



Venezia2021

Programma di ricerca scientifica per una laguna “regolata”

Linea 2.3

*Contaminanti emergenti in laguna,
esposizione ed effetti*

D2.3.2

Watch List lagunare

**Cecchetto M., Giubilato E., Barbaro,
E., Picone M., Gambaro A., Calgaro
L., Semenzin E., Bettiol C., Pozzobon
A., Marcomini A., Corami F.,
Vecchiato M., Pizzini S., Zangrando
R., Rosso B., Volpi Ghirardini A.,
Distefano G., Marchetto D. (UNIVE)**

30/06/2022

Indice

Sommario	3
1. Definizione di una “Watch List” (WL) di contaminanti emergenti per la laguna di Venezia	4
1.1 Dati utilizzati per la definizione della Watch List per le acque lagunari: MEC, PEC e PNEC	4
1.2 Razionale per la definizione della WL lagunare (comparto acqua)	5
1.3 Risultati e discussione	7
1.3.1 <i>Composti estrogenici</i>	13
1.3.2 <i>Diclofenac</i>	13
1.3.3 <i>Antibiotics</i>	13
1.3.4 <i>Neonicotinoids insecticides</i>	14
1.3.5 <i>Plant Protection Products</i>	14
1.3.6 <i>Industrial Chemicals</i>	15
1.3.7 <i>PFAS</i>	16
1.3.8 <i>Fragrances</i>	16
1.3.9 <i>Rischio ecologico associato all’esposizione combinata a più contaminanti emergenti</i>	17
1.4 Microplastiche	19
1.5 Derivazione dei valori di PNEC per il sedimento	20
1.6 Calcolo degli Hazard Quotients per il sedimento	22
1.7 Risultati e discussione	22
2. Conclusioni	25
Bibliografia	27

Sommario

Il presente documento rappresenta una delle principali conclusioni del lavoro svolto nella Linea 2.3 in quanto prende in considerazione i principali risultati di alcuni dei deliverables di questa Linea per fornire una lista di sostanze da inserire in una lista di controllo chiamata "Watch List" da monitorare ed approfondire per l'ambiente lagunare.

In particolare, la definizione della Watch List lagunare è stata condotta utilizzando un robusto approccio scientifico che si basa sull'integrazione dei risultati ottenuti dal monitoraggio chimico dell'ambiente lagunare (WP 2.3.2 "Caratterizzazione dell'esposizione" e in particolare Task 2.3.2.3 "Analisi di inquinanti emergenti in acqua e sedimento ed elaborazione dati"), di quelli ottenuti dalla caratterizzazione degli effetti dei contaminanti emergenti (WP 2.3.3 "Caratterizzazione degli effetti dei contaminanti emergenti") ed infine considerando la caratterizzazione del rischio (WP 2.3.4 "Analisi di rischio" e in particolare Task 2.3.4.3 "Caratterizzazione del rischio").

L'approccio prevede la creazione di un diagramma a flusso, in cui vengono descritti tutti i criteri considerati per la definizione della Watch List Lagunare. La struttura è stata sviluppata in modo tale da coprire tutte le possibili casistiche in termini di disponibilità dei dati e di loro valori. Inoltre, questo approccio è applicabile anche a future implementazioni con classi diverse di sostanze e a fronte di ulteriori studi ecotossicologici.

I principali criteri considerati nell'approccio individuato comprendono: i) le concentrazioni ambientali misurate nelle quattro campagne di campionamento completate nella Task 2.3.2.3.; ii) le concentrazioni modellate attraverso un modello di trasporto multicompartimentale a partire dai dati di vendita, calibrato utilizzando i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi dei campioni di acqua prelevati nelle campagne di campionamento; iii) i valori soglia di non effetto derivati nella Task 2.3.4.3 a valle di un'attenta analisi dei dati ecotossicologici disponibili in letteratura e in database internazionali, a cui si sono aggiunti i risultati dei test ecotossicologici condotti su bivalvi e copepodi nell'ambito del WP2.3.3.

A fronte dell'applicazione del diagramma di flusso, vengono inserite nella Watch List lagunare quattro prodotti fitosanitari (imidacloprid, clothianidin, thiacloprid, acetamiprid), un farmaco (diclofenac), un antibiotico (ciprofloxacina), un prodotto industriale (EHMC), un PFAS (PFOS), e tutte le fragranze considerate (Amyl salicylate, Oranger Crystals, Hexyl Salicylate, Peonile, Ambrofix, Benzyl Salicylate).

Per tre contaminanti (EE2, Amoxicillina e Triallate) le concentrazioni rilevate non sono mai state superiori al MQL, il quale però supera il valore di PNEC rendendo così incerto il rischio calcolato. Per essi non è prevista l'inclusione nella Watch List, tuttavia si ritiene utile un ulteriore approfondimento sulla derivazione del loro valore di PNEC e sui metodi analitici utilizzati. Un ulteriore approfondimento viene suggerito per le microplastiche poiché, seppur la totale mancanza di dati impedisce l'applicazione del diagramma di flusso, questa sottolinea un'importante lacuna a fronte delle concentrazioni trovate in laguna.

1. Definizione di una “Watch List” (WL) di contaminanti emergenti per la laguna di Venezia

La Linea 2.3 aveva come oggetto principale lo studio degli inquinanti emergenti in diverse matrici ambientali lagunari quali acque e sedimenti. Tra le sostanze identificate come prioritarie per questo studio vi sono erbicidi e pesticidi (ad es. glifosato, piretroidi e neonicotinoidi), farmaci e cosmetici, composti perfluoroalchilici (PFAS), bisfenolo A e microplastiche. Alcune classi di questi inquinanti possono potenzialmente contribuire allo stato di qualità delle acque e dei sedimenti lagunari, più di quanto non contribuiscano gli inquinanti definiti prioritari. La pericolosità di queste sostanze è legata principalmente alla capacità di generare, individualmente e in miscela, effetti a lungo termine.

Nel corso delle ricerche condotte nella Linea 2.3 è stata approfondita la conoscenza sullo stato di contaminazione delle acque e sedimenti della laguna di Venezia. Attraverso l'integrazione dei risultati sperimentali e modellistici ottenuti, è stata condotta un'analisi di rischio ecologico di screening, sia per i singoli contaminanti di interesse che per loro miscele utilizzando le metodologie suggerite da linee guida internazionali. I risultati della caratterizzazione del rischio hanno permesso di prioritizzare le sostanze rilevate e di formulare una proposta di Watch List per la laguna di Venezia, strumento indispensabile per lo sviluppo di futuri piani di monitoraggio.

1.1 Dati utilizzati per la definizione della Watch List per le acque lagunari: MEC, PEC e PNEC

L'integrazione dei risultati raggiunti all'interno della Linea 2.3 ha permesso di stilare una classificazione dei contaminanti emergenti identificati e quantificati nei WP2.3.1 e WP2.3.2 in base ad un'analisi di rischio ecologico di screening.

L'analisi del rischio è stata basata sui seguenti risultati:

- Measured Environmental Concentrations (MECs): le concentrazioni ambientali misurate nelle quattro campagne di campionamento completate nella Task 2.3.2.3. Nei casi in cui il campione considerato abbia una concentrazione inferiore al limite di quantificazione del metodo (MQL), è stata assegnata una concentrazione pari alla metà del limite stesso, $MEC = MQL/2$ (Masiá et al. 2013).
- Predicted Environmental Concentrations (PECs): concentrazioni modellate attraverso un modello di trasporto multicompartimentale a partire dai dati di vendita, calibrato utilizzando i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi dei campioni di acqua prelevati nelle campagne di campionamento. Lo studio modellistico ha riguardato le sostanze (farmaci e fitofarmaci) per le quali è stato possibile ottenere i dati di vendita per la Regione Veneto e calcolare i carichi annui immessi in laguna. Il modello multicompartimentale basato su un bilancio di massa fornisce una distribuzione dei valori di concentrazione attesi in laguna, i cui parametri statistici, nello specifico valore medio e 95° percentile, saranno utilizzati nel calcolo del rischio.
- Predicted No Effect Concentrations (PNECs): valori derivati nella Task 2.3.4.3 a valle di un'attenta analisi dei dati ecotossicologici disponibili in letteratura e in database internazionali, a cui si sono aggiunti i risultati dei test ecotossicologici condotti su bivalvi e copepodi nell'ambito del WP2.3.3. La derivazione di concentrazioni di non effetto è stata effettuata seguendo le linee guida per l'implementazione del regolamento REACH No 1907/2006 (ECHA, 2008) attraverso l'applicazione di appropriati “Assessment Factors” (Fattori di valutazione) al dato ecotossicologico più stringente oppure seguendo un approccio probabilistico tramite la costruzione di Curve di Sensibilità delle Specie (Species Sensitivity Distribution, SSD) nel caso in cui fosse disponibile un numero adeguato di dati per più gruppi trofici.

Per l'analisi di rischio di screening in cui sono presenti dati di esposizione (misurata o modellata) e dati di effetto (risultati dei test ecotossicologici identificati con un endpoint - EC_x, LC_x, NOEC/L, LOEC/L), il rischio può essere calcolato come il rapporto (Hazard Quotient, HQ) tra la concentrazione di esposizione (C_e) e la concentrazione corrispondente alla soglia di non effetto (C_s):

$$HQ = \frac{C_e}{C_s}$$

Ad un HQ maggiore di 1 si associa una situazione di rischio significativo (Suter, 2007). In questo lavoro, C_e identifica la concentrazione misurata (MEC) o, se disponibile, la concentrazione simulata (PEC), mentre C_s indica la concentrazione di non effetto (PNEC). A seconda dei dati disponibili, i valori di PNEC sono stati confrontati con le concentrazioni medie e massime misurate, rispettivamente \overline{MEC} e MEC_{max} , e con i valori di concentrazione previsti in ambiente, medie e corrispondenti al 95° percentile (PEC e PEC_{95}). L'utilizzo dei valori di MEC_{max} e PEC_{95} corrisponde ad una scelta cautelativa così da poter escludere la presenza di una situazione di rischio significativo anche nei casi di concentrazioni meno probabili, ma più pericolose.

Al rischio di screening così definito sono stati affiancati i risultati ottenuti dall'analisi di rischio effettuata per i contaminanti emergenti per i quali fossero disponibili i valori di PEC (Deliverable 2.3.4.3). Da un iniziale confronto tra i valori di PEC e PNEC tramite Hazard Quotient, per le situazioni più incerte il rischio è stato valutato in modo probabilistico, permettendo di definire con maggior accuratezza la probabilità di essere in presenza di un potenziale rischio per l'ecosistema e di identificare gli inquinanti emergenti per cui ulteriori approfondimenti si rivelano necessari in futuro. Dallo studio probabilistico è emerso che l'utilizzo del semplice HQ è un metodo sufficientemente robusto per un'analisi di rischio di screening in quanto la scelta di derivare il quoziente tramite esposizioni più elevate (ad esempio PEC_{95}) non porta ad escludere casi in cui c'è anche una minima probabilità di un rischio significativo.

1.2 Razionale per la definizione della WL lagunare (comparto acqua)

Lo sviluppo di una metodologia per la definizione di una WL di contaminanti emergenti per la laguna di Venezia è stato ispirato dall'approccio proposto dal Joint Research Centre (JRC) in supporto alla Commissione Europea per l'identificazione delle sostanze da includere nelle Watch List mirata a raccogliere informazioni e dati a livello europeo su sostanze sospettate di porre un rischio significativo per gli ecosistemi acquatici ma per le quali non esistano dati di monitoraggio sufficienti o di sufficiente qualità per decidere in merito alla loro inclusione tra le Sostanze Prioritarie (ai sensi della Direttiva Quadro Acque e direttive connesse; Carvalho et al., 2015; Loos et al., 2018).

