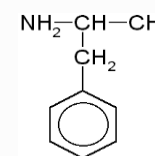


d) 17α-Etinilestradiolo (EE2)

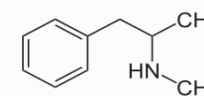
ALCALOIDI



b) Benzoilecgonina



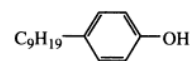
a) Amfetamina



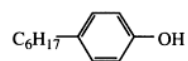
b) Metamfetamina

AMFETAMINE

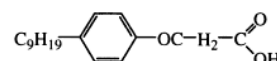
ALCHIL FENOLI



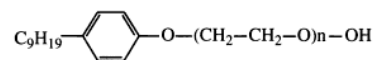
Nonilfenolo (NP)



Octilfenolo (OP)

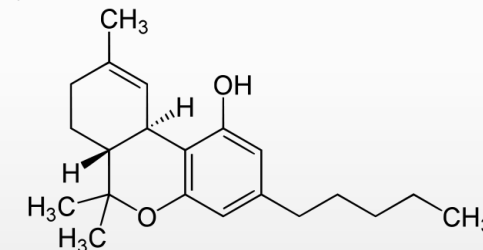


Nonilfenolo Etossilato Carbossilato (NPEC)



Nonilfenolo Etossilato (NPnEO)

CANNABINOIDI



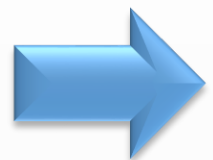
Composti contenuti in formulazioni ad uso domestico o composti naturali/sintetici -
utilizzati/prodotti dall'uomo con escrezione biologica

I nostri traguardi

Gennaio 2019 → accreditato un metodo di analisi UPLC-MSMS (EPA Method 538)



LAB N° 0910



Ampio screening TARGET (85 pesticidi, 13 composti di interesse tra farmaci e droghe)



Pesticidi:

**Fosforati,
Feniluree,
Fenossiacidi,
Carbammati..**

Farmaci :

**carbamazepina,
chetoprofene,
ibuprofene,
sulfadiazina**

Droghe d'abuso:

**Amfetamina,
Metamfetamina,
Cocaina..**

LE NOSTRE SFIDE DI IERI: analisi multi-parametro

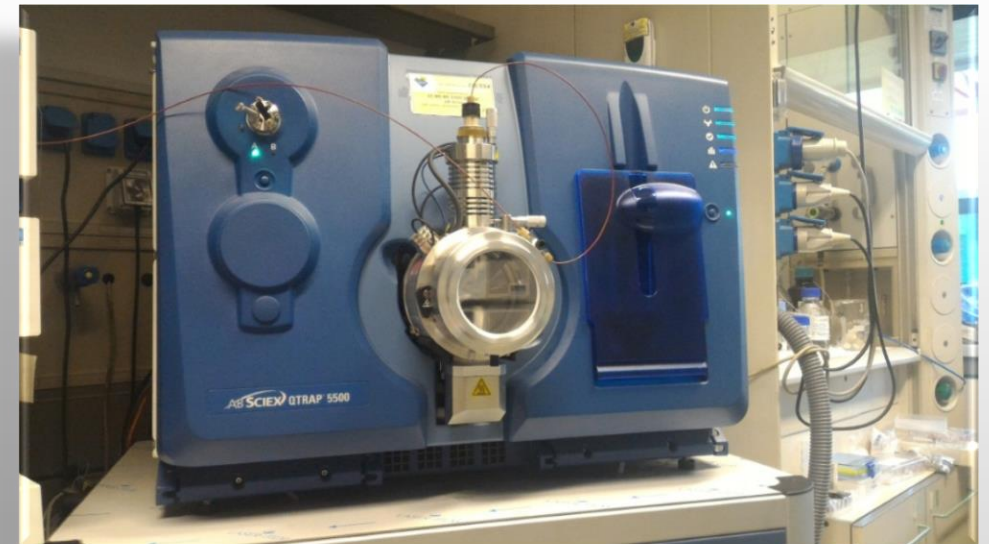
EPA 538 : metodo accreditato –Vantaggi e performance

- Ampio screening TARGET (85 pesticidi, 13 composti di interesse tra farmaci e droghe)
- Rapidità analisi UPLC-MSMS
- Rapidità nel processo di preparazione campioni (*direct injection*)
- LOQ 10-20 ng/L per tutte le classi

