



MINISTERO DELL'ISTRUZIONE, DELL'UNIVERSITA' E DELLA RICERCA

Programmi di ricerca cofinanziati - Modello E Relazione scientifica conclusiva sui risultati di ricerca ottenuti - ANNO 2007 prot. 2007PM3TJM

1. Area Scientifico Disciplinare principale	08: Ingegneria civile ed Architettura
2. Coordinatore Scientifico del programma di ricerca	MANCINI Giuseppe
- Università	Università degli Studi di CATANIA
- Facoltà	Facoltà di INGEGNERIA
- Dipartimento/Istituto	Dip. INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE
3. Titolo del programma di ricerca	SALVAGUARDIA DEI CORPI IDRICI DALLA CONTAMINAZIONE DA COMPOSTI XENOBIOTICI: NUOVI STRUMENTI PER L'ANALISI, IL CONTROLLO ED IL TRATTAMENTO NELLE ACQUE REFLUE CIVILI ED INDUSTRIALI
4. Settore principale del Programma di Ricerca:	ICAR/03
5. Costo originale del Programma:	348.100 €
6. Quota Cofinanziamento MIUR:	165.250 €
7. Quota Cofinanziamento Ateneo:	86.002 €
8. Finanziamento totale:	251.252 €
9. Durata:	24 mesi

10. Obiettivo della ricerca eseguita

Nei corpi idrici viene rilevata, in misura sempre più consistente e frequente, la presenza di composti xenobiotici, che vi pervengono attraverso sia scarichi non depurati che tramite gli effluenti degli impianti di depurazione. In considerazione della gravità dei danni che possono derivarne, con il deterioramento delle caratteristiche qualitative di tutte le matrici, è sempre più sentita l'esigenza di limitare tali apporti inquinanti, provvedendo all'intercettazione di tutti gli scarichi, ma anche alla definizione di cicli di trattamento più adeguati, caratterizzati da tecniche di trattamento mirate. La suddetta esigenza è ben recepita a livello normativo, come è testimoniato dall'emanazione sia di Direttive Comunitarie (Direttiva 2000/60/EC) che di norme nazionali (D.Lgs. 152/06), che, per molti composti, impongono il contenimento o, addirittura, il divieto degli apporti sopra considerati.

Il livello di conoscenza dei fenomeni influenzati dalle situazioni sopra descritte risulta, spesso, scarso: poche sono le informazioni sulla presenza e consistenza nelle acque reflue di questi composti; altrettanto scarsamente noti sono gli effetti determinati dal loro accumulo nei corpi idrici ricettori, ove possono essere raggiunte concentrazioni incompatibili con la preservazione dello stato di qualità naturale dell'intero ecosistema; ridotte sono anche le conoscenze sull'efficacia dei processi depurativi nonché sui possibili danni, o ripercussioni, che i composti xenobiotici possono arrecare alle popolazioni microbiche che presiedono alla degradazione dei substrati più diffusi (composti organici ed azotati) nelle fasi biologiche degli impianti.

È evidente quindi che, per la risoluzione dei problemi appena evidenziati, e, più in generale, di tutti quelli connessi alla presenza dei composti xenobiotici nelle acque, molte ricerche devono essere ancora condotte, al fine di approfondirne numerosi aspetti ancora incogniti.

È in questo contesto che si è inserito il Progetto di ricerca proposto da docenti e ricercatori delle Università degli Studi di Catania, Napoli Federico II, Firenze e dell'Insubria, nonché del Politecnico di Milano, incentrato sull'individuazione, verifica e validazione di nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento di composti xenobiotici nelle acque reflue civili ed industriali.

Tra le tecniche di trattamento e controllo di composti xenobiotici, particolare interesse hanno destato quelle biologiche; la loro applicazione va, tuttavia verificata, valutando aspetti quali: le caratteristiche di biodegradabilità dei composti stessi; le efficienze di rimozione conseguibili con i sistemi convenzionali; i vantaggi che con tali sistemi possono ottenersi condizionando lo sviluppo microbiologico a mezzo dell'additivazione di colture microbiche pure; i vantaggi associati all'utilizzo di sistemi innovativi di trattamento.

La complessità e la varietà delle problematiche da affrontare, hanno richiesto, un approccio multi-disciplinare, con la partecipazione congiunta di esperti nel campo del trattamento delle acque, della pianificazione infrastrutturale del territorio e della microbiologia ambientale:

In sintesi, gli obiettivi specifici che si intendevano perseguire e le conseguenti attività in cui è articolato il programma di ricerca in esame hanno riguardato:

1) LA DEFINIZIONE DEI CRITERI E DELLE METODOLOGIE DI MONITORAGGIO PER LA QUANTIFICAZIONE DEL CARICO DI COMPOSTI XENOBIOTICI IN INGRESSO ED IN USCITA AGLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO: era previsto un ampio monitoraggio di composti xenobiotici nelle acque reflue influenti ad alcuni impianti di depurazione municipali o misti dell'area lombarda al fine del rilevamento di composti farmaceutici, ed eventualmente esteso anche a composti di origine industriale, consentendo di individuarne le problematiche nel monitoraggio e definirne criteri e metodologie adeguate.

2) LA PROPOSTA DI MODELLI SEMPLIFICATI PER LA VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE A SCALA DI BACINO SERVITO: era previsto lo sviluppo di un approccio alla modellazione della contaminazione ambientale da xenobiotici (farmaci nella fattispecie), tramite correlazioni matematiche

in grado di predire i carichi inquinanti in base alle caratteristiche del bacino servito dall'impianto (numero e tipologia degli abitanti gravanti, presenza e tipologia di strutture sanitarie e di insediamenti produttivi, presenza e tipologia di impianti di trattamento delle acque reflue, lunghezza della rete fognaria);

3) LA VALUTAZIONE DELLE CARATTERISTICHE DI BIODEGRADABILITÀ DI SELEZIONATI COMPOSTI XENOBIOTICI: era prevista una nutrita serie di rilevazioni sperimentali, di tipo batch, per stimare la biodegradabilità di diversi composti xenobiotici, sia derivanti dall'industria di processo che costituenti di farmaci, attraverso la determinazione del tasso di consumo per via biologica;

4) LA VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI DETERMINATI DALLA PRESENZA DI SELEZIONATI COMPOSTI XENOBIOTICI SULL'ATTIVITÀ DEI MICRORGANISMI ETEROTROFI ED AUTOTROFI DI BIODEGRADAZIONE DEI SUBSTRATI CHE TIPICAMENTE VENGONO RIMOSI NELLE FASI BIOLOGICHE DEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE: prove batch erano previste allo scopo di identificare l'influenza che la presenza di composti xenobiotici può esercitare sull'attività dei microrganismi eterotrofi ed autotrofi che operano all'interno degli impianti di depurazione come pure il relativo adsorbimento sui fanghi, per differenti tipologie di composti xenobiotici e per differenti tempi di contatto.

5) LA MESSA A PUNTO DI MODELLI PREDITTIVI, IDONEI A CORRELARE LE CARATTERISTICHE DI BIODEGRADABILITÀ DEI COMPOSTI XENOBIOTICI ALLA LORO STRUTTURA CHIMICA: utilizzando i dati derivanti dall'attività di cui all'obiettivo 2, ma anche avvalendosi delle informazioni omologhe, riportate in letteratura, era prevista l'identificazione di relazioni idonee a correlare le caratteristiche di biodegradabilità dei composti xenobiotici alla loro struttura chimica, attraverso il ricorso a modelli predittivi di tipo QSBR - (Quantitative Structure Biodegradability Relationships).