Sulla base delle metodologie adottate nella Linea 2.3 per generare i valori di MEC, PEC, e PNEC, il gruppo di lavoro ha discusso e concordato una serie di criteri per la valutazione della "priorità" delle singole sostanze target ad essere incluse nella WL lagunare. Si ritiene importante precisare che l'obiettivo della WL lagunare è quello di identificare contaminanti emergenti per i quali:

- siano emerse evidenze di un possibile rischio significativo per il comparto acquatico, per quanto basate su un'indagine preliminare di screening;
- siano state identificate importanti lacune conoscitive sia relative alla possibile/effettiva presenza delle singole sostanze nelle acque lagunari sia relative all'entità dei loro effetti ecotossicologici su organismi acquatici lagunari, che fanno ritenere necessari ulteriori approfondimenti al fine di poter valutare in modo coerente e robusto la sussistenza di condizioni di rischio ecologico significativo per l'ecosistema acquatico lagunare.

La definizione dei criteri di inclusione nella WL lagunare ha portato allo sviluppo di un flow chart per supportare la valutazione integrata delle informazioni generate/raccolte/elaborate durante le attività della Linea 2.3. La struttura è stata sviluppata in modo tale da coprire tutte le possibili casistiche in termini di disponibilità dei dati e di loro valori. Tale flow chart è riportato in Figura 1.

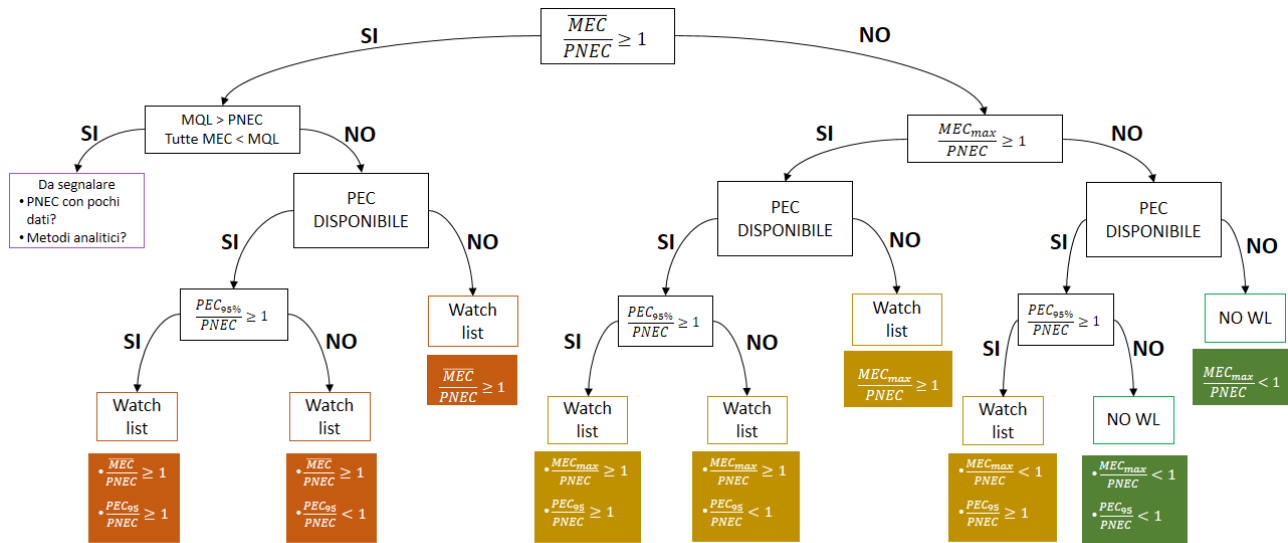


Figura 1. Flow chart per decidere l'inclusione dei singoli contaminanti emergenti nella Watch List per la laguna di Venezia.

Considerata la diversa disponibilità di dati di esposizione per le sostanze considerate, dal momento che solo per alcune categorie (Plant Protection Products e composti farmaceutici/ormoni) è risultato possibile ottenere oltre alle MEC anche una stima modellistica dell'esposizione (come riportato su D2.3.4.1 circa la derivazione PEC), si è deciso di considerare entrambi i valori se disponibili, dando priorità alle concentrazioni misurate (quindi attribuendo un peso maggiore all'evidenza sperimentale).

Il primo passaggio del flow chart prevede quindi un confronto tra la concentrazione media misurata, (\overline{MEC}) e il valore di PNEC andando a verificare se il loro rapporto (HQ) sia maggiore di 1 (rischio significativo).

Per le sostanze le cui concentrazioni nei campioni esaminati sono sempre risultate inferiori al MQL ma con quest'ultimo superiore al valore di PNEC, i dati a disposizione non sono sufficienti per escludere un potenziale rischio significativo per l'ambiente acquatico. In questo caso si raccomanda un ulteriore approfondimento per ridurre l'incertezza sulla valutazione, che può essere attribuibile alla scarsità di dati ecotossicologici, che hanno conseguentemente generato un PNEC troppo conservativo, o a limiti nei metodi analitici utilizzati per quantificare tali sostanze. Questi inquinanti emergenti non verranno quindi inclusi nella WL finale; tuttavia, si ritiene importante segnalare la necessità di approfondimenti sui loro effetti o di affinamento del metodo analitico.

Per le sostanze che sono state rilevate e quantificate in acqua e la cui concentrazione media supera il valore di PNEC, si aggiunge, quando disponibile, l'evidenza fornita dalla concentrazione stimata col modello (PEC). In via cautelativa, il 95° percentile dei valori di PEC di ciascuna sostanza viene quindi confrontato con il corrispettivo PNEC e, nel caso il loro rapporto superi l'unità, si è in presenza di un'ulteriore evidenza a supporto del rischio associato a queste sostanze (in quanto entrambi gli HQ superano l'unità: $\frac{\overline{MEC}}{PNEC} \geq 1$ e $\frac{PEC_{95}}{PNEC} \geq 1$).

Se per questi inquinanti il rischio risulta significativo e la loro inclusione nella Watch List Lagunare appare inevitabile, seguendo un approccio cautelativo si è deciso di includere nella Watch List Lagunare anche le sostanze per le quali i valori di PEC non confermano l'evidenza ottenuta dal confronto \overline{MEC} e PNEC, ossia le sostanze per le quali $\frac{\overline{MEC}}{PNEC} \geq 1$ ma $\frac{PEC_{95}}{PNEC} < 1$ o solo $\frac{\overline{MEC}}{PNEC} \geq 1$ (in quanto PEC non disponibile). La loro inclusione si basa sul fatto che, come citato in precedenza, si è deciso di dare maggior peso all'evidenza sperimentale se questa evidenzia un possibile rischio ecologico per l'ecosistema lagunare.

Tuttavia, nel caso in cui la media delle concentrazioni rilevate in acqua sia inferiore al valore di PNEC, ($\frac{MEC}{PNEC} < 1$), non è possibile escludere uno scenario di rischio significativo senza aver prima preso in considerazione i valori massimi misurati. La presenza anche di un solo dato di esposizione superiore alla soglia di non effetto viene considerato come un segnale di “allarme” rispetto ad una situazione di potenziale rischio che solo un successivo approfondimento del monitoraggio può escludere. Le sostanze per cui si verifica questa condizione, $\frac{MEC_{max}}{PNEC} \geq 1$, sono state quindi incluse in via preventiva nella Watch List, indipendentemente dal supporto fornito dai dati di concentrazione modellata. Si generano così tre scenari:

- i) entrambe le evidenze sono allineate nel confermare una situazione di rischio, i.e. $\frac{MEC_{max}}{PNEC} \geq 1$ e $\frac{PEC_{95}}{PNEC} \geq 1$,
- ii) i valori modellati non supportano quando emerge da un confronto tra MEC e PNEC, i.e. $\frac{MEC_{max}}{PNEC} \geq 1$ ma $\frac{PEC_{95}}{PNEC} < 1$,
- iii) non essendo presenti dati di modellazione il rischio si identifica solo nel superamento del PNEC ad opera della concentrazione massima misurata, i.e. $\frac{MEC_{max}}{PNEC} \geq 1$.

Nella situazione, invece, in cui sia il dato generato dal modello, in termini di PEC_{95} , a superare il valore di PNEC anche quando le concentrazioni misurate si attestano tutte su valori inferiori a quello di non effetto ($\frac{PEC_{95}}{PNEC} \geq 1$ ma $\frac{MEC_{max}}{PNEC} < 1$), l'inquinante viene inserito nella WL in via cautelativa ritenendo che il risultato modellistico segnali la necessità di un ulteriore approfondimento, possibilmente sperimentale.

Vengono escluse dalla Watch List quelle sostanze per cui sia i dati misurati che i dati da modellazione sono disponibili, ma per entrambi non c'è un superamento della concentrazione di non effetto, ossia gli inquinanti caratterizzati da $\frac{MEC_{max}}{PNEC} < 1$ e $\frac{PEC_{95}}{PNEC} < 1$. In assenza di dati modellistici, è sufficiente che la concentrazione misurata massima sia inferiore al valore di PNEC per non considerare l'inquinante all'interno della Watch List, i.e. $\frac{MEC_{max}}{PNEC} < 1$.

1.3 Risultati e discussione

I risultati dell'applicazione dello schema decisionale ai dati di Hazard Quotient calcolati per gli inquinanti emergenti sono riassunti in Tabella 1, in cui si riportano anche i valori dei parametri utilizzati per il calcolo, ovvero PNEC, PEC media e 95° percentile, MEC media e massima rilevata, MQL. Nella tabella sono indicate con un asterisco le sostanze i cui valori di PNEC sono basati su dataset ecotossicologici scarsamente popolati e per le quali, quindi, la stima del rischio non può essere considerata particolarmente robusta. Per queste sostanze è auspicabile un aggiornamento dei valori di PNEC, e conseguentemente del rischio, non appena nuovi dati si rendano disponibili da test ecotossicologici su organismi di ambienti marini o di transizione.

Per tre contaminanti (EE2, Amoxicillin e Triallate) le concentrazioni rilevate non sono mai state superiori al MQL, il quale però supera il valore di PNEC rendendo così incerto il rischio calcolato. Per essi non è prevista l'inclusione nella Watch List, tuttavia si ritiene utile un ulteriore approfondimento sulla derivazione del loro valore di PNEC e sui metodi analitici utilizzati. Mentre per il Triallate il valore di PNEC risulta affidabile in quanto è stato ottenuto da un ricco dataset di test ecotossicologici che hanno fornito risultati cronici e acuti per il tre livelli trofici principali (alghe, invertebrati e pesci) con l'aggiunta di un gruppo tassonomico marino aggiuntivo (molluschi) studiato nella Task 2.3.3.1, nel caso di EE2 si è in presenza di risultati di test cronici su due livelli trofici principali (invertebrati e pesci) a cui si aggiunge un dato cronico incerto riguardante un gruppo tassonomico marino aggiuntivo (molluschi). Nonostante l'assenza di un livello trofico principale e l'incertezza legata al dato di effetto del contaminante sui molluschi (aspetto che sicuramente merita un approfondimento), il dataset di EE2 è sufficientemente adeguato per applicare un AF non troppo restrittivo. Ciò non si può dire per i dati ecotossicologici raccolti per Amoxicillin, le cui evidenze di effetto si basano su un unico livello trofico principale (alghe) che non è risultato essere il più sensibile. I dati derivati dai saggi

ecotossicologici all'interno della Linea 2.3 hanno permesso di estendere il dataset per questa sostanza includendo un gruppo tassonomico marino (molluschi). Tuttavia, l'AF applicato a tale dato di effetto è quello che più merita una revisione in quanto la sua scelta, fondata su pochi dati e non rientrando in nessun dei casi delineati dal regolamento REACH No 1907/2006 (ECHA, 2008), si è basata sul solo giudizio esperto.

In tabella 1, il colore verde indica i 12 inquinanti che, in base agli HQs calcolati non rientrano nella Watch List per la laguna di Venezia in quanto il rischio stimato non è risultato significativo. Le informazioni riportate in tabella permettono, qualora si vogliano rivedere i criteri decisionali elaborati dal gruppo di ricerca (descritti nel Paragrafo 2.2), di rielaborare facilmente la stima del rischio.

