



Venezia2021

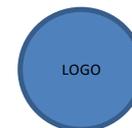
Linea 2.3

Contaminanti emergenti in laguna, esposizione ed effetti

Responsabile di Linea

Andrea Gambaro (UNIVE-DAIS)

*La riunione plenaria
Venezia, 2-3 aprile 2019*



Linea 2.3: Obiettivi specifici

Gli obiettivi specifici della Linea 2.3 sono quindi quelli di approfondire la conoscenza sullo stato di contaminazione delle acque, sedimenti e biota della laguna di Venezia da parte dei **contaminanti emergenti**, di individuarne le **principali sorgenti** e di indagarne la loro **distribuzione** e il destino nell'ambiente acquatico lagunare, sia **sperimentalmente** che **modellisticamente**. Attraverso la valutazione degli **effetti ecotossicologici** e del **rischio ambientale** associato a questi contaminanti verranno identificate quali classi o singole sostanze (ed eventuali prodotti di biodegradazione) richiedono di essere incluse in **future attività di monitoraggio**.

Inquinanti Emergenti

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

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

WATCH LIST

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

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

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

Sostanze appartenenti all'elenco di controllo (Watch List)

Sostanza/gruppo di sostanze della Watch List

17-alfa-etinilestradiolo (EE2)

17-beta-estradiolo (E2)

estrone (E1)

diclofenac

2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo (BHT)

4-metossicinnamato di 2-etilesile (EHMC)

Antibiotici macrolidi

(eritromicina, claritromicina, azitromicina)

Metiocarb

Neonicotinoidi

(imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidin, acetamiprid)

Ossadiazone

Tri-allato

Tipologia/utilizzo

Sostanza farmaceutica - estrogeno di sintesi

Estrogeno naturale (uomo, animali)

Sostanza farmaceutica (naturale o di sintesi)

Estrogeno naturale prodotto di degradazione di E2

Sostanza farmaceutica (uso umano e veterinario)

Antiossidante (contenuto in alimenti, cosmetici, materiali)

Filtro UV (contenuto in cosmetici, materiali)

Sostanze farmaceutiche (uso umano e veterinario)

Insetticida, acaricida, molluschicida

Insetticidi, molluschicidi (uso agricolo, veterinario)

Erbicida

Erbicida

Metodologie

Il progetto di ricerca prevede una fase di **identificazione** di un *set* di inquinanti emergenti potenzialmente rappresentativi per la laguna di Venezia in base a produzione o uso di prodotti cosmetici, farmaceutici, agricoli. Opportunamente integrati con **misure sperimentali** ecotossicologiche e di concentrazione dei contaminanti emergenti nelle matrici ambientali acqua, sedimento e biota, i dati di produzione/emissione consentiranno di realizzare un bilancio di massa allo scopo di determinare le concentrazioni ambientali previsionali (PEC) funzionali poi alla **stima del rischio** ambientale.

Metodologie

- Analisi chimiche di sedimenti e acqua, per conoscere i livelli di inquinanti emergenti nella laguna;
- Analisi chimiche sul biota per valutare il bioaccumulo;
- Indagini ecotossicologiche al fine di determinare la tossicità di singoli contaminanti emergenti e di miscele di contaminanti ed il loro eventuale contributo alla tossicità nelle matrici ambientali acqua e sedimento;
- Valutazione degli effetti mediante analisi di biomarker in condizioni di esposizione controllate in specie sentinella.
- Le informazioni ottenute dai vari tipi di indagine verranno integrate al fine di valutare il rischio associato alla presenza di inquinanti emergenti in laguna, in confronto con i contaminanti prioritari, e di conseguenza valutare la necessità di un eventuale monitoraggio di questo tipo di inquinanti - o di alcune specifiche classi di questi – nelle matrici ambientali nel lungo termine.



Dese

Palude Maggiore

Sant' Erasmo

Ospedale

Sacca Sessola

Petta di Bo

Analisi chimiche

Campioni di acque, sedimento e biota verranno preparati ed analizzati per la determinazione di inquinanti emergenti presenti nella *Watch List* (analisi *targeted*) e per l'identificazione di composti con caratteristiche di inquinanti emergenti (analisi *untargeted*).