6) LA VALUTAZIONE DELLE CONSEGUENZE DELL'ADDITIVAZIONE DI SPECIE MICROBICHE ETEROTROFE PURE SUI MECCANISMI DEPURATIVI CHE COINVOLGONO I COMPOSTI XENOBIOTICI: un'estesa indagine sperimentale era preventivata allo scopo di valutare i vantaggi associati alla additivazione di specie microbiche eterotrofe pure nelle unità di trattamento alimentate con acque reflue contenenti una particolare classe di xenobiotici organoalogenati recalcitranti, quali gli ignifughi difenileteri polibromurati (PBDE) e i surfattanti fluorurati PFOS;

7) LA DETERMINAZIONE DELL'EFFICACIA DI PROCESSI TRADIZIONALI ED INNOVATIVI NELLA RIMOZIONE DI SELEZIONATI COMPOSTI XENOBIOTICI DA ACQUE REFLUE CIVILI D INDUSTRIALI: avvalendosi di impianti pilota o a scala di laboratorio, era prevista una nutrita serie di esperimenti volti a determinare la possibilità di operare la rimozione dalle acque di diversi composti xenobiotici per via chimica, fisica e biologica. La rimozione chimico-fisica doveva essere testata su schemi di trattamento di tipo tradizionale (precipitazione chimica ed adsorbimento su carbone attivo). Gli impianti biologici considerati erano previsti sia di tipo tradizionale a colture sospese, che innovativi, quali MBR, TTB e OBR.

11. Descrizione della Ricerca eseguita e dei risultati ottenuti

Con riferimento all'OBIETTIVO 1, si è scelto di indagare in aree distinte delle regioni Lombardia e Toscana il settore dei farmaci e dei PBDE. Per i farmaci sono stati selezionati la Carbamazepina (CBZ) e l'Oxcarbazepina (OX-CBZ), per le caratteristiche indicate in Tabella 1:

TABELLA 1 REQUISITI RICHIESTI PER LA SCELTA DEL FARMACO DA MONITORARE

CARATTERISTICA

- 1 Sono farmaci per uso esclusivamente umano,**
- 2 Sono farmaci distribuiti esclusivamente dal Servizio Sanitario Nazionale,**
- 3 Sono farmaci per malattie croniche, con assunzione stabile e duratura nel tempo,**
- 4 I quantitativi distribuiti sono significativi,**
- 5 Le molecole sono analizzabili secondo procedure note anche nelle acque reflue,**
- 6 Sono presenti già alcuni dati su esperienze di monitoraggio,**
- 7 Sono noti vari loro metaboliti e i principali flussi di escrezione.**

Per individuare le masse dei due farmaci in fognatura sono state contattate le ASL di Varese e Pavia.

L'ASL di Varese ha però fornito solo i quantitativi dei due farmaci distribuiti ai pazienti per tutto il territorio provinciale; è stato quindi necessario estrapolare un dato teorico basandosi sul quantitativo medio pro capite di farmaco distribuito a livello provinciale, sulla popolazione dei singoli Comuni (ISTAT) e sulla quota servita dalla fognatura.

L'ASL di Pavia ha fornito dati più dettagliati con i quantitativi di farmaci distribuiti ai pazienti residenti nei 5 Comuni serviti dall'impianto di trattamento centralizzato.

Sono state contattate anche tutte (7) le strutture sanitarie presenti nella città di Pavia ma solo il Policlinico Universitario ha fornito una risposta.

E' stata svolta anche un'indagine presso alcune farmacie per valutare se un quantitativo significativo di questi farmaci fosse distribuito direttamente a carico dei pazienti e quindi senza il controllo della ASL. Questa quota è risultata irrilevante (TABELLA 2).

TABELLA 2 CARICHI DEI FARMACI SELEZIONATI SUI DUE BACINI STUDIATI

	anni	2006	2007	2008	2009
Pavia [kg/anno] CBZ		38,2	38,1	39,3	n.d.
Variazione annua		-	-0,3%	+3,2%	
Pavia [kg/anno] OXCZ		12,4	13,2	16,8	n.d.
Variazione annua		-	+6,4%	+27,2%	
Varese [kg/anno] CBZ		470,7	479,1	483,1	482,8
Variazione annua		-	+1,7%	+0,8%	-0,1%
Varese [kg/anno] OXCZ		161,8	165,4	166,1	167,3
Variazione annua		-	+2,2%	+0,4%	+0,7%
Policlinico Pavia [kg/anno] CBZ		n.d.	n.d.	0,87	n.d.
Policlinico Pavia [kg/anno] OXCZ		n.d.	n.d.	0,54	n.d.

Dei due impianti monitorati il primo (160.000 a.e.), a servizio di Pavia e di 5 piccoli comuni vicini, ha trattamento a fanghi attivi a basso carico (CF = 0,15 [kg BOD5/kg SS]) ed è alimentato con un liquame urbano.

Il secondo (300.000 a.e.), a Sant'Antonino Ticino (SAT), è alimentato con un liquame misto. Il trattamento include una denitrificazione biologica, ossidazione-nitrificazione a fanghi attivi a basso carico (CF = 0,1 [kg BOD5/kg SS]), filtrazione terziaria, ossidazione con ozono, disinfezione con ipoclorito di sodio, e lagunaggio con infiltrazione diretta in falda del 30% della portata alimentata.

Per il calcolo delle concentrazioni teoriche dei farmaci nei reflui (TABELLA 3) sono state considerate le portate mensili (2008) agli impianti e i quantitativi di farmaci come valori annuali a Varese e mensili a Pavia, dichiarati dalle ASL. Per la zona di Varese sono state estrapolate dal totale le quantità teoricamente distribuite nei 27 Comuni serviti dall'impianto di S.A.T.; di queste si è poi considerata in fognatura una quota di farmaco escreto immutato pari al 3%.

TABELLA 3 RANGE DELLE CONCENTRAZIONI STIMATE IN INGRESSO AGLI IMPIANTI

	Carbamazepina		Oxcarbazepina	
Pavia [ng/L]	Min 57,1	Max 99,6	Min 23,7	Max 54,2
Varese [ng/L]	Min 88,9	Max 170,1	Min 30,6	Max 58,5

L'istogramma delle medie dei risultati ottenuti dal monitoraggio dell'impianto di Pavia indica una tendenza all'aumento dei metaboliti di CBZ e di OXCZ in uscita all'impianto e una tendenza alla diminuzione per i due farmaci CBZ e OXCZ tal quali (FIGURA 1).