Tabella 1. Inquinanti emergenti con rispettivi valori di concentrazioni misurate (MEC_{media} e MEC_{max}), modellate (PEC_{media} e PEC₉₅) e valori soglia di non effetto (PNEC). I limiti di quantificazioni sono riportati con riferimento alla stagionalità in caso di variazione. I rapporti di rischio sono evidenziati quando superano il valore significativo (HQ > 1). L'asterisco segnala le sostanze per le quali il valore di PNEC è stato derivato sulla base di un dataset ecotossicologico scarsamente popolato. In verde gli inquinanti che non rientreranno nella Watch List per la matrice acquatica.

Group	Chemical	HQ based on PECs		HQ based on MECs		PNEC (ng/l)	Measured Concentrations				Predicted Concentrations	
		PEC/PNEC	PEC ₉₅ /PNEC	MEC/PNEC	MEC _{max} /PNEC		No detection (all MEC < MQL)	MQL (ng/l)	MEC _{media} (ng/l)	MEC _{max} (ng/l)	PEC _{media} (ng/l)	PEC ₉₅ (ng/l)
Estrogenic compounds	EE2 (17-alpha-ethynylestradiol)	0.005	0.007	2.500	2.500	0.02	x (MQL > PNEC)	0.100	0.05	0.05	1.07E-04	1.49E-04
	E2 (17-beta-estradiol)*	0.106	0.205	0.066	0.066	10.00	x	1.310	0.66	0.66	1.06	2.05
	E1 (estrone)*	0.101	0.168	0.030	0.168	25.00		0.630	0.74	4.20	2.53	4.20
Pharmaceuticals	Diclofenac	0.097	0.175	3.915	33.727	11.00		0.550	43.07	371.00	1.06	1.92
Antibiotics	Amoxicillin*	15.253	30.582	34.550	34.550	1.00	x (MQL > PNEC)	69.100	34.55	34.55	15.25	30.58
	Ciprofloxacin*	5.433	7.615	30.885	678.000	1.00		6.910	30.89	678.00	5.43	7.62
	Erythromycin*	0.003	0.003	0.006	0.093	580.00		0.440	3.55	54.00	1.50	1.73
	Clarithromycin*	0.031	0.045	0.047	0.715	270.00		0.460	12.64	193.00	8.44	12.20
	Azithromycin*	0.277	0.490	0.032	0.032	21.40	x	1.380	0.69	0.69	5.93	10.50
Neonicotinoid insecticides	Imidacloprid*	1.058	1.689	2.140	31.077	1.30		0.014	2.78	40.40	1.38	2.20
	Clothianidin	0.807	1.215	2.310	15.500	0.10		0.010	0.23	1.55	0.08	0.12
	Thiacloprid*	34.187	55.436	11.056	39.000	0.01		0.001	0.11	0.39	0.34	0.55
	Thiamethoxam	0.069	0.109	0.042	0.197	10.00		0.011	0.42	1.97	0.69	1.09
	Acetamiprid	3.844	7.294	2.521	13.200	0.20		0.004	0.50	2.64	0.77	1.46

Group	Chemical	HQ based on PECs		HQ based on MECs		PNEC (ng/l)	Measured Concentrations				Predicted Concentrations	
		PEC/PNEC	PEC ₉₅ /PNEC	MEC/PNEC	MEC _{max} /PNEC		No detection (all MEC < MQL)	MQL (ng/l)	MEC _{media} (ng/l)	MEC _{max} (ng/l)	PEC _{media} (ng/l)	PEC ₉₅ (ng/l)
Plant Protection Products (PPPs)	Methiocarb	0.001	0.002	0.002	0.008	165.00		0.620	0.35	1.27	0.17	0.32
	Oxadiazon	0.021	0.038	0.048	0.202	14.00		0.760	0.68	2.83	0.29	0.53
	Metaflumizone*	0.001	0.002	0.028	0.028	25.70	x	1.430	0.72	0.72	0.02	0.04
	Glyphosate	0.001	0.003	0.005	0.026	10000.00		7.000	45.94	260.00	14.80	26.71
	Triallate	2.803	4.204	24.500	24.500	0.10	x (MQL > PNEC)	4.900	2.45	2.45	0.28	0.42
Industrial Chemicals	Bisphenol A			0.003	0.020	2364.00		3.6 (spring), 0.14 (autumn), 0.94 (summer & winter)	5.94	46.90		
	EHMC*			0.320	2.987	7.50		0.150	2.40	22.40		
PFAS	PFOA			0.024	0.193	11900.00		0.72 (spring & autumn) 24.5 (summer & winter)	285.79	2302.00		
	PFOS			0.885	4.308	250.00		0.55 (spring & autumn) 47.1 (summer & winter)	221.37	1077.00		

Group	Chemical	HQ based on PECs		HQ based on MECs		PNEC (ng/l)	Measured Concentrations				Predicted Concentrations	
		PEC/PNEC	PEC ₉₅ /PNEC	MEC/PNEC	MEC _{max} /PNEC		No detection (all MEC < MQL)	MQL (ng/l)	MEC _{media} (ng/l)	MEC _{max} (ng/l)	PEC _{media} (ng/l)	PEC ₉₅ (ng/l)
Frangrances	Amyl Salicylate*			10467.64	100068.702	0.0131		0.255	137.13	1310.90		
	Oranger Crystals*			211.74	3634.465	0.0766		0.170	16.22	278.40		
	Hexyl Salicylate*			11036.71	103017.544	0.0057		0.370	62.91	587.20		
	Peonile*			33.92	437.966	2.6276		0.240	89.13	1150.80		
	Ambrofix*			114.70	1372.665	0.2034		0.360	23.33	279.20		
	Benzyl Salicylate*			109.72	1630.054	0.2795		0.270	30.67	455.60		

Per meglio visualizzare la classificazione presente in Tabella 1, il flow chart di Figura 1 è stato modificato aggiungendo a ogni sottosezione gli inquinanti risultanti dall'applicazione dei criteri sulla base dei diversi valori di HQs.

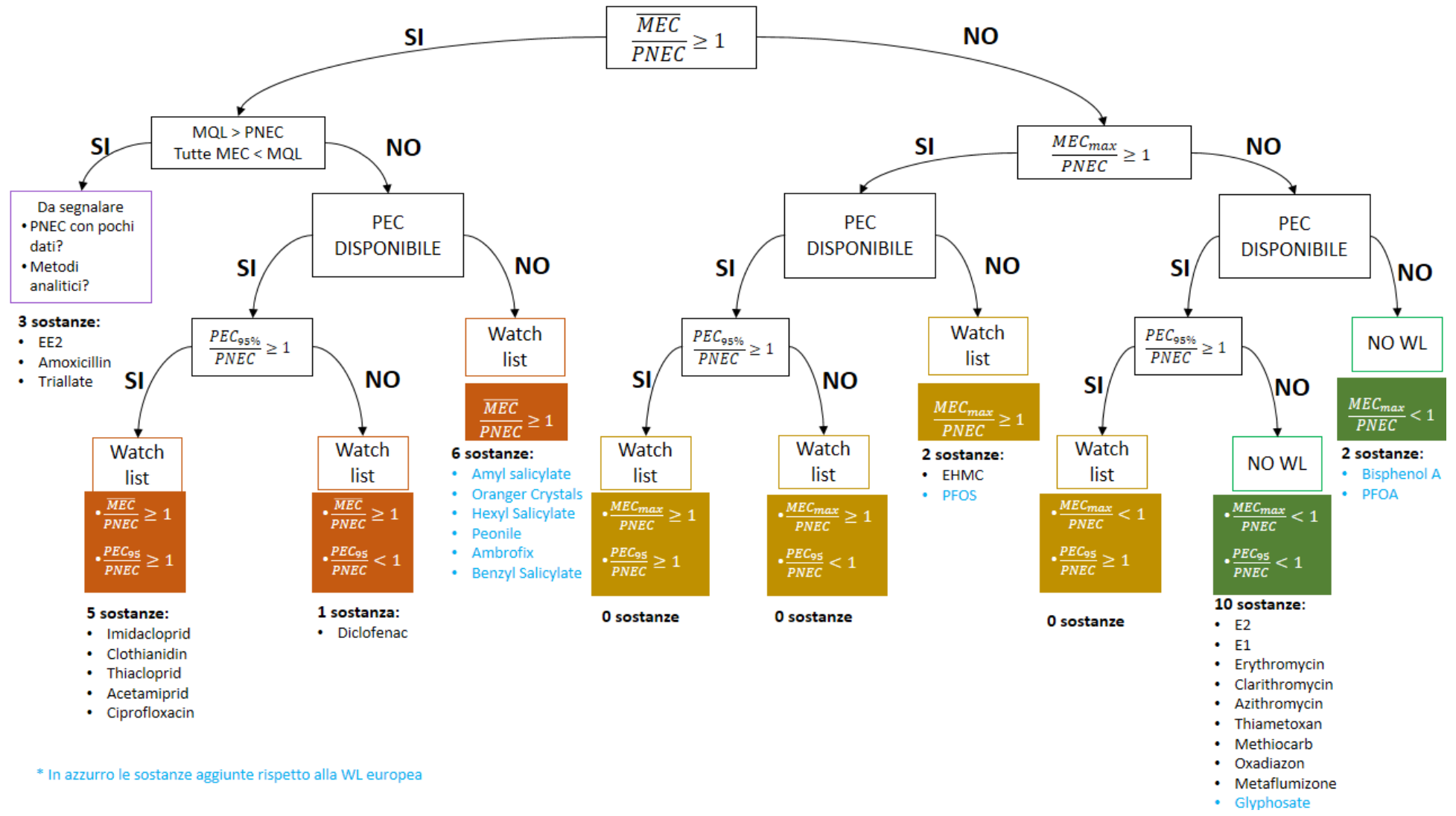


Figura 2. Diagramma flusso aggiornato con gli inquinanti riportati in corrispondenza di ogni sottosezione. In azzurrino sono evidenziati i contaminanti che non erano inclusi nella prima e nella seconda WL della Commissione Europea ma erano stati indentificati come ulteriori contaminanti oggetto di studio nella Linea 2.3.

Nei paragrafi seguenti vengono illustrati e discussi i risultati ottenuti per ciascuna classe di contaminanti emergenti oggetto di indagine nella Linea 2.3.

1.3.1 Composti estrogenici

Nell'ambito delle indagini della Linea 2.3 sono stati studiati tre composti estrogenici: il 17-alfatetralinestradiole (EE2, un composto chimico di sintesi), il 17-beta estradiolo (E2) e l'estrone (E1), questi ultimi entrambi ormoni naturali. Questi composti sono stati quantificati mediante tecnica SPE-LC-MS/MS (cromatografia liquida accoppiata con spettrometria di massa ed estrazione in fase solida).

Le concentrazioni di EE2 ed E2 sono risultate inferiori al rispettivo limite di quantificazione in tutti i campioni di acqua prelevati nel corso delle quattro campagne di campionamento. Si segnala che il limite di quantificazione raggiunto con il metodo analitico per entrambe le sostanze è superiore al rispettivo valore di PNEC, ma, nel caso dell'EE2, l'MQL pari a $0,1 \text{ ng L}^{-1}$ fa sì che, utilizzando in via cautelativa un valore pari a metà MQL per i valori $< \text{MQL}$, la MEC (media o massima) risulti sempre superiore al PNEC (pari a $0,02 \text{ ng L}^{-1}$) e venga segnalata una situazione di potenziale rischio significativo. Si ritiene importante sottolineare che il valore di PNEC stimato sia derivato a partire da dati di effetto a lungo termine su soli due gruppi trofici (pesci ed invertebrati) applicando un AF mediamente elevato (pari a 500). In base ai criteri definiti per l'inserimento nella WL lagunare, l'EE2 non rientra tra le sostanze selezionate ma è una delle tre sostanze che vengono "segnalate" per la non congruità della sensibilità del metodo analitico rispetto al PNEC stimato (insieme ad Amoxicillin e Triallato). Dal momento che la sensibilità del metodo analitico per EE2 è ritenuta soddisfacente, si ritiene piuttosto auspicabile un aggiornamento del valore di PNEC una volta che siano disponibili dati di effetto su ulteriori gruppi trofici ai fini di ridurre l'incertezza sul PNEC.