Iniezione diretta campione

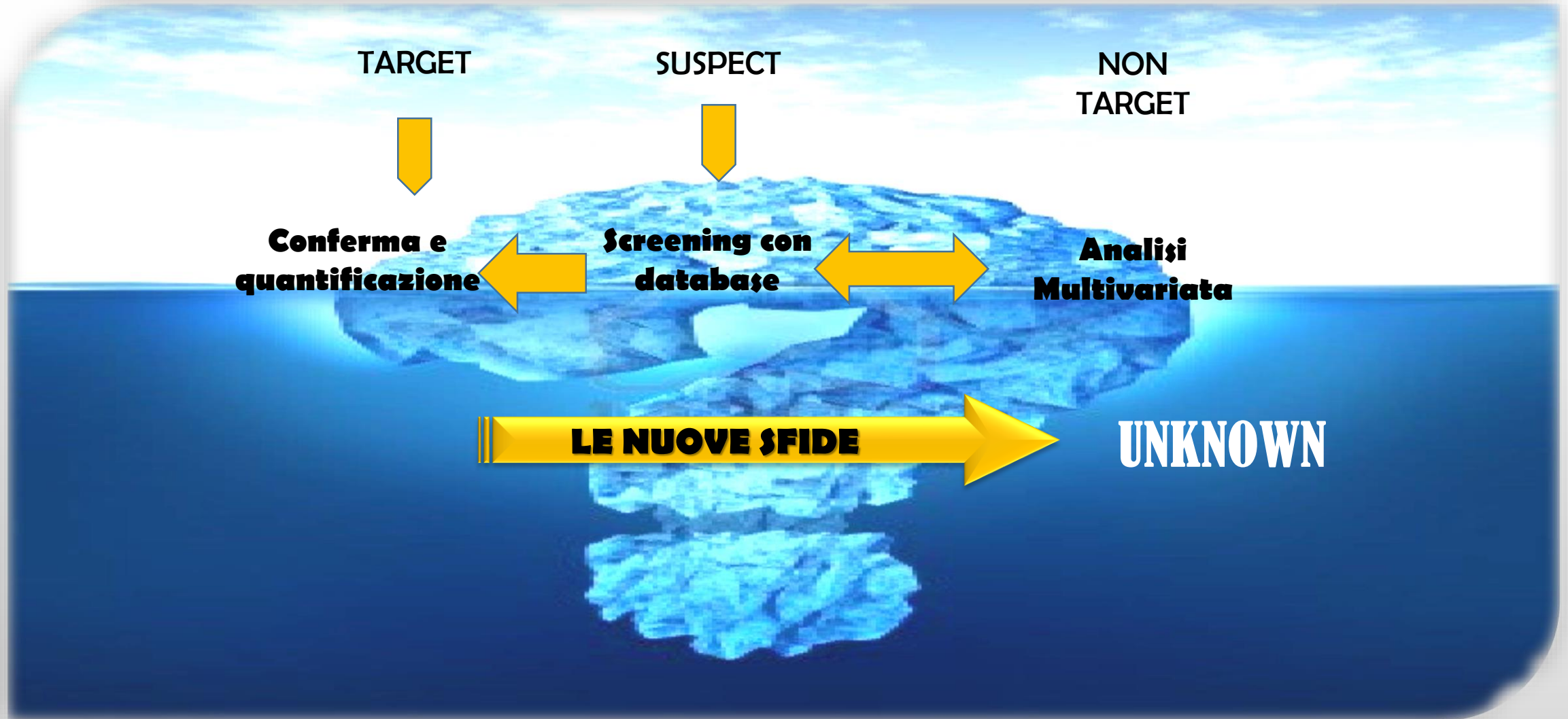


MRM (*Multiple reaction monitoring*)