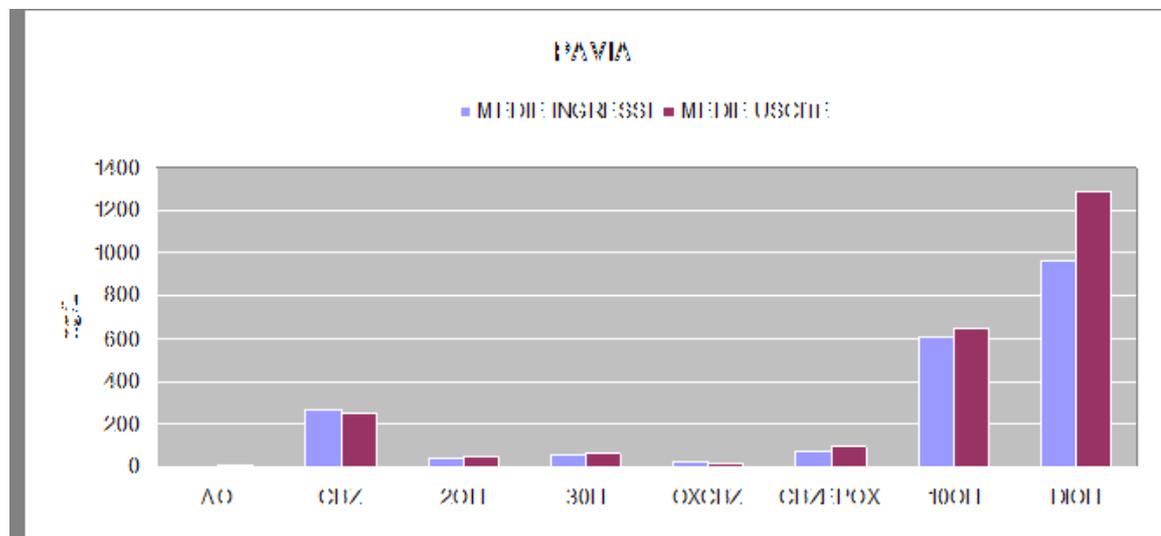


FIGURA 1 CONCENTRAZIONI IN INGRESSO E IN USCITA, DALL'IMPIANTO DI PAVIA, DEI FARMACI E RELATIVI METABOLITI

Per l'impianto di S.A.T. si è analizzata l'efficacia dei diversi stadi di trattamento (FIGURA 2), evidenziando comportamenti particolari (aumento della CBZ dopo la fase di trattamento biologico; efficacia dell'ozonizzazione nell'abbattimento della maggior parte dei composti osservati).

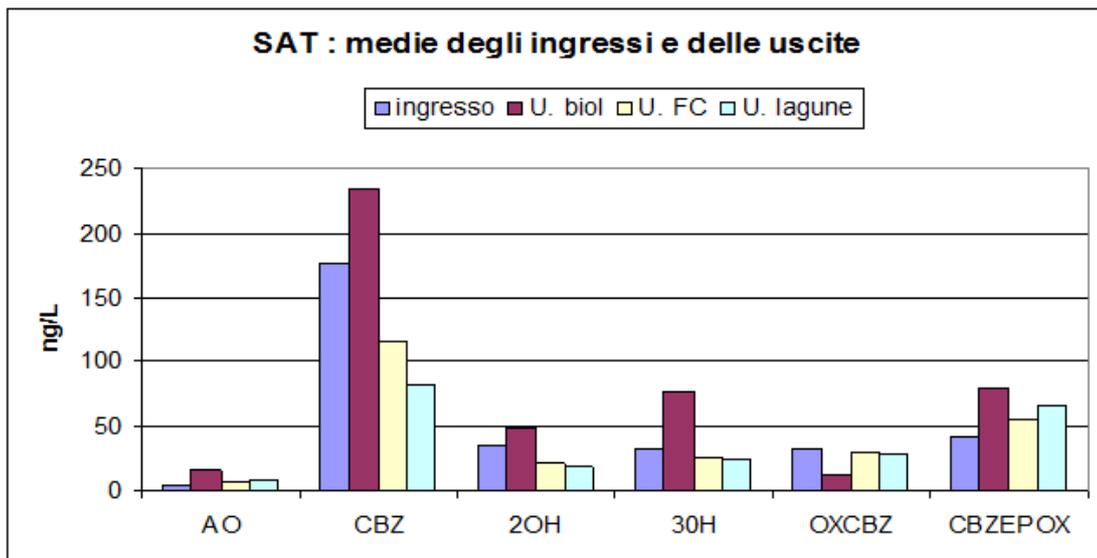


FIGURA 2 CONCENTRAZIONI IN INGRESSO E IN USCITA, DALL'IMPIANTO DALL'IMPIANTO DI SANT'ANTONINO TICINO (SAT), DEI FARMACI E RELATIVI METABOLITI

METODICA ANALITICA SVILUPPATA

La metodica analitica è stata sviluppata a partire dalla metodologia di M. Leclercq (2009), tenendo conto delle differenze tra lo strumento utilizzato (UPLC-MS/MS) e quello di Leclercq (HPLC-MS); inoltre il riconoscimento degli analiti è stato ottenuto con un metodo di massa in MRM, non in SIR: tutti gli analiti sono stati infusi direttamente nello spettrometro di massa per ottenere le transizioni specifiche.

In estrema sintesi il metodo analitico sviluppato prevede le seguenti fasi:

1. Allestimento di una curva di taratura
2. Aggiunta di standard interno e filtrazione dei campioni di acqua con filtri monouso in nitrocellulosa.
3. Estrazione in fase solida (SPE) con cartucce Oasis HLB da 60 mg
4. Concentrazione degli eluati ottenuti dall'SPE in concentratore centrifugo (fattore di concentrazione finale =500).
5. Risospensione dei campioni e iniezione in UPLC-MS/MS.

RISULTATI INDAGINE SUI PBDE

Una ulteriore ricerca è stata effettuata per scoprire il range delle concentrazioni dei PBDE in ingresso e in uscita negli impianti misti (civile più industriale) dell'area vasta Firenze-Prato-Pistoia (1 impianto) e dell'area Milano-Varese (4 impianti). Fra le tecniche strumentali utilizzate vi sono la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (GC/HRMS) e la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa con detector a ionizzazione chimica negativa (GC/MS NCI mode). Per le prime analisi conoscitive di tipo semiquantitativo è stato impiegato invece il test ELISA (kit rapido specifico per i PBDE).

L'indagine analitica, ha evidenziato (FIGURA 3-5) come tutte le acque e i fanghi analizzati contenessero PBDE in concentrazioni rilevanti. I valori riscontrati oscillavano nelle acque di ingresso e di uscita da un massimo di 2100 ng/litro a un minimo di 0,2 ng/litro, mentre nei fanghi attivi da un massimo di 12.000 ng/g a un minimo di 30 ng/g.

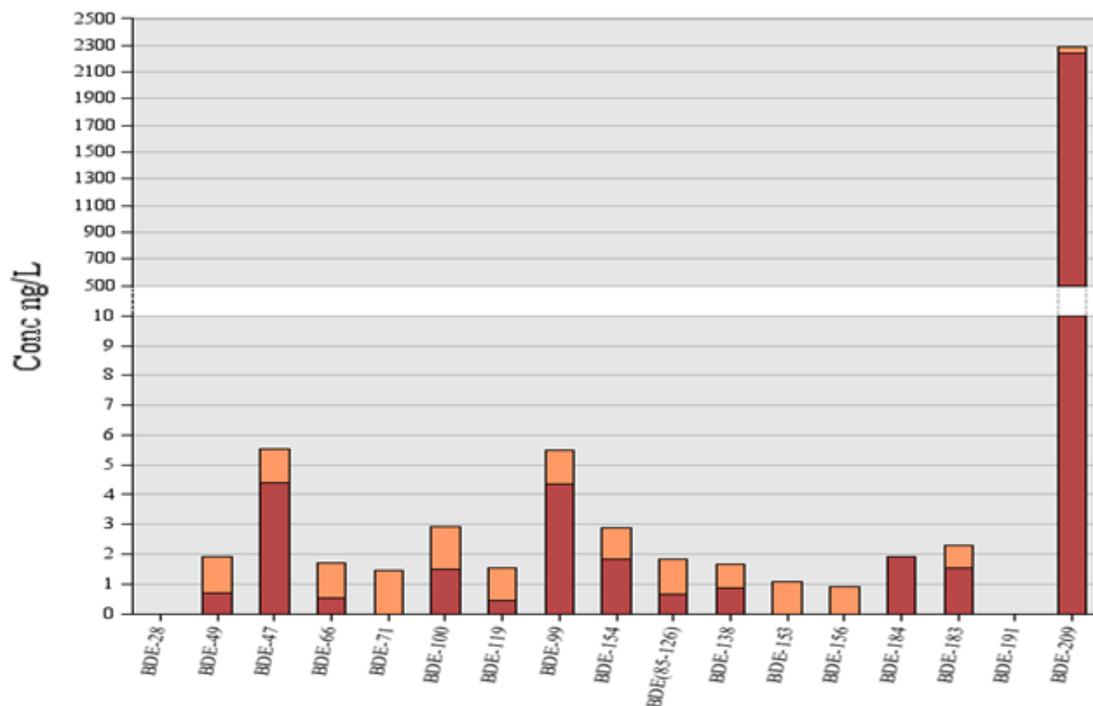


FIGURA 3 PCB NELL'IMPIANTO TUSCANO. CONCENTRAZIONE MEDIA PCB (ACQUA INGRESSO): FASE DISSOLTA E FASE PARTICOLATA)