Nel caso di E1 i risultati ottenuti non suggeriscono l'inserimento del composto nella WL. Tuttavia, si segnala che, similmente agli altri composti del gruppo, un incremento dei dati ecotossicologici disponibili per specie di acque saline e salmastre permetterebbero di stimare un PNEC più robusto, essendo al momento i dataset per questo tipo di specie particolarmente esigui (si veda D2.3.4.2 per ulteriori dettagli).

1.3.2 Diclofenac

Il Diclofenac, utilizzato come farmaco anti-infiammatorio non steroideo (FANS) e quantificato nei campioni di acqua utilizzando la tecnica di analisi SPE-LC-MS/MS (raggiungendo un MQL pari a $0,55 \text{ ng L}^{-1}$), è stato rilevato in alcune delle stazioni di campionamento (DE, SE, OS e RM) in concentrazioni variabili tra 3 e 370 ng L^{-1} .

Il valore di HQ stimato confrontando la $\text{MEC}_{\text{media}}$ con il valore stimato di PNEC risulta superiore all'unità, pertanto, secondo il diagramma riportato in Figura 2, tale composto risulta inserito nella proposta di WL per la laguna di Venezia, dal momento che il rischio ecologico stimato con la procedura di screening risulta significativo. Si ritiene utile segnalare che il database ecotossicologico utilizzato per la derivazione del PNEC risulta abbastanza ben popolato; tuttavia, ulteriori indagini potrebbero essere utili per confermare che le specie e gli endpoint più sensibili siano stati effettivamente considerati e che il valore di PNEC proposto risulti sufficientemente protettivo. A tal proposito, appare opportuno ampliare il dataset con inserimento di dati relativi alla sensibilità di crostacei planctonici (i.e. copepodi) e stadi larvali planctonici di organismi bentonici (i.e. echinodermi) che rappresentano indicatori particolarmente sensibili per l'ecosistema lagunare.

1.3.3 Antibiotics

Nella Linea 2.3 sono stati oggetto di indagine cinque antibiotici, tutti quantificati con tecnica SPE-LC-MS/MS (cromatografia liquida accoppiata con spettrometria di massa ed estrazione in fase solida) nei campioni di acqua prelevati in laguna. Dei cinque antibiotici studiati, due composti presentano un HQ basato sulla $\text{MEC}_{\text{media}}$ superiore a 1, ovvero Amoxicillin e Ciprofloxacina. L'Amoxicillina rientra però nella triade di sostanze

da segnalare per l'inadeguatezza della sensibilità del metodo analitico rispetto al valore di PNEC stimato, essendo l'MQL superiore a tale PNEC. L'Amoxicillina presenta delle caratteristiche che ne rendono difficoltosa la quantificazione in campioni di acqua naturale (soprattutto per la sua elevata instabilità), pertanto l'MQL raggiunto (69 ng L^{-1}), sebbene in linea con i requisiti analitici richiesti dalla EC per il monitoraggio delle sostanze inserite nella seconda WL (EC, 2020; limite massimo ammissibile di rilevanza del metodo pari a 78 ng L^{-1}), risulta relativamente alto rispetto agli altri antibiotici e non consente di avvicinarsi al valore di PNEC stimato per le acque lagunari (1 ng L^{-1}). È importante sottolineare come tale valore di PNEC sia stato derivato a partire da un dataset ecotossicologico particolarmente scarso, selezionando un dato di tossicità cronica per il gruppo trofico dei molluschi pari a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a cui è stato applicato un AF pari a 1000. Questa situazione è comune a tutti gli antibiotici considerati nella Linea 2.3, essendo i dati di effetto (soprattutto per esposizioni croniche) su specie acquatiche marine o estuarine decisamente scarsi.

Per quanto riguarda invece l'antibiotico Ciprofloxacina, tutti gli HQ stimati risultano superiori a 1 sia considerando il valore medio e massimo delle concentrazioni misurate che il 95° percentile delle concentrazioni stimate per via modellistica. Si è pertanto deciso di inserire questa sostanza nella proposta di WL per la laguna di Venezia, fermo restando l'importanza di un ampliamento del dataset ecotossicologico rispetto ai dati attualmente disponibili per specie acquatiche marine ed estuarine. In particolare, come già segnalato per gli ormoni, appare necessario aumentare la numerosità dei dati relativi alle esposizioni di stadi larvali e dati ottenuti in seguito a esposizioni a lungo termine.

1.3.4 *Neonicotinoids insecticides*

Nella Linea 2.3 sono stati studiati cinque insetticidi neonicotinoidi (NEO): imidacloprid (IMI), clothianidin (CLO), thiacloprid (TCLO), thiamethoxam (TMX) e acetamiprid (ACE). Quattro NEO, quali l'IMI, il CLO, il TCLO e l'ACE hanno mostrato valori maggiori a 1 sia considerando il rapporto MEC media su PNEC che il 95° percentile delle concentrazioni stimate per via modellistica (PEC_{95}) (figura 2), e per questo sono stati inseriti nella WL lagunare. Il TMX invece non viene inserito in quanto presenta sia il valore medio che massimo delle concentrazioni misurate rispetto al 95° percentile delle concentrazioni stimate per via modellistica inferiori a 1. Calcolando l'HQ mediante sia la MEC che la $PEC_{95\%}$ calcolato non è stato evidenziato un rischio significativo ($HQ < 1$).

La tecnica utilizzata per determinare queste sostanze è HPLC accoppiato al triplo quadrupolo. Nel corso della validazione del metodo sono stati raggiunti limiti di rilevanza strumentali che variavano per i diversi NEO fra 2 pg mL^{-1} a 18 pg mL^{-1} mentre i limiti di quantificazione variavano fra 5 pg mL^{-1} e 60 pg mL^{-1} . Il metodo preanalitico prevede l'impiego di una preconcentrazione nonché una purificazione mediante cartuccia solid phase extraction (SPE).

I dati ecotossicologici che hanno determinato l'inclusione dei neonicotinoidi nella Watch List lagunare sono essenzialmente i risultati dei test di sviluppo larvale sui copepodi e di esposizione a lungo termine dei copepodi. Questi crostacei, infatti, presentando un sistema nervoso per molti aspetti simile a quello degli insetti, risentono in maniera significativa della presenza di questi pesticidi neurotossici nelle acque, che ne compromettono tanto lo sviluppo larvale, con EC_{10} compresi nel range tra 50 ng L^{-1} (ACE) e 530 ng L^{-1} (TCLO), quanto la riproduzione e lo sviluppo della prole, che risultano significativamente compromessi a concentrazioni comprese tra 10 ng L^{-1} e 100 ng L^{-1} per ACE, CLO e TCLO.

1.3.5 *Plant Protection Products*

Tra i composti utilizzati come prodotti fitosanitari, **Methiocarb**, **Oxadiazon** e **Metaflumizone** (tutti quantificati nei campioni di acqua utilizzando cromatografia liquida accoppiata con spettrometria di massa ed estrazione in fase solida, SPE-LC-MS/MS) non presentano un valore di HQ basato sulla MEC_{media} o sulla MEC_{max} superiore all'unità. Si segnala inoltre che il Metaflumizone non è stato rilevato in nessuno dei campioni di acqua prelevati nel corso delle quattro campagne di campionamento e che il suo limite di

quantificazione non è risultato superiore al rispettivo valore di PNEC. Inoltre, essendo composti per i quali era stato possibile stimare le concentrazioni attese in acqua anche per via modellistica (D2.3.4.1), è stato possibile calcolare anche l'HQ utilizzando il valore di $PEC_{95\%}$ calcolato per ciascuna sostanza e anche in questo caso non è stato evidenziato un rischio significativo ($HQ < 1$). In conclusione, quindi, la decisione di escludere Methiocarb, Oxadiazon e Metaflumizone dalla WL proposta per la laguna di Venezia è caratterizzata da un certo grado di robustezza, non essendoci evidenze di un potenziale rischio significativo per gli organismi acquatici lagunari.

Per quanto riguarda il **Triallato**, si segnala che durante le quattro campagne di campionamento le concentrazioni di questo composto sono sempre rimaste al di sotto del valore di MQL. Benché questo valore sia superiore alla stima del PNEC, quindi teoricamente indicando che, malgrado il composto non sia stato rilevato, un potenziale danno ecotossicologico potrebbe eventualmente avvenire comunque, i reali volumi di mercato di questo erbicida sono relativamente bassi, risultando inferiori alle 10 tonnellate annue nell'area dell'Unione Europea. Ciò conferma i risultati analitici e suggerisce che l'utilizzo e la dispersione di triallato nel bacino scolante in laguna di Venezia siano particolarmente limitati e pertanto non rilevanti. Si è quindi deciso, sulla base dei risultati analitici e del limitato consumo di mercato, di escludere il triallato dalla Watch List lagunare. Le estrazioni dei campioni sono state svolte mediante SPE per le acque e QuEChERS per i sedimenti, seguite da analisi strumentali GC-MS/MS.

Benché il glifosato sia stato escluso dalla Watch List per la matrice acquatica (Tabella 3) è risultato spesso al di sopra dei limiti di legge (100 ng L^{-1}) soprattutto nei siti di Dese e Sant'Erasmus. Tali concentrazioni sono derivanti dal fatto che il glifosato è l'erbicida più usato al mondo, con 446 tonnellate di glifosato venduto solo nel 2015 in Veneto.

I dati ecotossicologici per questi prodotti non sono abbondanti, tuttavia tutti concordano nell'evidenziare una complessivamente bassa tossicità per gli organismi acquatici e degli stadi larvali a seguito di esposizione a breve termine.

1.3.6 Industrial Chemicals

Tra i composti analizzati, BHT è stato rilevato frequentemente nell'ambiente lagunare; tuttavia, attualmente non sono disponibili dati ecotossicologici su specie marine o estuarine e pertanto non è stato possibile calcolare il PNEC di questa sostanza. Le estrazioni dei campioni sono state svolte mediante SPE per le acque e QuEChERS per i sedimenti, seguite da analisi strumentali GC-MS/MS.

Si rende quindi necessaria in futuro un'indagine a livello ecotossicologico per derivare gli effetti su specie marine o estuarine, utilizzando diversi livelli trofici e di complessità, permettendo così il calcolo del valore di PNEC con cui confrontare le concentrazioni misurate nei campioni.

L'altro composto industriale studiato, l'EHMC, nel monitoraggio della laguna di Venezia ha mostrato una marcata variabilità stagionale, con un picco di concentrazione generalmente rilevato nel corso della campagna estiva, quando il consumo di prodotti per la protezione dalla radiazione solare è maggiore. In questo caso le concentrazioni più alte rilevate (MEC_{max}) risultano superiori alla PNEC per questo composto, portando alla sua inclusione nella WL lagunare. Le estrazioni dei campioni sono state svolte mediante SPE per le acque e QuEChERS per i sedimenti, seguite da analisi strumentali GC-MS/MS. Inoltre, in letteratura sono riportati casi con concentrazioni ambientali anche superiori a quelle rilevate in laguna, suggerendo che il consumo concentrato nello spazio e nel tempo di prodotti, quali le creme solari, possa effettivamente costituire un potenziale rischio per la fauna acquatica. È pertanto necessario approfondire lo studio della distribuzione e degli effetti dell'EHMC, puntando soprattutto sulla valutazione degli effetti subletali e cronici, tanto su adulti quanto su stadi larvali.