Q-Trap 5500

LE SFIDE DI OGGI e DI DOMANI: SUSPECT and NON TARGET



Investire: strumentazione analitica



SCIEX X500R QTOF system

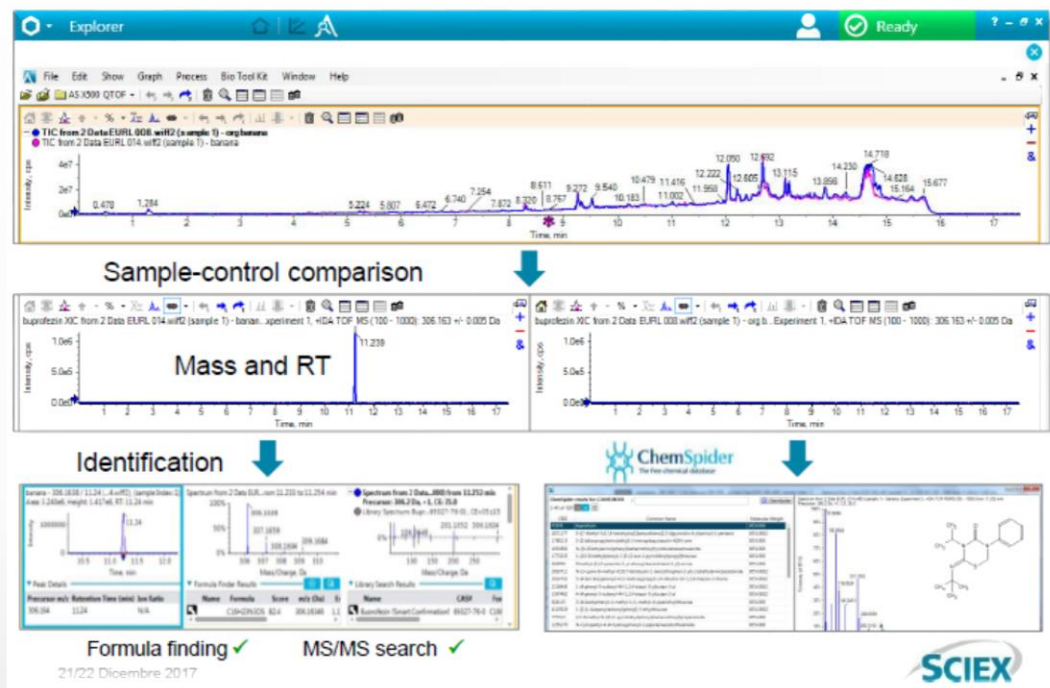
- Libreria off-line ALLinONE
2000 composti → analisi **SUSPECT**
- Tecnologia SWATH / IDA → analisi retrospettiva →
ricerca di composti **UNKNOWN**

Accoppiamento UPLC / HRMS-MS

Analizzatore Quadrupole-time of flight

- **Risoluzione:** per rimuovere interferenti da matrici complesse
- **Accuratezza di massa:** 5ppm
- **Sensibilità:** per analisi di composti residuali ai minimi livelli
- **Linearità:** per quantificare oltre 4 ordini di grandezza
- **Identificazione affidabile** basata su spettri MS-MS (IDA and SWATH™ MS/MSALL)

Q-TOF: la tecnologia SWATH



Applicabilità:

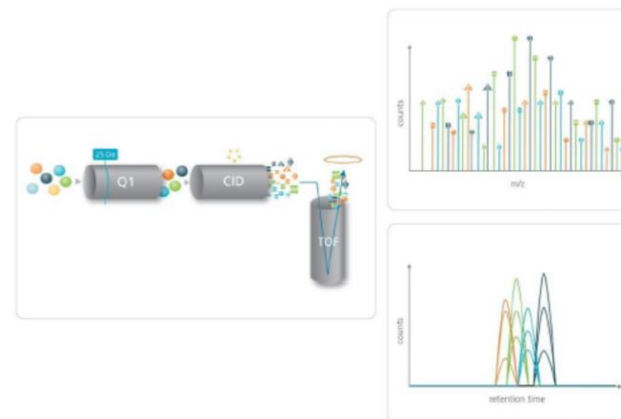
Screening investigativo su acque destinate al consumo umano

Un esperimento «Universale» applicabile a diverse classi di composti
→ ANALISI RETROSPETTIVA

- ✓ Spettro Full-scan di un ampio range di massa con accuratezza sullo ione molecolare alla 4^a cifra decimale
- ✓ Spettro di MS/MS di sostanze target e no-target con pari accuratezza