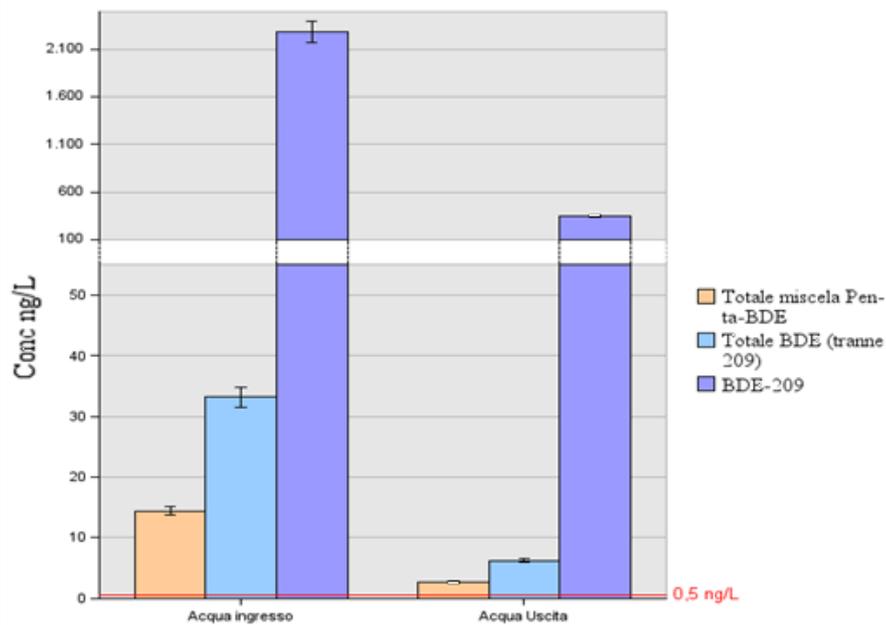


FIGURA 4 PCB NELL'IMPIANTO TUSCANO. CONCENTRAZIONE MEDIA MISCELA PENTA E DELLA BDE (ACQUA INGRESSO) E ACQUA USCITA IMPIANTO)

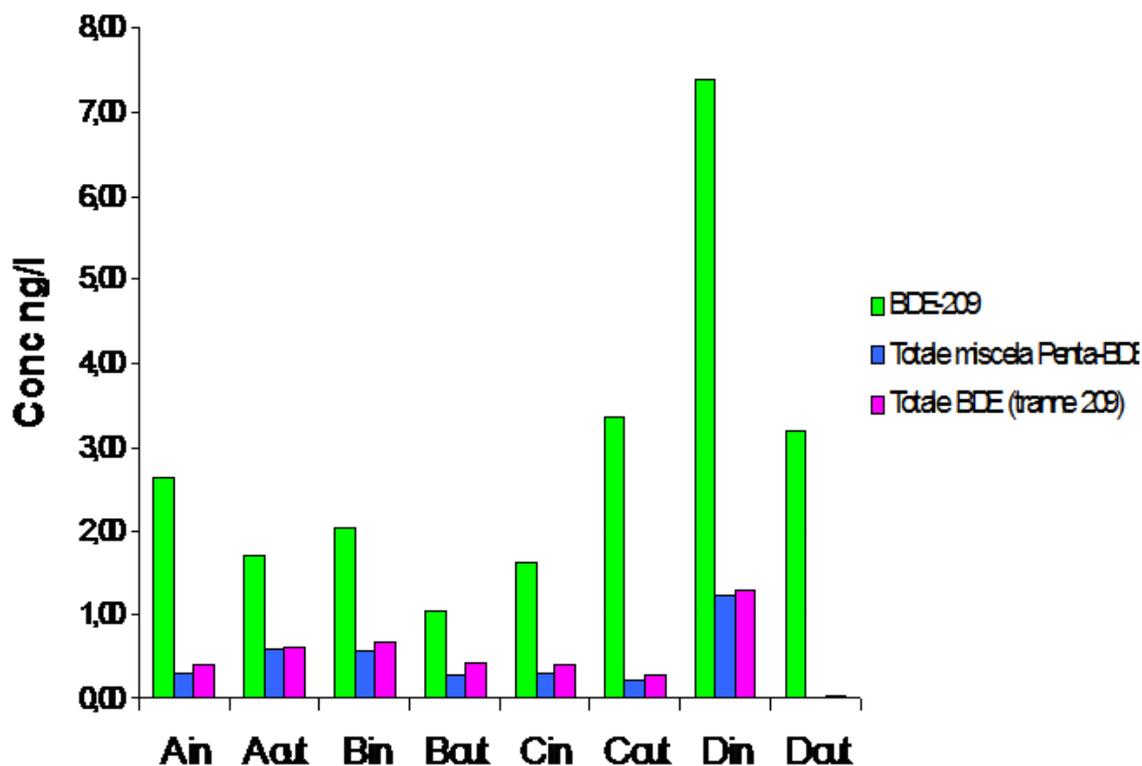


FIGURA 5 RISULTATI PBDE NEI 4 IMPIANTI LOMBARDI FASE DISCIOLTA (INGRESSO: IN; USCITA: OUT)

Con riferimento all'OBIETTIVO 2, dall'esperienza acquisita nell'ambito del progetto non sembra agevole sviluppare dei modelli affidabili che portino a dedurre le concentrazioni dei farmaci presenti nelle acque reflue partendo da semplici dati di popolazione servita dalla rete fognaria e dai dati delle ASL. Le nuove conoscenze farmacologiche e le strategie commerciali delle case farmaceutiche portano alla sostituzione di alcuni farmaci con altri e a nuovi usi di farmaci presenti sul mercato anche da molto tempo. Le scelte di prescrizione dei medici di base influenzano i quantitativi distribuiti senza che si possano fare previsioni precise. In TABELLA 4 vengono comunemente riportati i valori medi pro-capite per i due farmaci investigati:

TABELLA 4 VALORI MEDI PROCAPITE PER I FARMACI INVESTIGATI E LORO VARIABILITÀ

	Quantitativo medio distribuito	Variazione
	[mg/ab - a]	[%]
Pavia CBZ	441	-
Pavia OXCZ	162	-
Varese CBZ	557	+ 26
Varese OXCZ	192	+18

Le variazioni tra le due zone sono risultate troppo rilevanti per poter estrapolare delle stime affidabili a livello territoriale.