Per quanto riguarda il bisfenolo A è stato escluso dalla WL in quanto il rapporto $MEC_{max}/PNEC$ è risultato inferiore a 1 risultando pertanto non associato ad un rischio significativo. La tecnica utilizzata per determinare queste sostanze è HPLC accoppiato al triplo quadrupolo. Nel corso della validazione del metodo il limite di rivelabilità strumentale è risultato essere di 15 fg mL^{-1} e sono stati raggiunti MQL nel corso dell'analisi dei

diversi campioni che variavano fra 0.14 ng mL^{-1} e 3.6 ng mL^{-1} . Il metodo preanalitico prevede l'impiego di una preconcentrazione nonché una purificazione mediante cartuccia solid phase extraction (SPE). Il dataset ecotossicologico utilizzato per il calcolo della PNEC per il bisfenolo A è il più popolato in assoluto tra i contaminanti emergenti oggetto dell'indagine e comprende anche tutti gli indicatori di maggiore rilievo ecologico per la Laguna. Di conseguenza non si ravvede la necessità di implementare questo dataset.

1.3.7 PFAS

Nel corso del programma di ricerca sono state analizzate sette differenti sostanze perfluoroalchiliche: sei acidi carbossilici perfluorurati con lunghezza di catena compresa tra C_7 e C_{12} e un acido solfonico perfluorurato: l'acido perfluorooottansolfonico o PFOS. Tutti gli analiti considerati sono stati rilevati in ognuna delle quattro campagne di campionamento effettuate, mostrando un marcato aumento delle concentrazioni rilevate passando dai campionamenti condotti nelle stagioni intermedie (primavera 2019 e autunno 2019) ai campionamenti effettuati durante l'estate 2020 e la stagione invernale 2020/2021. Tuttavia, non per tutti gli analiti indagati sono attualmente disponibili dati ecotossicologici su specie marine o estuarine, pertanto l'attenzione in questa sede è stata focalizzata sui due composti maggiormente studiati in letteratura, in quanto terminali di degradazione ambientale di molecole a lunghezza di catena maggiore e per cui sono disponibili sufficienti informazioni dal punto di vista ecotossicologico: l'acido perfluorootanoico o PFOA e il PFOS.

Entrambi i composti sono stati esclusi dalle sostanze il cui inserimento nella WL lagunare risultasse prioritario, presentando un HQ, calcolato a partire dalla MEC media, inferiore a 1 (Figura 2). Pur mancando per entrambi gli analiti una stima modellistica dell'esposizione (PEC), la concentrazione massima di PFOS rilevata (MEC_{max}) è tuttavia risultata superiore alla sua PNEC, portando all'inclusione, in via cautelativa, di questa sostanza nella WL lagunare. La MEC_{max} di PFOA rilevata, invece, è risultata inferiore alla sua PNEC, comportando, in assenza di dati modellistici, una sua esclusione dalla WL proposta (Figura 2).

La determinazione strumentale delle sostanze perfluoroalchiliche è stata condotta mediante GC-MS a singolo quadrupolo, in seguito alla loro derivatizzazione, per gli acidi carbossilici perfluorurati, e mediante HPLC-MS/MS a triplo quadrupolo per il PFOS. L'estrazione e la purificazione del campione è avvenuta mediante estrazione in fase solida in cartuccia SPE. I limiti di rilevabilità metodologici raggiunti nella prima e seconda campagna di campionamento sono stati: 0.22 e 0.17 ng L^{-1} rispettivamente per il PFOA e il PFOS; 7.35 e 14.1 ng L^{-1} durante la terza e quarta campagna di campionamento.

Data l'assenza di informazioni ecotossicologiche approfondite per le altre sostanze perfluoroalchilate indagate nell'ambito del Progetto Venezia 2021, ovvero acido perfluoroeptanoico (PFHpA), acido perfluorononanoico (PFNA), acido perfluorodecanoico (PFDA), acido perfluoroundecanoico (PFUnA) e acido perfluorododecanoico (PFDoA), si ravvede la necessità di implementare il dataset ecotossicologico per questi prodotti per poter successivamente rivalutare il loro possibile/potenziale collocamento nella Watch List.

1.3.8 Fragrances

La distribuzione delle fragranze in laguna di Venezia è generalmente caratterizzata da uno schema comune: le concentrazioni più elevate di tali prodotti per la cura personale si ritrovano nei pressi dello scarico del depuratore di S.Erasmo, mentre livelli variabili, anche con marcate differenze stagionali, si ritrovano negli altri siti. Le estrazioni dei campioni sono state svolte mediante SPE per le acque e QuEChERS per i sedimenti, seguite da analisi strumentali GC-MS/MS.

Sono disponibili al momento pochi studi di carattere ecotossicologico riguardanti tali composti, sostanzialmente solo i dati relativi a sviluppo larvale dei bivalvi e dei copepodi prodotti nell'ambito del Progetto, ma le informazioni disponibili mostrano come effetti sullo sviluppo della fauna marina possano verificarsi già alle concentrazioni ambientali medie ritrovate, soprattutto per i salicilati, che sono in grado di indurre ritardi nello sviluppo dei copepodi a concentrazioni molto basse, con EC_{10} compresi nell'intervallo tra

0.1 ng L⁻¹ (exil-salicilato) e 7 ng L⁻¹ (benzil-salicilato). Meno tossici, ma comunque in grado di determinare effetti significativi sullo sviluppo larvale a basse concentrazioni sono oranger crystals (EC₁₀ = 9 ng L⁻¹), peonile (EC₁₀ = 28 ng L⁻¹), e ambrofix (EC₁₀ = 112 ng L⁻¹). Al contrario, nei confronti dei bivalvi non sono registrati effetti significativi fino a concentrazioni nell'ordine dei 100 µg L⁻¹ per i salicilati e 1000 µg L⁻¹ per oranger crystals, peonile e ambrofix. Di conseguenza, maggiori approfondimenti sono necessari per valutare gli effetti su altri indicatori e per precauzione tali fragranze sono state inserite nella WL lagunare.

1.3.9 Rischio ecologico associato all'esposizione combinata a più contaminanti emergenti

I risultati riportati e discussi nei paragrafi precedenti permettono di ottenere una visione esauriente del rischio ecologico associato ai singoli contaminanti indagati nella matrice acqua, stimato con un approccio di screening per l'identificazione di quelle sostanze che si suggerisce di includere in futuri monitoraggi della qualità ambientale.

Le evidenze sperimentali della presenza contemporanea di più contaminanti emergenti nelle aree oggetto di indagine sollevano anche la questione dei possibili effetti ecotossicologici associati all'esposizione combinata degli organismi lagunari a più sostanze. La valutazione del rischio ecologico per miscele di sostanze chimiche è percorribile con i cosiddetti "component-based methods (CBM)" (basati sulla valutazione degli effetti a partire dalla tossicità delle singole componenti della miscela), tra i quali si segnalano (1) la somma delle Toxic Units (TU), che implementa l'approccio denominato Concentration Addition (CA), (2) la somma degli Hazard Quotients (HQs), oppure (3) la valutazione del rischio della miscela tramite distribuzioni di sensitività delle specie (SSD) (Posthuma et al., 2019).

Tutti questi metodi possono risultare onerosi in termini di dati necessari alla loro applicazione, in quanto è necessario, ad esempio, conoscere la modalità di azione tossica di ciascun contaminante e una soglia di effetto (ad es., EC₅₀) di ciascun contaminante nei confronti di una stessa specie. Se l'obiettivo poi fosse quello di avere delle risposte a livello di potenziali impatti per l'intero ecosistema, i dati ecotossicologici dovrebbero coprire più specie/più gruppi trofici, per poter applicare i metodi basati sulle SSD.

Per quanto riguarda i contaminanti emergenti oggetto del presente deliverable, avendo già a disposizione gli HQ per tutte le sostanze il metodo basato sulla somma degli HQ risulta applicabile con l'obiettivo di fornire un'indicazione di quali contaminanti all'interno della miscela "ambientale" giochino potenzialmente un ruolo più significativo nel determinare il rischio associato all'esposizione combinata.

Vanno riconosciute le limitazioni di questa tipologia di analisi nell'interpretazione del rischio ecologico risultante, in quanto si stanno integrando i risultati derivati da stime di tossicità ottenute su diverse specie e con diversi endpoints. Tuttavia, è stato dimostrato che la somma degli HQ fornisce valori generalmente uguali o superiori a quelli ottenuti con la somma delle TU, confermando così di essere un approccio cautelativo. Qualitativamente i risultati possono essere presentati col grafico "a cascata" riportato in Figura 3, costruito utilizzando gli HQ calcolati dal rapporto tra MEC_{media} e corrispondente valore di PNEC. Nel grafico, la somma cumulata degli HQ permette di visualizzare quali sostanze esercitano un'azione tossica maggiore all'interno della miscela (sono state rimosse le sostanze per le quali sono state evidenziate grandi incertezze associate al metodo analitico e alla scarsa robustezza del PNEC, ovvero Amoxicillin, Triallate ed E2). Per favorirne la lettura, a causa degli alti quozienti le fragranze sono state scorporate e presentate in un grafico a parte (Figura 4).

In conclusione, questa analisi aggiuntiva conferma la necessità di ulteriori approfondimenti sia sulla presenza ed entità dei contaminanti nella matrice acqua che sui loro effetti ecotossicologici su specie marine e di ambienti di transizione, dal momento che sono stati evidenziati rischi ecologici significativi sia per singole sostanze che, potenzialmente, per l'esposizione combinata a più contaminanti.

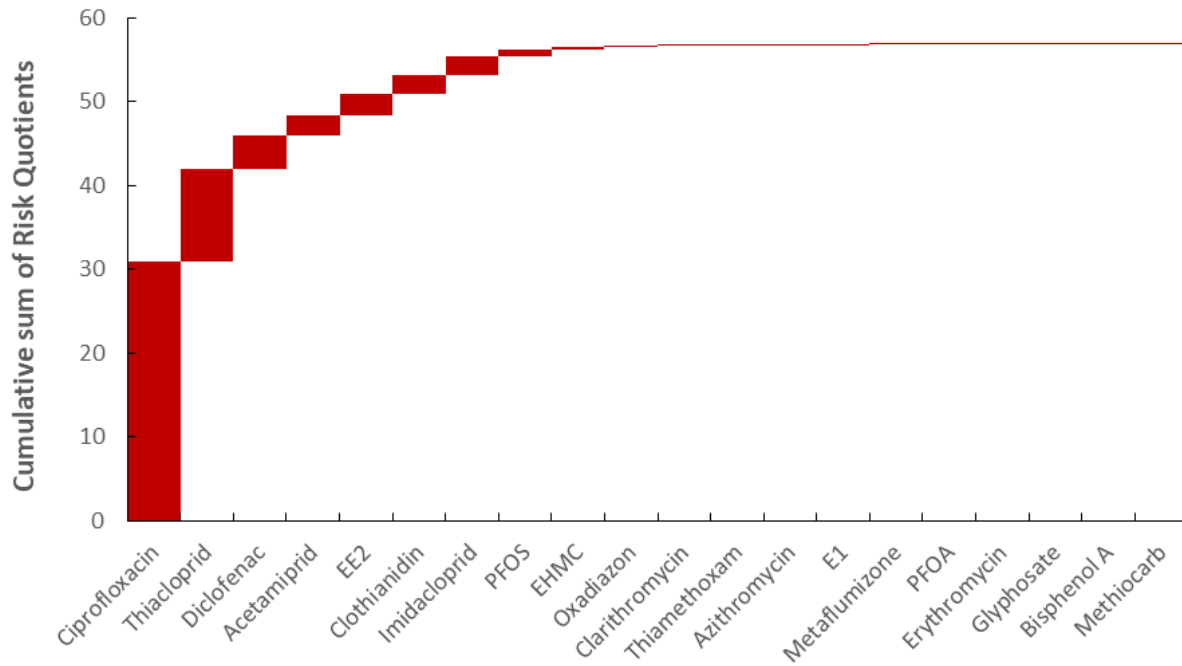


Figura 3. Grafico “a cascata” per visualizzare il contributo dei contaminanti considerati al rischio cumulativo associato all’esposizione all’intera miscela, per tutti i contaminanti considerati tranne le fragranze.