Analisi *targeted*

L'analisi *targeted* si occuperà della quantificazione di inquinanti emergenti già noti ed in particolare i composti e gruppi inseriti nella *Watch List*, con l'aggiunta di fragranze, glifosati e microplastiche. Per i composti della *Watch List* ed i glifosati l'analisi verrà effettuata in cromatografia liquida ad alte prestazioni accoppiata a spettrometria di massa *tandem* a triplo quadrupolo (HPLC-MS/MS). Le fragranze verranno analizzate in gas cromatografia - spettrometria di massa a bassa risoluzione (GC-LRMS). L'analisi delle microplastiche verrà effettuata in micro-FTIR.

Analisi *untargeted*

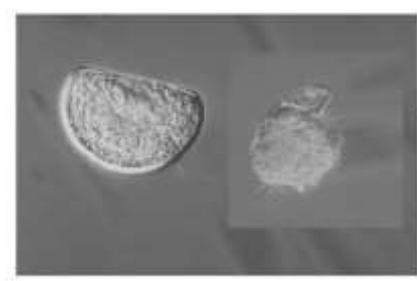
Per l'identificazione di composti incogniti con caratteristiche di contaminanti emergenti verrà utilizzata una tecnica di spettrometria di massa ad alta risoluzione (HR-MS, LTQ-Orbitrap).

Test di tossicità

Indagini su campioni ambientali

L'attività prevede l'esecuzione di test rivolti a valutare effetti a medio-lungo termine, su:

- tasso di crescita degli anfipodi (Cr/Sed)
- sviluppo larvale dei copepodi (SubCr/Sed, SubCr/Wat)
- sviluppo larvale dei molluschi bivalvi (SucCr/Wat)



Tipo di esposizione

SubCr = test subcronico

Cr = test cronico

Matrice test

Sed = sedimento

Wat = acqua superficiale

Test di tossicità

Indagini su campioni artificiali (spiking in laboratorio)

L'attività prevede la misura degli effetti tossici di singoli contaminanti emergenti (o di miscele) aggiunti in concentrazioni note a campioni di controllo (acqua o sedimento), nei confronti di:

- tasso di crescita degli anfipodi (Cr/Sed)
- sviluppo larvale dei copepodi (SubCr/Sed, SubCr/Wat)
- ciclo vitale dei copepodi (Cr/Wat)
- sviluppo larvale di molluschi bivalvi (SubCr/Wat)

Tipo di esposizione

SubCr = test subcronico

Cr = test cronico

Matrice test

Sed = sedimento

Wat = acqua superficiale

Test di tossicità

Verranno applicate metodiche innovative atte a identificare risposte biologiche a determinati inquinanti nella specie *Ruditapes philippinarum*. L'applicazione di indagini trascrittomiche mediante metodica RNA-seq, al momento ancora poco utilizzata in indagini ecotossicologiche, permetterà la caratterizzazione dei profili trascrittomici in seguito alle esposizioni a specifici inquinanti in concentrazioni simili a quelle rilevate attualmente e in possibili scenari futuri in laguna di Venezia.

- **Stima dei valori di PEC**, l'attività modellistica prevista consisterà a) nello sviluppo di un inventario di emissioni dei contaminanti emergenti individuati e b) nello sviluppo di un bilancio di massa che sarà realizzato utilizzando strumenti modellistici consoni
- **Valutazione del rischio ecologico** dei contaminanti emergenti identificati, verrà realizzata un'analisi di rischio di *screening*. Questa prevede, per la fase di caratterizzazione dell'esposizione e la fase di caratterizzazione degli effetti. Dovrà essere stimata per ciascun contaminante la soglia di concentrazione ambientale al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sull'ecosistema (Predicted No Effect Concentration, PNEC). I valori di PNEC possono essere derivati secondo un approccio deterministico (basato sull'utilizzo di "Assessment Factors" per considerare i diversi processi di estrapolazione necessari, ad esempio tra specie diverse o tra test acuti e cronici) o, laddove la disponibilità di dati ecotossicologici lo consenta, secondo un approccio probabilistico che ha il vantaggio di permettere di considerare l'incertezza e la variabilità nella derivazione della soglia di non effetto. La stima del rischio verrà poi effettuata per ciascun contaminante attraverso il calcolo di un Hazard Quotient dato dal rapporto PEC/PNEC.
- Per stimare il rischio ecologico cumulativo associato alla presenza contemporanea di più composti (ovvero alla presenza di miscele di contaminanti nelle matrici ambientali) sarà inoltre applicato l'approccio predittivo denominato "component-based assessment" che prevede, sulla base della modalità di azione tossica (Mode of Action, MoA) identificata per ciascuna sostanza presente nella miscela, l'applicazione del modello "Concentration Addition" nel caso di sostanze con stessa MoA o alternativamente del modello "Independent Action" nel caso di sostanze con diversa MoA.