Con riferimento all'OBIETTIVO 3, una parte della ricerca è stata orientata, per i 20 composti xenobiotici indicati in TABELLA 5, alla determinazione della costante cinetica di biodegradazione (K_{bio}) sulla base delle cinetiche di Michaelis-Menten e di Monod a partire da coppie di punti sperimentali (t , S_0/S).

TABELLA 5 COMPOSTI XENOBIOTICI CONSIDERATI NEL CORSO DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE		
	Composto	Formula della molecola
1	1,3-Dinitrobenzene	$(O_2N)_2C_6H_4$
2	2,4-Dinitrophenol	$(O_2N)_2C_6H_3OH$
3	3,5-Dinitrobenzoic acid	$(O_2N)_2C_6H_3COOH$
4	4-Nitroaniline	$NH_2C_6H_4NO_2$
5	2-Chloro-4-nitrophenol	$Cl C_6H_3(NO_2)OH$
6	2,6-Dichlorophenol	$Cl_2C_6H_3OH$
7	4-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$
8	Nitrobenzene	$(O_2N)C_6H_5$
9	3-Nitrobenzoic acid	$(O_2N)C_6H_4COOH$
10	4-Chlorophenol	$Cl C_6H_4OH$
11	o-Cresol	$CH_3C_6H_4OH$
12	2,3-Dimethylphenol	$(CH_3)_2C_6H_3OH$
13	Phenol	C_6H_5OH
14	4-Hydroxybenzoic acid	OHC_6H_4COOH
15	Benzoic acid	C_6H_5COOH
16	3,4-Dihydroxybenzoic acid	$(OH)_2C_6H_3COOH$
17	Benzene	C_6H_6
18	Gallic acid	$(OH)_3C_6H_2COOH$
19	Ortophtalic acid	$C_6H_41,2-(COOH)_2$
20	Terephthalic acid	$C_6H_41,4-(COOH)_2$

Per ciascun composto preso in esame, sono stati condotti, in triplo e in modalità batch, test di degradazione biologica con modalità ripetuta un numero di volte variabile tra 7 e 9. Ciò al fine di acclimatare la biomassa, condizione riscontrabile, nel grafico [S0/S, t], dalla sovrapposizione delle curve di biodegradazione corrispondenti a due ricariche successive (in FIGURA 7 l'esito di una delle prove).

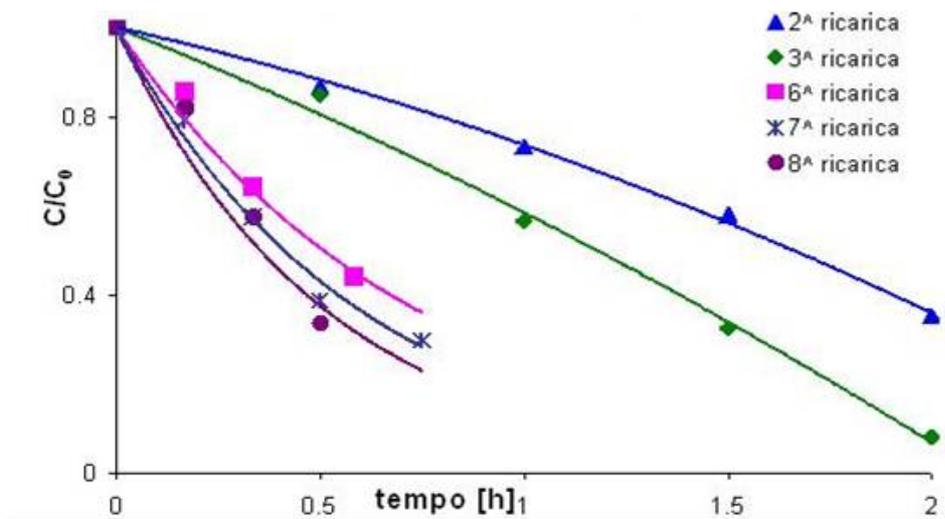


FIGURA 7 CONSUMO DEL SUBSTRATO AL VARIARE DEL TEMPO E DEL NUMERO DI RICARICA

I risultati delle analisi (HPLC) hanno permesso, per ciascun composto xenobiotico considerato, di definire nel grafico $[\ln(S_0/S), t]$, i punti per i quali far passare la retta di regressione, il cui coefficiente angolare rappresenta proprio il valore della costante biologica cercata (TABELLA 6).

**TABELLA 6 VALORI DELLE COSTANTI CINETICHE DI
BIODEGRADAZIONE PER I 20 COMPOSTI XENO BIOTICI CONSIDERATI
NEL CORSO DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE**

	Composto	Formula della molecola	k_{bio} [h^{-1}]
1	1,3-Dinitrobenzene	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4$	0.04
2	2,4-Dinitrophenol	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	0.03
3	3,5-Dinitrobenzoic acid	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	0.01
4	4-Nitroaniline	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	0.36
5	2-Chloro-4-nitrophenol	$\text{Cl C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$	0.07
6	2,6-Dichlorophenol	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	0.25
7	4-Nitrophenol	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	0.33
8	Nitrobenzene	$(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_5$	0.24
9	3-Nitrobenzoic acid	$(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	0.61
10	4-Chlorophenol	$\text{Cl C}_6\text{H}_4\text{OH}$	0.36
11	o-Cresol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	1.68
12	2,3-Dimethylphenol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	2.43
13	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7.32
14	4-Hydroxybenzoic acid	$\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	7.25
15	Benzoic acid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	11.4
16	3,4-Dihydroxybenzoic acid	$(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	4.45
17	Benzene	C_6H_6	2.01
18	Gallic acid	$(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	1.31
19	Ortophtalic acid	$\text{C}_6\text{H}_4\text{1,2-(COOH)}_2$	1.16
20	Terephthalic acid	$\text{C}_6\text{H}_4\text{1,4-(COOH)}_2$	0.47

E' stata inoltre verificata l'influenza della tipologia del fango attivo sul valore stimato della costante biologica di biodegradazione, per 5 dei 20 composti xenobiotici elencati in Tabella II (fenolo, o-cresolo, acido tereftalico, acido benzoico e 4-nitrofenolo) I risultati hanno evidenziato che il periodo di prelievo del fango costituisce un fattore di scarso peso sulla biodegradabilità di tutti i composti presi in esame, mentre la diversa provenienza (impianto) del fango può influenzare anche significativamente la biodegradabilità dei composti, in particolare dell'acido benzoico, la cui costante cinetica ha fatto registrare una variabilità del 100%.

TEST SPEDITIVO DI BIODEGRADABILITÀ

Nel corso della ricerca si è posta l'esigenza di caratterizzare alcune sostanze (più volatili) anche in termini di ripartizione nei diversi comparti ambientali (acqua, fango attivo, aria). A questo scopo è stato appositamente predisposto un nuovo test di laboratorio che è stato applicato a quattro composti dalle caratteristiche chimico-fisiche differenti: toluene, benzo(a)antracene, fenolo e benzene.

Il reattore realizzato è schematizzato in FIGURA 8.