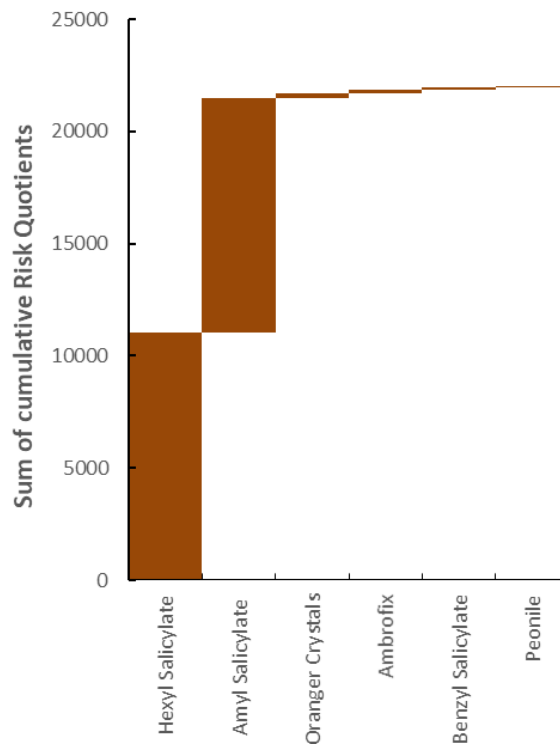


Figura 4. Grafico “a cascata” per le sostanze della categoria “fragranze”, scorporate dal grafico precedente a causa della differenza notevole nell’entità degli HQ e relativa somma.

1.4 Microplastiche

Le attività della 2.3 si sono focalizzate sul monitoraggio delle microplastiche in laguna, vista la totale assenza di dati, mentre non è stato possibile includerle nella metodologia valutativa adottata per le altre sostanze per la WL lagunare considerata l'assenza di metodologie condivise e dati, soglie, soprattutto relativi alla tossicologia e agli inventari di emissione. Valutare la loro concentrazione e distribuzione è fondamentale per comprendere non solo le fonti ed i percorsi che le portano nelle acque di transizione e marine, ma soprattutto i potenziali impatti negativi sugli organismi ad ogni livello della rete trofica.

La valutazione delle microplastiche > 100 µm nelle acque marine è stata molto studiata, mentre molto pochi sono gli studi per le microplastiche comprese tra 100 e 5 µm (small microplastics, SMPs); in virtù delle loro dimensioni, le SMPs sono quelle che vengono ingerite da diversi phyla di invertebrati ed entrano così nella rete trofica (Iannilli et al., 2019; Corami et al., 2020, 2022). È quindi importante non solo studiare la concentrazione e la distribuzione delle SMPs nelle acque, ma anche nel biota e nei sedimenti.

Nel recente workshop sulle microplastiche, tenutosi nella sede di ISPRA (Roma, 8 giugno), la dottoressa Silvestri (ISPRA) ha sottolineato quanto sia importante analizzare anche i sedimenti nel monitoraggio delle plastiche in ambiente marino.

Poco è anche noto riguardo la tossicità delle microplastiche. Molti studi sono effettuati con particelle microscopiche fresche di produzione, spesso di un unico polimero (polistirene) che non è sempre presente in natura e con dimensioni spesso non paragonabili a quelle presenti in ambiente. In ambiente, le microplastiche si sono formate per via di diversi processi, che comportano la denaturazione del polimero. Inoltre, durante la frammentazione le particelle di plastica possono rilasciare o esporre all'ambiente gli additivi ed i plastificanti che sono utilizzati per la produzione degli oggetti di plastica. In questo modo, gli additivi ed i plastificanti possono diventare solubili in acqua ed essere accessibili al biota, verso il quale possono esercitare effetti tossici (Beiras et al., 2020).

Quindi, il monitoraggio delle SMPs, nonché degli additivi e dei plastificanti nelle acque è necessario per comprendere meglio gli impatti sul biota e gli eventuali rischi per la salute umana.

Il 12 gennaio 2021 è entrata in vigore la direttiva europea per le acque naturali ad uso potabile (Direttiva 2020/2184); entro due anni dalla sua entrata in vigore gli stati membri dovranno recepirla a livello nazionale e conformarsi alla direttiva. Le microplastiche sono state inserite nel primo elenco di controllo relativo a sostanze o composti che destano preoccupazioni per la salute presso l'opinione pubblica e la comunità scientifica, come ad esempio i farmaci e gli interferenti endocrini (12 gennaio 2022). Il gruppo di lavoro sulle acque potabili, tra i quali è presente anche il CNR-ISP (referente Dr. F. Corami) ha dato inizio ai lavori il 16 giugno 2022, con l'obiettivo di adottare una metodologia per l'analisi delle microplastiche nelle acque naturali ad uso potabile. Le microplastiche saranno oggetto di monitoraggio nelle acque superficiali destinate al consumo umano, poiché rappresentano un potenziale rischio per la salute umana. Tra gli interferenti endocrini, nella direttiva 2020/2184 resta il bisfenolo A, con un valore di parametro basato sulla salute pari a 2,5 µg/l (Parere dell'EFSA, 2015), e nell'elenco di controllo vengono inseriti anche altri due interferenti endocrini, il nonilfenolo ed il betaestradiolo.

Il bisfenolo A è utilizzato come reagente nella produzione del policarbonato e come additivo per la produzione di resine epossidiche, coatings, carta termica, PVC e anche per il liquido dei freni (Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2010).

Dato il rischio che rappresenta per la salute umana, il bisfenolo A continua ad essere monitorato nelle acque superficiali e nei sedimenti in diverse nazioni, come ad esempio il Canada (Environmental monitoring and surveillance in support of the chemicals management plan, 2020).

Per le acque superficiali destinate ad uso potabile, può essere cruciale valutare sia l'abbondanza delle microplastiche (comprese le SMPs) e dei loro additivi e plastificanti, incluso il bisfenolo a.

1.5 Derivazione dei valori di PNEC per il sedimento

Analogamente alla matrice acquatica, l'analisi del rischio ecologico di screening è stata effettuata per i sedimenti. Se per i dati di esposizione sono disponibili sia i valori di concentrazione misurata (MEC) che quelli previsti dal modello (PEC), la derivazione dei valori di non effetto ($PNEC_{sed}$) nei sedimenti non ha potuto seguire la stessa procedura utilizzata per i valori di PNEC delle acque a causa dell'estrema scarsità di dati ecotossicologici riferiti alla matrice sedimento per i contaminanti target.

I valori di PNEC, pertanto, sono stati qui derivati a partire da quelli definiti per le acque della laguna (D2.3.4.2) seguendo le indicazioni riportate nel regolamento REACH No 1907/2006 (ECHA, 2008), secondo le quali il valore di $PNEC_{sed}$ può essere in via preliminare estrapolato dal corrispondente valore in acqua salata, $PNEC_{sw}$, basandosi sull'equilibrio di ripartizione, secondo la seguente equazione:

$$PNEC_{sed} = \frac{K_{d_SPM}}{RHO_s} \cdot PNEC_{sw} \cdot 1000$$

dove RHO_s indica la densità del particolato sospeso e K_{d_SPM} la costante di ripartizione per il particolato sospeso. Il valore così trovato rappresenta la concentrazione di non effetto per i sedimenti umidi ed è espresso in $mg \cdot kg^{-1}$.

La costante di ripartizione per il particolato sospeso è stata calcolata a partire dalla costante di ripartizione acqua-carbonio organico, K_{OC} . Il K_{OC} delle sostanze studiate è stato calcolato considerando il contributo delle varie forme (i.e., indissociata e anione monovalente) in cui essa possa trovarsi dati il pH medio (8.17) misurato nella laguna di Venezia (ARPAV, 2019) e la costante di dissociazione acida (pK_a) (Ragas et al., 2019).

L'equazione di Henderson-Hasselbalch è stata usata per calcolare il rapporto tra la forma dissociata e quella non dissociata (I) (Mackay, 2001) applicando la seguente equazione:

$$I = 10^{(pH - pK_a)}$$

Questo valore è stato utilizzato per calcolare il valore di K_{OC} , come riportato da diversi altri studi (Franco and Trapp, 2008; Vitale and Di Guardo, 2019):

$$K_{OC} = [(I/(I + 1)) \cdot K_{OC\ diss}] + [(1/(I + 1)) \cdot K_{OC\ nondiss}]$$

Dove

K_{OC} : costante di ripartizione acqua-carbonio organico (L/kg)

$K_{OC\ nondiss}$: costante di ripartizione acqua-carbonio organico (L/kg) della forma non dissociata

$K_{OC\ diss}$: costante di ripartizione acqua-carbonio organico (L/kg) della forma dissociata

Nel caso non fossero disponibili dati sperimentali, il valore di $K_{OC\ diss}$ è stato stimato secondo l'approccio proposto da Franco *et al.* (Franco and Trapp, 2008; Vitale and Di Guardo, 2019) a partire dalla costante di ripartizione ottanolo acqua (K_{OW}), secondo la seguente equazione.

$$K_{OC\ diss} = 10^{(0.11 \cdot \log K_{OW} + 1.54)}$$

Infine, il valore della costante di ripartizione per il particolato sospeso, K_{d_SPM} , è stato ottenuto con la seguente equazione (Parnis and Mackay, 2020):

$$K_{d_SPM} = K_{OC} \cdot f_{OC_SPM}$$

Dove:

f_{OC_SPM} : frazione di carbonio organico (f_{OC_SPM}) presente nel particolato sospeso

f_{OC_SPM} è stato calcolato come la media pesata della frazione di carbonio organico presente nel particolato sospeso (SPM) nella laguna di Venezia, a partire dai dati riportati da (Sommerfreund et al., 2010) ed

assegnando ad ogni sottobacino un peso proporzionale alla massa di SPM presente riportata dagli stessi autori. I valori di PNEC così derivati e le costanti utilizzate nella conversione sono riportate in Tabella 2.

Essendo il valore di $PNEC_{sed}$ riferito al peso umido dei sedimenti, le concentrazioni misurate e modellate sono state quindi convertite da concentrazioni di contaminante riferite al peso secco del sedimento a valori che ne considerino il peso umido per permettere il confronto tra grandezze omogenee. La conversione è stata eseguita utilizzando il seguente procedimento:

1. Calcolo della media pesata della frazione in volume di solidi ($Sed_{S_{v/v}}$) presenti all'interno del sedimento nella laguna di Venezia, a partire dai dati riportati da (Sommerfreund et al., 2010) ed assegnando ad ogni sottobacino un peso proporzionale al volume d'acqua riportato dagli stessi autori.
2. Calcolo della frazione in massa di solidi presenti all'interno del sedimento utilizzando la seguente equazione:

$$Sed_{S_{m/m}} = (Sed_{S_{v/v}} \cdot RHO_S) / \left((Sed_{S_{v/v}} \cdot RHO_{SPM}) + \left((1 - Sed_{S_{v/v}}) \cdot RHO_W \right) \right)$$

Dove:

$Sed_{S_{m/m}}$: frazione in massa di solidi (Sed_S) presenti all'interno del sedimento (0.59)

$Sed_{S_{v/v}}$: frazione in volume di solidi (Sed_S) presenti all'interno del sedimento (0.77)

RHO_S : Densità dei solidi presenti nei sedimenti (2.4 g/cm³) (Parnis and Mackay, 2020)

RHO_W : Densità dell'acqua interstiziale presente nei sedimenti (1.0 g/cm)

3. Conversione delle concentrazioni da peso secco ($Conc_{p.s.}$) a peso umido ($Conc_{p.u.}$):

$$Conc_{p.u.} = Conc_{p.s.} \cdot Sed_{S_{m/m}}$$

Tabella 2. Valori di PNEC derivati per i sedimenti a partire dai valori di PNEC definiti per il comparto acqua e relative costanti utilizzate per la conversione. Sono evidenziati gli inquinanti con logKow maggiore di 5.