MS/MS^{ALL} using SWATHTM Acquisition

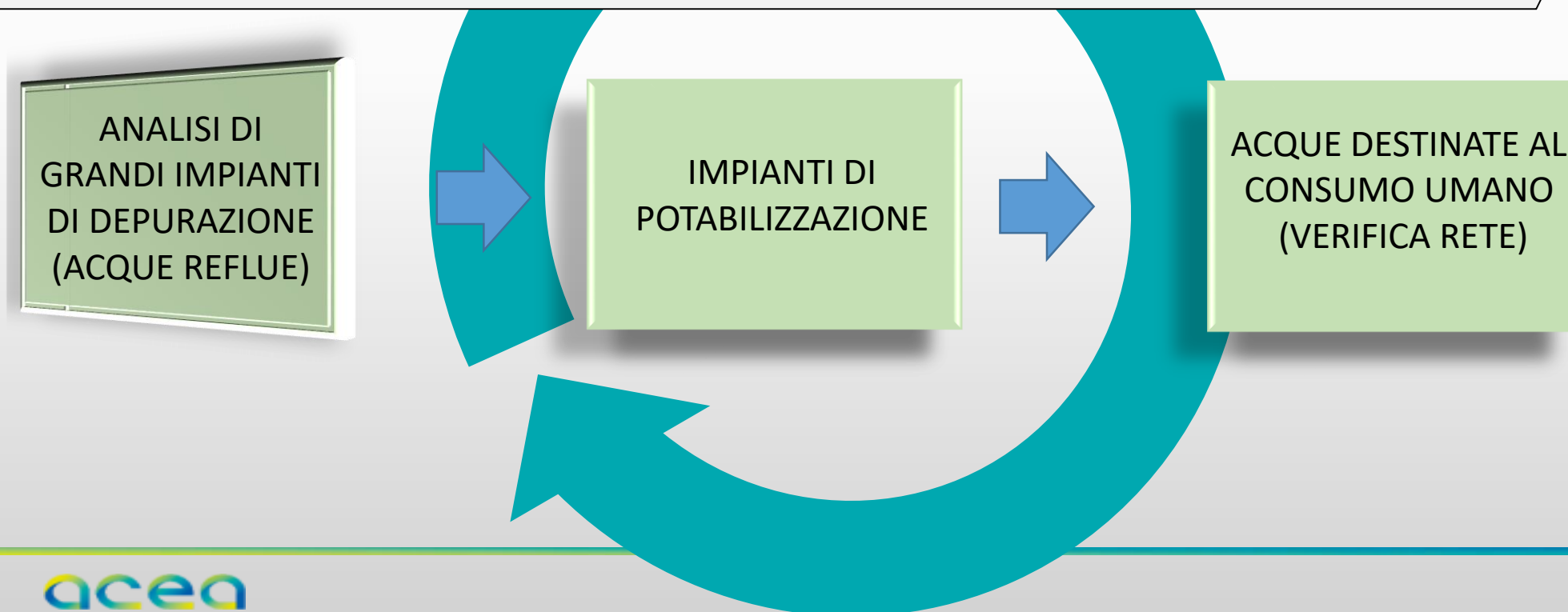
A Mode of Data Independent Acquisition Providing MS/MS^{ALL}



SWATHTM: Wide Q1 Isolation Window is Stepped Across the Mass Range

LE NOSTRE SFIDE: UN PERCORSO ALLA RICERCA DELLE CAUSE

1. **COSA ENTRA NEGLI IMPIANTI?** (Analisi qualitativa)
2. **QUANTO?** (Analisi quantitativa per le sostanze TARGET /Analisi semi-quantitativa per le sostanze SUSPECT)
3. **QUALE EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO?**



MOE: ricerca di interferenti negli impianti di depurazione

MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI IMPIANTI DI DEPURAZIONE anno 2017-2018

- Indagati 87 impianti di piccole, medie e grandi dimensioni
- Prelevati e analizzati 198 campioni ingresso e uscita impianto
- Eseguite 1805 determinazioni
(valori osservati nel range da decine di ng/L a centinaia di µg/L)

La lista è dinamica ed è stata aggiornata periodicamente in base a nuove indagini di screening condotte con strumentazione avanzata (UPLC-HRMA-HRMS)

- estrone (SPE)
- 17a ethynylestradiol (SPE)
- 17b estradiol (SPE)
- amphetamine
- methamphetamine
- benzoylecgonine
- cocaine
- 11 nor 9 carboxy Δ-9-THC
- caffeine
- carbamazepine
- progesterone
- ketoprofene
- lincomycin hydrochloride
- sulfamoxazole
- sulfadiazine
- sulfadimethoxine
- trimethoprim
- paracetamolo
- warfarin