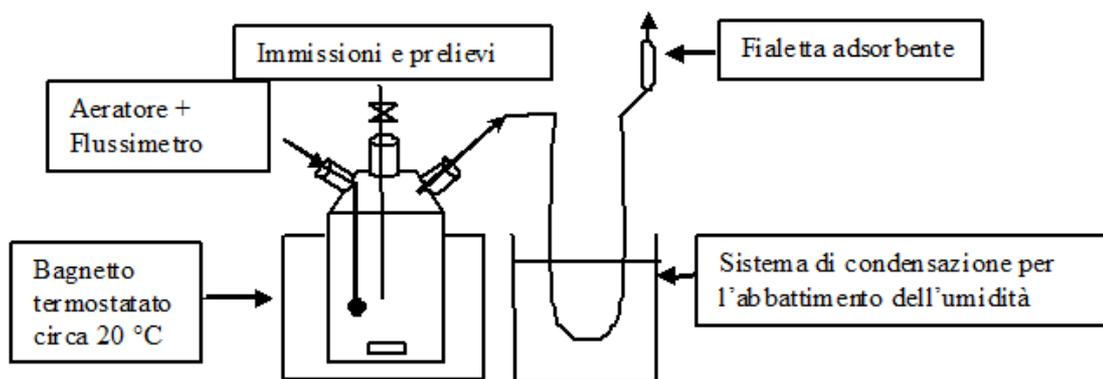


FIGURA 8 SCHEMA DEL REATTORE UTILIZZATO

Prove in bianco hanno consentito di stimare, per ciascun composto testato, l'errore sperimentale riportato in TABELLA 7. In seguito alle prove in bianco sono state ricavate le ripartizioni percentuali dei microinquinanti riportate in FIGURA 9. Il test così ideato è risultato idoneo anche per molecole con caratteristiche chimico-fisiche differenti.

TABELLA 7 PROVE IN BIANCO PER I QUATTRO COMPOSTI: RIPARTIZIONE (%) TRA LA FRAZIONE VOLATILIZZATA, DISCIOLTA IN ACQUA E PERDITE.

Composto	Ripartizione (%)	TEST 1	TEST 2	TEST 3	TEST 4	Media	Dev.St.
Toluene ($C_0 = 0.17 \text{ mg L}^{-1}$)	VOLATILIZZATO	91	95	86	89	90.0	4
	ACQUA	<1	<1	<1	<1	<1	-
	PERDITE	9	5	14	11	10.0	4
Benzo(a)antracene ($C_0 = 0.018 \text{ mg L}^{-1}$)	VOLATILIZZATO	<1	<1	<1	<1	<1.0	
	ACQUA	99	99	99	99	99.0	
	PERDITE	<1	<1	<1	<1	<1.0	
Fenolo ($C_0 = 0.41 \text{ mg L}^{-1}$)	VOLATILIZZATO	5	5	6		5.3	1
	ACQUA	93	94	93		93.3	1
	PERDITE	2	1	1		1.3	1
Benzene ($C_0 = 0.093 \text{ mg L}^{-1}$)	VOLATILIZZATO	82.9	81.6	78	78.8	80.2	2.5
	ACQUA	3.5	7.6	0.5	<1	2.9	-
	PERDITE	13.6	10.8	22	21.2	16.9	5.6

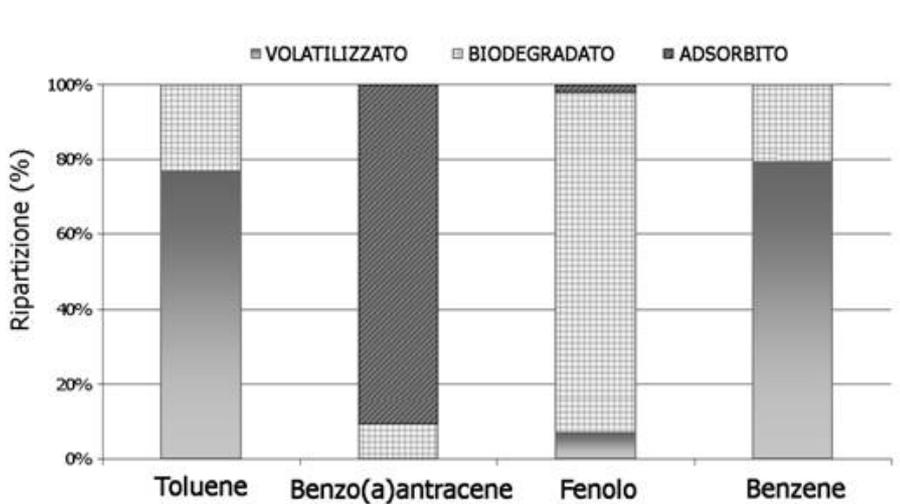


FIGURA 9 PROVE CON FANGO ATTIVO: RIPARTIZIONE (%) TRA LA FRAZIONE VOLATILIZZATA, ADSORBITA SUL FANGO E BIODEGRADATA.

Il test con fango attivo ha anche permesso di ricavare, per le molecole meno volatili, le costanti delle cinetiche di degradazione dei processi di rimozione biologica e volatilizzazione.

TEST DI BIODEGRADABILITA' DI REFLUI AD ELEVATA SALINITA' CONTAMINATI DA IDROCARBURI (SLOP)

Mediante test in batch (FIGURA 11) è stato misurato il consumo biologico di ossigeno in assenza e con aggiunta di SLOP. Le pendenze delle rette di regressione (FIGURA 12) rivelano un'attività batterica maggiore nella prova con aggiunta di refluo fornendo un'evidenza della possibilità di degradare tale refluo per via biologica.



FIGURA 11 TEST RESPIROMETRICI SU SLOP

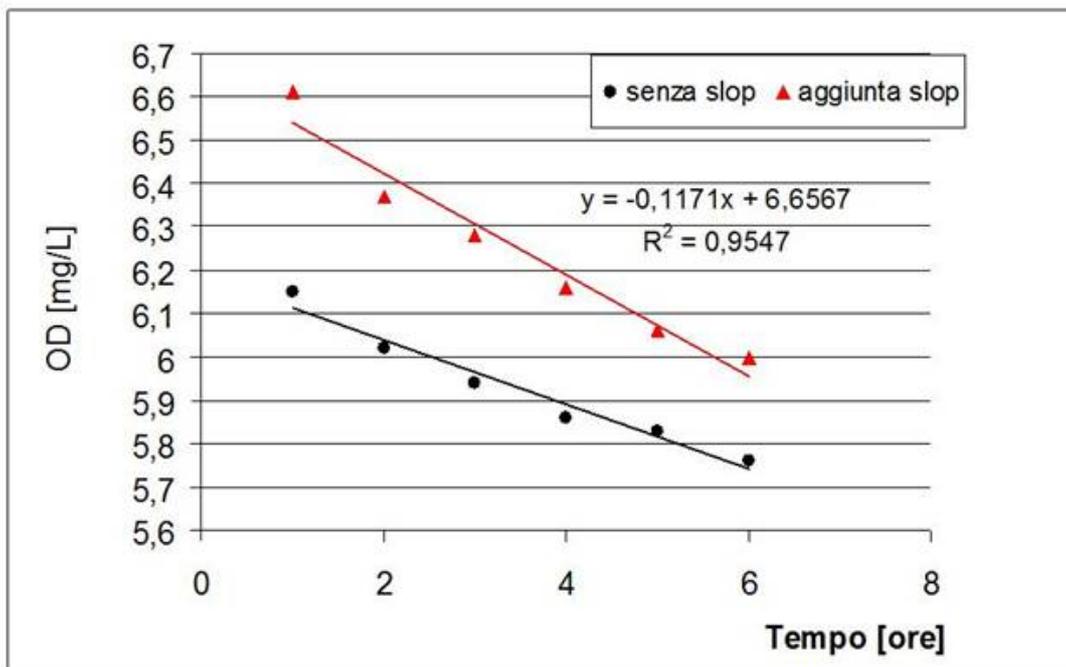


FIGURA 12 VARIAZIONE DEL CONSUMO DI OSSIGENO IN PRESENZA DI SLOP

Il respirogramma (FIGURA 13) del secondo test purmostrando OUR sensibilmente più bassi (salinità) rispetto ai valori tipici di un impianto a fanghi attivi, indica una chiara attività batterica e conseguente degradabilità del composti xenobiotici idrocarburi.