Group	Chemical	log_Kow	log Koc	KOC_undiss [L/kg]	KOC_diss [L/kg]	pKa	Kd_SPM [L/kg]	PNEC _{sw} [mg/L]	PNEC _{sed} [ng/g of wet sediment]
Estrogenic compounds	EE2 (17-alpha-ethynylestradiol)	3.67	1.94	4590	87.84	10.33	8.85E+01	2.00E-08	7.38E-04
	E2 (17-beta-estradiol)	4.01	1.98	3388	95.74	10.46	6.55E+01	1.00E-05	2.73E-01
	E1 (estrone)	3.13	1.88	18000	76.61	10.30	3.47E+02	2.50E-05	3.61E+00
Pharmaceuticals	Diclofenac	4.51	2.04	5495	108.67	4.15	2.12E+00	1.10E-05	9.72E-03
Antibiotics	Amoxicillin	0.87	1.64	871	43.22	3.20	8.39E-01	1.00E-06	3.50E-04
	Ciprofloxacin	0.28	1.57	322541	37.22	6.09	5.25E+01	1.00E-06	2.19E-02
	Erythromycin	3.06	1.88	1880	75.27	8.90	3.10E+01	5.80E-04	7.49E+00
	Clarithromycin	3.16	1.89	447	77.20	8.99	7.74E+00	2.70E-04	8.70E-01
	Azithromycin	3.16	1.89	59600	77.20	8.50	7.90E+02	2.14E-05	7.04E+00
Neonicotinoid insecticides	Imidacloprid	3.70	1.95	293	88.51	11.12	5.68E+00	1.30E-06	3.08E-03
	Clothianidin	0.90	1.64	588	43.55	11.09	1.14E+01	1.00E-07	4.76E-04
	Thiacloprid	1.26		615	0.00		1.19E+01	1.00E-08	4.97E-05
	Thiamethoxam	-0.13		382	0.00		7.42E+00	1.00E-05	3.09E-02
	Acetamiprid	0.80	1.63	267	42.46	0.68	2.39E+00	2.00E-07	2.00E-04
	Methiocarb	3.08	1.88	660	75.65	14.80	1.28E+01	1.65E-04	8.81E-01

Plant Protection Products (PPPs)	Oxadiazon	5.33		676	0.00		1.31E+01	1.40E-05	7.66E-02
	Metaflumizone	4.60		33750	0.00		6.55E+02	2.57E-05	7.02E+00
	Glyphosate	-3.20	3.15	20000	1424.00	2.54	2.76E+01	1.00E-02	1.15E+02
	Triallate	4.06		2935	0.00		5.70E+01	1.00E-07	2.37E-03
Industrial Chemicals	Bisphenol A	3.32	1.91	891	80.39	9.60	1.67E+01	2.36E-03	1.65E+01
	EHMC	6.10		13290	0.00		2.58E+02	7.50E-06	8.06E-01
PFAS	PFOA	4.81	2.07	1620	117.25	0	2.28E+00	1.19E-02	1.13E+01
	PFOS	4.49	2.03	4381	108.12	0	2.10E+00	2.50E-04	2.19E-01
Fragrances	Amyl Salicylate 1 & 2	4.78	2.07	3554	116.36	9.72	6.72E+01	1.31E-08	3.67E-04
	Oranger Crystals	2.678		682	0.00		1.32E+01	7.66E-08	4.23E-04
	Hexyl Salicylate	5.5	2.15	2736	139.64	8.17	2.80E+01	5.70E-09	6.64E-05
	Peonile	2		2630	0.00		5.11E+01	2.63E-06	5.59E-02
	Ambroxif	5.09		5250	0.00		1.02E+02	2.03E-07	8.64E-03
	Benzyl Salicylate	4.00	1.98	5626	95.50	9.72	1.06E+02	2.80E-07	1.24E-02

1.6 Calcolo degli Hazard Quotients per il sedimento

Nonostante l'elevata incertezza riferita all'estrapolazione dei valori di PNEC per i sedimenti, con i dati a disposizione è stato possibile calcolare i valori di Hazard Quotient analogamente a quanto effettuato per le acque, applicando questa volta un fattore aggiuntivo per le sostanze con logKow maggiore di 5 (REACH No 1907/2006, ECHA 2008). Per considerare un possibile assorbimento del contaminante a seguito di ingestione del sedimento, il regolamento prevede infatti un fattore moltiplicativo pari a 10 da applicare in via cautelativa al rapporto MEC (o PEC) su PNEC:

$$HQ \text{ (if } \log K_{ow} > 5) = \frac{MEC \text{ o } PEC}{PNEC_{sed}} \cdot 10$$

Il rationale definito per la matrice acquatica (Paragrafo 1.2) è stato seguito per valutare gli inquinanti emergenti oggetto di indagine in base alla valutazione di screening del rischio risultante per il comparto dei sedimenti. I risultati sono presentati nel prossimo capitolo.

1.7 Risultati e discussione

La Tabella 3 riporta i risultati in termini di HQs stimati sia utilizzando i dati di MEC (media o massima) per il sedimento che i dati di PEC (valore medio o 95%). Rispetto ai risultati ottenuti per la matrice acqua, si può notare come per la grande maggioranza dei contaminanti almeno uno dei valori di HQ superi l'unità, condizione corrispondente ad un rischio ecologico significativo.

I risultati ottenuti dimostrano l'applicabilità dell'approccio proposto, che si basa sulle linee guida per l'applicazione del regolamento REACH, e per trasparenza si è ritenuto utile riportarli interamente in questa deliverable. Tuttavia si ritiene doveroso segnalare la significativa incertezza che purtroppo caratterizza questi risultati, associata in buona parte all'assenza di dati ecotossicologici per la matrice sedimento per specie marine ed estuarine. Infatti, concentrazioni di effetto riferite al singolo contaminante emergente sono disponibili in letteratura per un numero limitatissimo di prodotti, tra cui EE2 (Maranho et al. 2014, 2015a,b) e le fragranze salicilate (dati prodotti nell'ambito della Linea 2.3), e per un numero limitato di indicatori, ovvero batteri, anfipodi, microalghe e stadi larvali di ricci di mare per EE2, anfipodi e stadi larvale di copepodi per le fragranze. Questa carenza rende impossibile, allo stato attuale, non solo la validazione ma

anche una discussione dei valori di $PNEC_{sed}$ derivati dai valori di $PNEC_{acqua}$ alla luce di risultati sperimentali relativi agli effetti ecotossicologici dei contaminanti studiati, in particolare per specie per le quali il sedimento rappresenta una sorgente di esposizione significativa (quali le specie bentoniche). L'incertezza già presente nel processo di derivazione dei $PNEC_{acqua}$ si ripercuote e si amplifica nella derivazione dei $PNEC_{sed}$, che risultano molto cautelativi e come tali rendono difficile una classificazione delle sostanze indagate in base ai potenziali rischi.

I risultati delle indagini sperimentali realizzate nella Linea 2.3 hanno evidenziato come il sedimento rappresenti una matrice che merita di essere inserita in future campagne di monitoraggio della qualità ambientale relativamente alla presenza di contaminanti emergenti, soprattutto per quei composti che per le loro caratteristiche fisico-chimiche presentano una maggiore affinità per la sostanza organica. Tuttavia, i risultati dell'attività di caratterizzazione del rischio portano a sottolineare la necessità di ulteriori approfondimenti degli effetti ecotossicologici per poter derivare delle soglie di effetto sufficientemente robuste, al fine di ridurre l'incertezza sulla valutazione e identificare con maggiore efficacia le sostanze che possono determinare un rischio significativo per l'ecosistema lagunare.

Tabella 3. Inquinanti emergenti con rispettivi valori di concentrazioni misurate (MEC_{media} e MEC_{max}), modellate (PEC_{media} e PEC_{95}) e valori soglia di non effetto ($PNEC_{sed}$). I limiti di quantificazioni sono riportati con riferimento alla stagionalità in caso di variazione. Gli HQ nei sedimenti sono evidenziati quando superano il valore significativo ($HQ > 1$). In verde gli inquinanti che sono stati esclusi dalla Watch List sulla base dei risultati per la matrice acquatica. Tutte le concentrazioni sono espresse in peso umido.

Group	Chemical	Log K _{ow}	HQ based on PECs		HQ bases on MECs		PNEC (ng/g)	Measured Concentrations							Predicted Concentrations	
			PEC/PNEC	PEC ₉₅ /PNEC	MEC/PNEC	MEC _{max} /PNEC		No detection (all MEC < MQL)	MEC _{media} (ng/g)	MEC _{max} (ng/g)	MQL (ng/g)				PEC _{media} (ng/g)	PEC ₉₅ (ng/g)
											SPRING	AUTUMN	SUMMER	WINTER		
Estrogenic compounds	EE2 (17-alpha-ethynylestradiol)	3.67	0.001	0.002	878.053	8063.802	0.0007		0.648	5.948	0.450	0.450	0.116	0.116	6.06E-07	1.43E-06
	E2 (17-beta-estradiol)	4.01	0.093	0.234	2.115	12.467	0.2727		0.577	3.400	0.543	0.543	0.101	0.101	0.02530	0.06379
	E1 (estrone)	3.13	0.024	0.059	0.268	1.951	3.6136		0.968	7.051	0.481	0.481	0.113	0.113	0.08637	0.21367
Pharmac.	Diclofenac	4.51	0.076	0.165	18.930	28.769	0.0097		0.184	0.280	0.559	0.559	0.189	0.189	0.00074	0.00160
Antibiotics	Amoxicillin	0.87	6.436	16.813	162548.318	173614.856	0.0003	x	56.844	60.714	104.659	104.659	121.429	121.429	0.00225	0.00588
	Ciprofloxacin	0.28	8.745	19.683	267.937	303.270	0.0219	x	5.865	6.638	13.276	13.276	10.404	10.404	0.19142	0.43083
	Erythromycin	3.06	0.004	0.008	0.139	0.908	7.4950		1.045	6.805	0.497	0.497	0.256	0.256	0.03184	0.05965
	Clarithromycin	3.16	0.043	0.081	0.567	4.786	0.8704		0.494	4.166	0.745	0.745	0.497	0.497	0.03730	0.07045
	Azithromycin	3.16	0.102	0.230	0.828	11.218	7.0408		5.832	78.985	1.514	1.514	1.242	1.242	0.71714	1.62054
Neonicotinoid insecticides	Imidacloprid	3.70	1.237	2.508	10.239	61.926	0.0031		0.032	0.191	0.071	0.038	0.030	0.015	0.00381	0.00772
	Clothianidin	0.90	0.807	1.631	14.619	103.897	0.0005		0.007	0.050	0.002	0.010	0.006	0.023	0.00038	0.00078
	Thiacloprid	1.26	17.386	38.861	85.668	848.036	0.0000		0.004	0.042	0.000	0.001	0.005	0.001	0.00086	0.00193
	Thiamethoxam	-0.13	0.062	0.124	0.222	0.860	0.0309		0.007	0.027	0.002	0.012	0.015	0.010	0.00190	0.00384
	Acetamiprid	0.80	2.471	5.128	14.800	201.581	0.0002		0.003	0.040	0.000	0.003	0.004	0.003	0.00049	0.00102
Plant Protection Products (PPPs)	Methiocarb	3.08	0.146	0.283	0.164	0.344	0.8809		0.145	0.303	0.606	0.606	0.016	0.016	0.12895	0.24906
	Oxadiazon	5.33	0.298	0.642	22.510	46.650	0.0766		0.172	0.357	0.714	0.714	0.019	0.019	0.00228	0.00491
	Metaflumizone	4.60	0.001	0.003	0.044	0.084	7.0165		0.312	0.586	1.172	1.172	0.140	0.140	0.00913	0.01912
	Glyphosate	-3.20	0.001	0.003	0.018	0.101	115.1965		2.031	11.646	0.543	0.543	0.543	0.543	0.13634	0.31344
	Triallate	4.06	2.735	5.914	1051.992	1051.992	0.0024	x	2.498	2.498	4.995	4.995	4.995	4.995	0.00649	0.01404
Industrial Chemicals	Bisphenol A	3.32			0.379	6.129	16.4853		2.065	101.035	0.371	0.249	0.571	0.571		
	EHMC	6.10			6.941	47.086	0.8063		6.241	3.797	0.364	0.364	0.364	0.364		
PFAS	PFOA	4.81			0.006	0.029	11.2866		0.560	0.328	0.048	0.048	0.078	0.130		
	PFOS	4.49			0.192	0.795	0.2187		0.067	0.174	0.038	0.038	0.037	0.037		
Frangrances	Amyl Salicylate	4.78			12845.073	42662.557	0.0004		0.042	15.643	0.253	0.253	0.253	0.253		
	Oranger Crystals	2.68			1619.280	5528.134	0.0004		4.710	2.336	0.525	0.525	0.525	0.525		
	Hexyl Salicylate	5.50			457542.889	1442144.710	0.0001		0.684	9.575	0.182	0.182	0.182	0.182		
	Peonile	2.00			18.556	85.456	0.0559		3.038	4.777	0.262	0.262	0.262	0.262		
	Ambrofix	5.09			799.337	4783.372	0.0086		1.037	4.132	0.438	0.438	0.438	0.438		
	Benzyl Salicylate	4.00			45.094	111.644	0.0124		0.690	1.382	0.233	0.233	0.233	0.233		

2. Conclusioni

L'obiettivo principale di questo lavoro era la definizione di una Watch List di contaminanti emergenti per la laguna di Venezia, ovvero una lista di sostanze che si suggerisce di inserire nei piani di monitoraggio futuri della qualità dell'ambiente (affiancandoli alle sostanze prioritarie attualmente monitorate) per i loro potenziali rischi ecologici.