Risultati attesi

- Inventario delle potenziali sorgenti;
- Identificazione e quantificazione attraverso analisi chimiche delle principali classi di inquinanti emergenti (Watch List laguna di Venezia);
- Identificazione dei valori di PEC (Predicted Environmental Concentration) attraverso l'integrazione di dati sperimentali e approcci modellistici;
- Identificazione di eventuali effetti cronici e sub-cronici dei contaminanti emergenti e di loro miscele su crostacei e bivalvi, a concentrazioni ecologicamente rilevanti per la laguna di Venezia;
- Identificazione di concentrazioni di non-effetto (NOEC) e/o di effetto (LOEC) per la crescita e lo sviluppo larvale di crostacei e molluschi, da utilizzare per la stima di valori di PNEC (Predicted No Effect Concentration);
- Valutazione degli effetti in specie di molluschi bivalvi di interesse commerciale attraverso lo studio di biomarkers e analisi trascrittomiche;
- Valutazione di screening del rischio ecologico per l'ambiente lagunare per singoli composti e per miscele di contaminanti emergenti.

RICADUTE

I risultati raggiunti permetteranno di ottenere una *Watch List* specifica per la laguna di Venezia, in relazione alle sue specifiche problematiche, di contaminanti emergenti e/o di emergente rilevanza. La **“*Watch List* lagunare”** sarà utile per monitoraggi attualmente condotti in Laguna per la classificazione dello stato di qualità dei corpi idrici lagunari, per quelli periodici e quelli futuri.

CRONOPROGRAMMA

TASK	anno 1												anno 2												anno 3												anno 4																																	
	tri 1			tri 2			tri 3			tri 4			tri 1			tri 2			tri 3			tri 4			tri 1																																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38																																
	1-nov-18	1-dic-18	1-gen-19	1-feb-19	1-mar-19	1-apr-19	1-mag-19	1-giu-19	1-lug-19	1-ago-19	1-set-19	1-ott-19	1-nov-19	1-dic-19	1-gen-20	1-feb-20	1-mar-20	1-apr-20	1-mag-20	1-giu-20	1-lug-20	1-ago-20	1-set-20	1-ott-20	1-nov-20	1-dic-20	1-gen-21	1-feb-21	1-mar-21	1-apr-21	1-mag-21	1-giu-21	1-lug-21	1-ago-21	1-set-21	1-ott-21	1-nov-21	1-dic-21																																
2.3.1.1 Raccolta e valutazione...																																																																						
2.3.1.2 Raccolta e valutazione...																																																																						
2.3.1.3 Raccolta e valutazione...																																																																						
					D/M																																																																	
2.3.2.1 Pianificazione campionamento...																																																																						
2.3.2.2 Messa a punto di metodi analitici...																																																																						
2.3.2.3 Analisi di inquinanti emergenti...																																																																						
					D			D			D			M																																		D																						
2.3.3.1 Messa a punto dei metodi di allevamento...																																																																						
2.3.3.2 Analisi eco tossicologiche...																																																																						
2.3.3.3 Analisi trascritto miche...																																																																						
					D																																		M		D		D																											
2.3.4.1 Sviluppo di un bilancio di massa...																																																																						
2.3.4.2 Stima dei valori di PNEC...																																																																						
2.3.4.3 Caratterizzazione del rischio																																																																						
					D																																		D		D																													

Cronoprogramma

- Identificazione
- Campionamento
- Messa a punto delle metodologie di indagine

Risultati prima deliverable D2.3.1: Analisi della letteratura relativa alla chimica, all'ecotossicologia ed al rischio dei contaminanti emergenti

Classi di contaminanti investigate:

Comporti farmaceutici (9 inquinanti);

Plant Protection products (PPPs): (6 inquinanti);

Neonicotinoidi (5 inquinanti);

Industrial chemicals (BHT, EHMC, Bisfenolo A);

Fragrances (6 inquinanti);

PFAS (7 inquinanti);

Microplastiche

- **Pochi dati sulla Laguna di Venezia: alcuni composti farmaceutici, Bisfenolo A, Fragranze, Imidacloprid (neonicotinoide), Oxadiazone.**
- **No dati su PFAS in laguna;**
- **No dati ECOTOX su: BHT, fragranze, alcuni composti farmaceutici; Triallato.**

Linea 2.3
**Contaminanti emergenti in laguna,
esposizione ed effetti**

GRAZIE PER L'ATTENZIONE