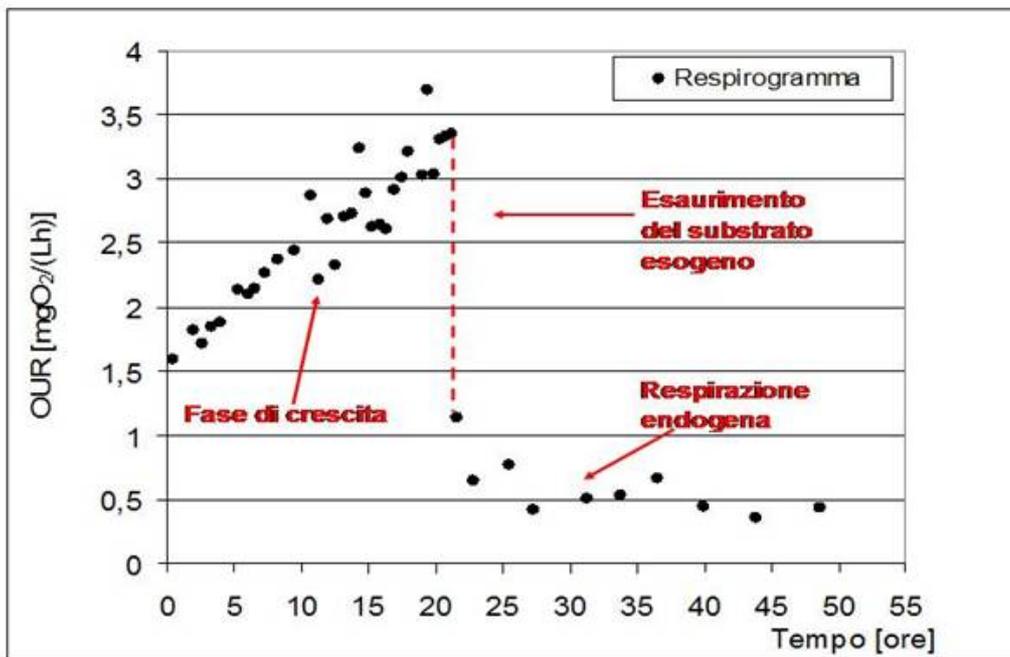


FIGURA 13 RESPIROGRAMMA IN PRESENZA DI SUBSTRATO ESOGENO

Relativamente all'OBIETTIVO 4, una prima parte della ricerca ha visto l'utilizzo di due diversi apparati pilota, un impianto a fanghi attivi a ciclo convenzionale e un impianto del tipo MBR.

IMPIANTO CONVENZIONALE

Nella fattispecie, l'impianto a fanghi attivi convenzionale (FIGURA 14) è alimentato con liquame sintetico, dove sono state aggiunte dosi diverse di para-nitrofenolo secondo 12 distinte fasi di carico (TABELLA 8), corrispondenti a concentrazioni comprese nell'intervallo 2 mg/l - 700 mg/l. Per ciascuna sono state valutate le caratteristiche di biodegradabilità del para-nitrofenolo e gli effetti che la presenza di tale composto comporta sui fenomeni di degradazione biologica dei substrati tipici delle acque reflue urbane.

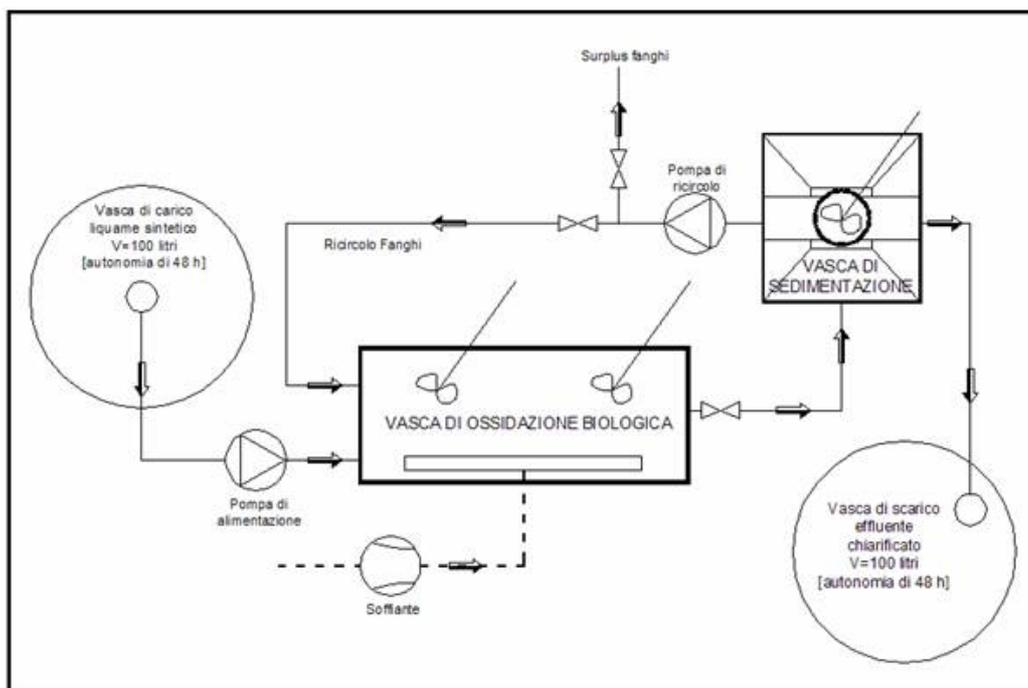


FIGURA 14 RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELL'IMPIANTO PILOTA A FANGHI ATTIVI

TABELLA 8 CONCENTRAZIONE DI 4-NITROFENOLO NELL'EFFLUENTE NEL CORSO DELLE PROVE SPERIMENTALI

Step di carico	Concentrazione di 4-NP di riferimento (mg/l)	Concentrazione di 4-NP determinata analiticamente (mg/l)
1	2	2.195
2	3,5	3.556
3	4	3.895
4	6	6.152
5	7	6.625
6	10	9.556
7	14	14.277
8	30	29.675
9	60	61.098
10	150	152.89
11	300	302.45
12	700	698.2