La Watch List definita come risultato delle attività della Linea 2.3 è frutto dell'integrazione di diverse tipologie di dati: i risultati ottenuti dal monitoraggio preliminare dei contaminanti chimici nelle acque e nei sedimenti della laguna (MEC), le stime di esposizione ottenute attraverso l'applicazione di un modello multicompartimentale (PEC), i dati relativi alla caratterizzazione degli effetti ecotossicologici dei contaminanti su organismi acquatici marini e estuarini, ottenuti da letteratura o generati dalla attività sperimentali del WP2.3.3 e utilizzati per la derivazione di valori di PNEC. Questi dati sono stati integrati attraverso un'analisi di rischio ecologico di screening basata sul metodo degli Hazard Quotients (HQ). Sono stati inoltre definiti alcuni criteri, organizzati in un diagramma di flusso, per definire la "priorità" di inserimento di ciascuna sostanza nella Watch List. Tale diagramma si presta ad essere usato anche in futuro, qualora diventassero disponibili ulteriori dati sui contaminanti studiati o su ulteriori composti, in quanto copre tutte le casiste possibili in termini di disponibilità dei dati e di loro valori.

La Watch List lagunare relativa al comparto acqua che è stata ottenuta risulta composta da quattro prodotti fitosanitari (Imidacloprid, Clothianidin, Thiacloprid, Acetamiprid, tutti appartenenti alla classe dei neonicotinoidi), un farmaco (Diclofenac), un antibiotico (Ciprofloxacina), un prodotto industriale (EHMC), un PFAS (PFOS), e tutte le fragranze considerate (Amyl salicylate, Oranger Crystals, Hexyl Salicylate, Peonile, Ambroxol, Benzyl Salicylate).

Vi sono poi delle sostanze che si è ritenuto di dover "segnalare" in quanto caratterizzate da carenze conoscitive importanti che non permettono di arrivare ad una conclusione in merito al loro inserimento nella Watch List lagunare. È questo il caso di tre contaminanti (EE2, Amoxicillina e Triallate), le cui concentrazioni rilevate non sono mai state superiori al rispettivo limite di quantificazione analitica (MQL), il quale però, allo stesso tempo, supera il valore di PNEC, rendendo così incerto il rischio calcolato. Per queste sostanze risulta fondamentale un approfondimento sulla derivazione del PNEC, per garantire che sia basato su dati per un numero sufficiente di specie, e anche sul possibile miglioramento della sensibilità del metodo analitico.

L'approccio proposto per la WL della matrice acqua può essere applicato anche alla matrice sedimento. Tuttavia, l'estrema scarsità di dati ecotossicologici per specie marine ed estuarine per la matrice sedimento relativamente ai contaminanti considerati ha spinto a derivare i valori di soglia di non effetto (PNEC_{sed}) a partire da quelli ottenuti per le acque, generando così una significativa incertezza nei risultati. La maggior parte delle sostanze rientrerebbe nella Watch List, suggerendo come questa matrice meriti di essere inserita in future campagne di monitoraggio della qualità ambientale (soprattutto per quei contaminanti emergenti che presentano una maggiore tendenza a ripartirsi nel sedimento) nonché la necessità di ulteriori approfondimenti degli effetti ecotossicologici per poter derivare delle soglie di effetto sufficientemente robuste, al fine di ridurre l'incertezza sulla valutazione e identificare con maggiore efficacia le sostanze che possono determinare un rischio significativo per l'ecosistema lagunare.

Infine, i risultati ottenuti dall'attività di indagine sulle microplastiche meritano delle considerazioni a parte. Le analisi hanno infatti rivelato la presenza di microplastiche in tutti i campioni considerati, svelando una contaminazione lagunare diffusa. Tuttavia, l'assenza di approcci standardizzati e condivisi sulla valutazione dell'entità di questa contaminazione e dei possibili effetti per gli ecosistemi non ha reso possibile raggiungere delle conclusioni sul rischio per l'ambiente lagunare. Alla luce

dell'attenzione che questa problematica sta riscuotendo a livello nazionale e internazionale e dei continui sviluppi metodologici per la caratterizzazione di esposizione ed effetti, si suggerisce di condurre ulteriori approfondimenti sia sperimentali che modellistici per l'area lagunare.

In conclusione, l'attività di ricerca realizzata nella Linea 2.3, volta ad approfondire le conoscenze sulla contaminazione dell'ambiente lagunare da parte di contaminanti emergenti finora scarsamente o per nulla studiati, ha permesso di generare, raccogliere e valutare in maniera integrata un primo insieme di dati sperimentali e modellistici sulla problematica esaminata. La ricerca svolta è stata caratterizzata da alcune limitazioni, legate ad esempio alla possibilità di effettuare un campionamento preliminare per un numero ridotto di stazioni e di repliche temporali, all'accesso a dati pregressi limitati e/o incompleti sulla presenza ma soprattutto sugli effetti dei contaminanti target in ambienti marini e di transizione, una scelta arbitraria (per quanto ragionata e condivisa) delle sostanze inserite nel set iniziale di contaminanti da ricercare. Nonostante queste limitazioni, che sono state opportunamente considerate nell'interpretazione dei risultati, si ritiene che i risultati prodotti, a partire dalla proposta di Watch List lagunare, possano essere di interesse e utilità come primo passo per supportare una migliore comprensione e gestione dei processi di contaminazione chimica dell'ambiente lagunare.

Bibliografia

- ARPAV, (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto), 2019. Acque marino costiere - ARPAV [WWW Document]. URL <https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/file-e-allegati/soaml/nutrienti-e-solidi-sospesi/acque-marino-costiere>
- Beiras, R., Verdejo, E., Campoy-López, P., Vidal-Liñán, L., 2021. Aquatic toxicity of chemically defined micro-plastics can be explained by functional additives. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124338. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124338>
- Bisphenol A in the Canadian Environment, ENVIRONMENTAL MONITORING AND SURVEILLANCE IN SUPPORT OF THE CHEMICALS MANAGEMENT PLAN, CANADA, 2020
- German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt), 2010. BISPHENOL A - Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. An industrial chemical with adverse effects.
- Corami, F., Rosso, B., Morabito, E., Rensi, V., Gambaro, A., Barbante, C., 2021. Small microplastics (<100 µm), plasticizers and additives in seawater and sediments: Oleo-extraction, purification, quantification, and poly-mer characterization using Micro-FTIR, *Sci. Total Environ.*, 797, 148937, [10.1016/j.scitotenv.2021.148937](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148937)
- Corami, F., Rosso, B., Roman, M., Picone, M., Gambaro, A., Barbante, C. 2020a. Evidence of small microplastics (<100 µm) ingestion by Pacific oysters (*Crassostrea gigas*): A novel method of extraction, purification, and analysis using Micro-FTIR. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111606. [10.1016/j.marpolbul.2020.111606](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111606)
- Corami, F., Rosso, B., Sfriso, A. A., Gambaro, A., Mistri, M., Munari, C., & Barbante, C. (2022). Additives, plasticizers, small microplastics (< 100 µm), and other microlitter components in the gastrointestinal tract of commercial teleost fish: Method of extraction, purification, quantification, and characterization using Micro-FTIR. *Marine Pollution Bulletin*, 177, 113477.
- Direttiva Acque Naturali EU 2020/2184
- Franco, A., Trapp, S., 2008. Estimation of the soil-water partition coefficient normalized organic carbon for ionizable organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1995–2004. <https://doi.org/10.1897/07-583.1>
- Iannilli, V., Pasquali, V., Setini, A., Corami, F., 2019. First evidence of microplastics ingestion in benthic amphipods from Svalbard. *Environ. Res.* 179, 108811. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108811>
- Mackay, D., 2001. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*, Second Edition, 2nd Ed. ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420032543>
- Maranho, L.A., Baena-Nogueras, R.M., Lara-Martín, P.A., et al (2014) Bioavailability, oxidative stress, neurotoxicity and genotoxicity of pharmaceuticals bound to marine sediments. The use of the polychaete *Hediste diversicolor* as bioindicator species. *Environ Res* 134:353–365. doi: [10.1016/j.envres.2014.08.014](https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.08.014)
- Maranho, L.A., André, C., DelValls, T.A., et al. (2015a) Toxicological evaluation of sediment samples spiked with human pharmaceutical products: Energy status and neuroendocrine effects in marine polychaetes *Hediste diversicolor*. *Ecotoxicol Environ Saf* 118:27–36. doi: [10.1016/J.ECOENV.2015.04.010](https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.04.010)
- Maranho, L.A., Garrido-Pérez, M.C., DelValls, T.A., Martín-Díaz, M.L. (2015b) Suitability of standardized acute toxicity tests for marine sediment assessment: pharmaceutical contamination. *Water, Air, Soil Pollut* 226:65. doi: [10.1007/s11270-014-2273-6](https://doi.org/10.1007/s11270-014-2273-6)
- Parnis, J.M., Mackay, D., 2020. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*, Third Edition, 3rd Ed. ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. <https://doi.org/10.1201/9780367809829>

Posthuma, L., Altenburger, R., Backhaus, T., Kortenkamp, A., Müller, C., Focks, A., de Zwart, D., Brack, W., 2019. Improved component-based methods for mixture risk assessment are key to characterize complex chemical pollution in surface waters. *Environ. Sci. Eur.*, 31:70, <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0246-5>.

Ragas, A.M.J., Kettelarij, J., Oldenkamp, R., 2019. ePiE - Exposure to pharmaceuticals present in the environment - technical model description. Nijmegen, The Netherlands.

Simon-Delso N, Amaral-Rogers V, Belzunces LP, Bonmatin JM, Chagnon M, Downs C, et al. (2015). Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*; 22: 5-34.

Sommerfreund, J.K., Gandhi, N., Diamond, M.L., Mugnai, C., Frignani, M., Capodaglio, G., Gerino, M., Bellucci, L.G., Giuliani, S., 2010. Contaminant fate and transport in the Venice Lagoon: Results from a multi-segment multimedia model. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.11.005>

Vitale, C.M., Di Guardo, A., 2019. A review of the predictive models estimating association of neutral and ionizable organic chemicals with dissolved organic carbon. *Sci. Total Environ.* 666, 1022–1032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.340>