MOE: ricerca di interferenti

MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI TECNICHE SCREENING

Per la selezione delle sostanze da ricercare nelle acque SUPERFICIALI è stato individuato un criterio di :

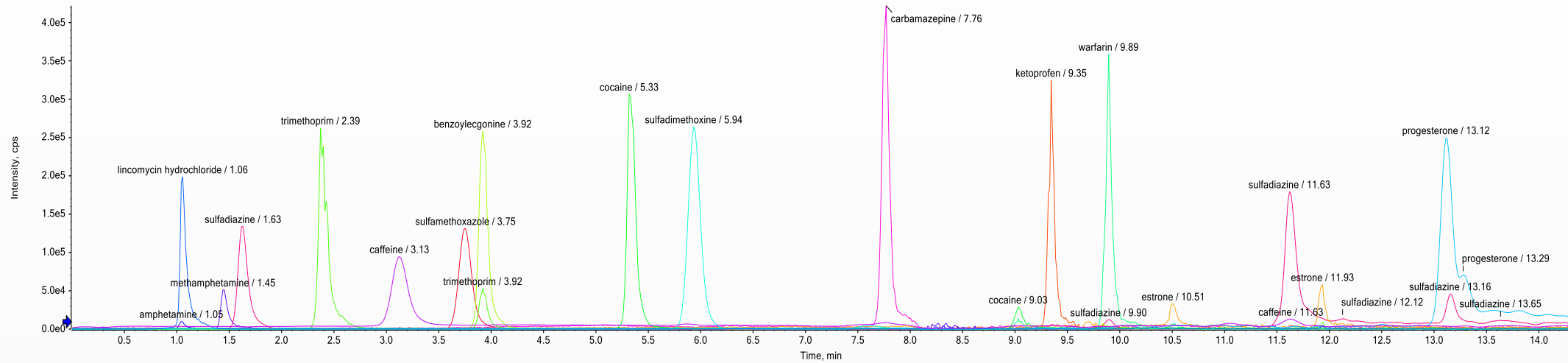
- Interesse comunitario (Watch list Decisione (EU) 2015/495)
- Presenza (le sostanze erano state già individuate in precedenti analisi di screening)
- Diffusione (analisi dei consumi)
- Valutazione effluenti impianti depurazione

La lista è dinamica e sarà aggiornata periodicamente in base a nuove indagini di screening condotte con strumentazione avanzata (UPLC-HRMA-HRMS)

- 11 nor 9 carboxy- Δ -9 THC
- 17a ethynylestradiol (SPE)
- 17b estradiol (SPE)
- amphetamine
- benzoylecgonine
- carbamazepine
- cocaine
- Estrone (SPE)
- methamphetamine
- progesterone
- ketoprofene
- lincomycin hydrochloride
- sulfamhoxazole
- trimethoprim

MOE: alcuni esempi di applicazione del metodo

caffeine XIC from MOE STD Curva Prove_25_09_2019.wiff2 (sample 8) - STd MOE 2 ppb A e B invertiti -Kinetex biphenyl 0.5 mL/min, Experiment 1, +SWATH TOF MS (120 - 650): 195.088 +/- 0.025 Da, Gaussian smoothed (4.0 points)



Suspect screening: AllinOne Libreria off-line

Suspect screening: ChemSpider, mzCloud, Norman SusDat

No target: informazioni aggiuntive

Le nostre sfide di domani

ANALISI UNKNOWN

di sostanze organiche nelle acque
perchè?

- art 4 D.Lgs 31/2001 (obblighi generali)

*p.to a): «non devono contenere microorganismi e parassiti, **né altre sostanze**, in quantità o concentrazione tali da rappresentare un potenziale pericolo per la salute umana..»*

- *Decreto Ministero della salute 14 giugno 2017*

P.to C comma2: «La Valutazione del rischio di cui al punto 1 dovrà essere eseguita dal gestore del servizio idrico anche al fine di definire i controlli interni di cui all'art.7 |..| secondo il modello del Water Safety plan»

Identificando tutti i pericoli e gli eventi rischiosi che possono avere conseguenze sulla sicurezza dell' acqua nelle varie fasi del suo percorso.



Lo scienziato non è l'uomo che fornisce le vere
risposte; è quello che pone le vere domande.

Claude Lévi-Strauss, Il crudo e il cotto, 1964

GRAZIE PER L'ATTENZIONE