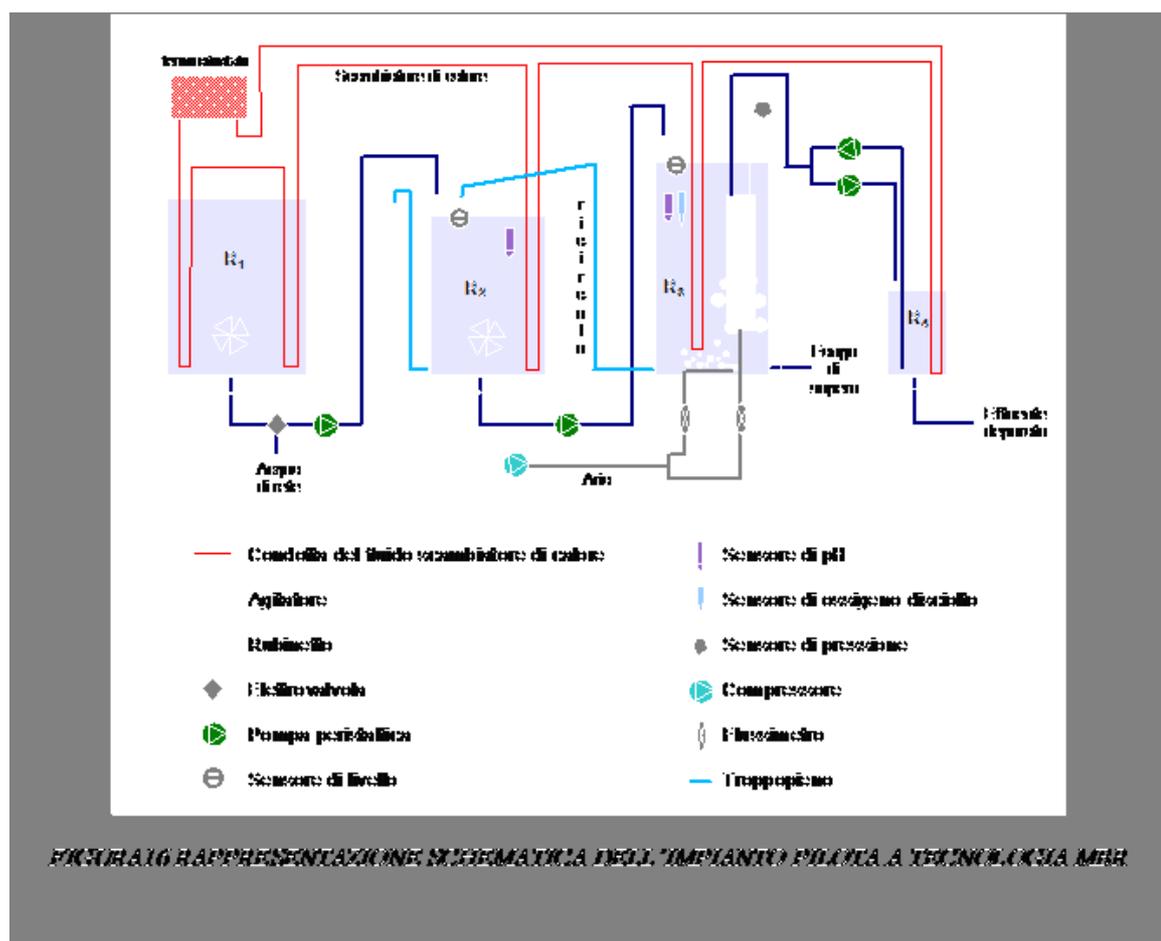
Le misure (Tabella 9) hanno messo in evidenza efficienze globalmente elevate dell'impianto, (>70-80% in termini di rimozione della sostanza organica e di nitrificazione dell'azoto ammoniacale).

TABELLA 9 EFFICIENZA DI RIMOZIONE DEL COD IN PRESENZA DI DIVERSE CONCENTRAZIONI DI PARA-NITROFENOLO NELL'INFLUENTE

Step di carico	Efficienza di rimozione del COD (%)
1	78.10
2	75.86
3	81.41
4	74.06
5	79.35
6	78.29
7	75.08
8	75.74
9	78.06
10	74.03
11	77.29
12	78.74

Anche per il para-nitrofenolo sono state osservate efficienze depurative rilevanti con una cinetica di degradazione esprimibile mediante il modello a substrato unico di Michelis-Menten e valori della velocità massima di degradazione del substrato e della costante di semisaturazione pari a 0.012 h⁻¹ e a 31 mg/l.

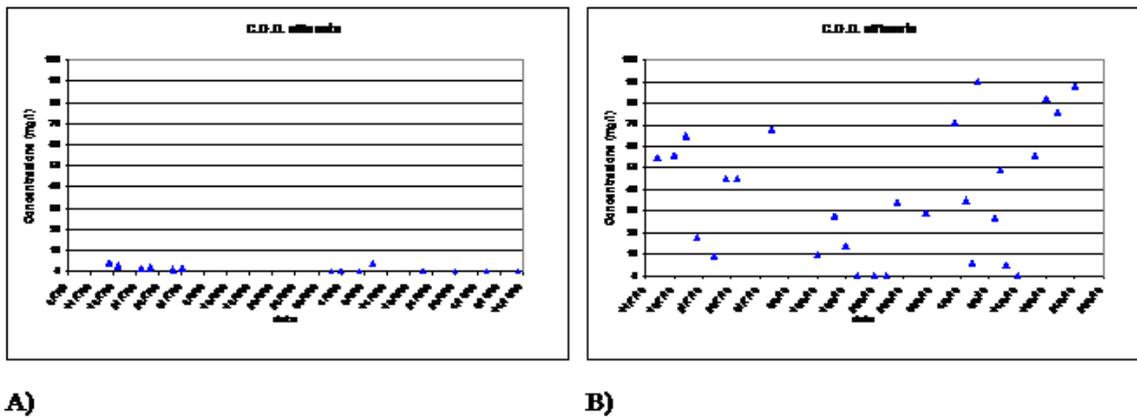
MBR
L'impianto pilota del tipo MBR è rappresentato in FIGURA 16.



L'attività sperimentale si è svolta attraverso 3 fasi successive:
 ° un primo periodo di verifica della stabilità del processo (4 mesi e mezzo);
 ° un secondo periodo della durata di un mese, durante il quale all'influente è stato aggiunto del cromo (10 mg/l) raggiungendo una nuova condizione di regime;
 ° un periodo finale di tre mesi e mezzo, di semplice monitoraggio

L'attività sperimentale ha permesso rilevare elevate efficienze depurative nonostante la presenza nel refluo di fattori inibenti dell'attività biologica, evidenziando la maggiore versatilità di impianti a tecnologia MBR per effetto della diversa modalità di selezione della biomassa. L'impianto MBR è stato poi alimentato, con liquame sintetico drogato con para-nitrofenolo, in concentrazione di 60 mg/l seguendo 3 fasi simili a quelle viste per il caso del cromo. Si è in questo caso evidenziato lo scadimento delle prestazioni del processo in presenza di tale xenobiotico nel refluo. Dalla FIGURA 17 si rileva

infatti come, pur in presenza di un valore costantemente pari a 400 mg l⁻¹ nell'influente, la concentrazione di COD nell'effluente sia risultata significativamente più elevata durante il periodo di alimentazione del para-nitrofenolo. Dalla FIGURA 17 si nota comunque come il COD si mantiene al di sotto dei 100 mg/l, (limite del DM 185/2003). I risultati sull'efficienza del MBR nella rimozione del para-nitrofenolo, indicano rendimenti dell'ordine del 70-90%.



A)

B)

FIGURA 17 CONCENTRAZIONI DI COD NELL'EFFLUENTE (A) REFLUO PRIVO PARA-NITROFENOLO; CONTENENTE PARA-NITROFENOLO IN CONCENTRAZIONE DI 60MG L⁻¹ (B)

ULTERIORI INDAGINI SULLA DEGRADABILITÀ ED INIBIZIONE DI FARMACI

Parallelamente alle attività descritte, sono state svolte prove di valutazione dell'attività biologica, di degradabilità di composti scelti e di inibizione della biomassa con tecniche respirometriche e calorimetriche (calorimetro Bio-RC1, Mettler Toledo). Le prove microcalorimetriche hanno permesso di valutare su alcune sostanze campione (oltre alla caratterizzazione standard delle diverse biomasse, della degradazione biologica di alcuni PhACs campione e dell'eventuale acclimatazione) la possibile inibizione dell'attività biodegradativa da parte di antibiotici e composti anti-infiammatori solo a concentrazioni molto elevate (circa 10 mg L⁻¹ nel caso della lincomicina) potendosi invece questa escludere per concentrazioni molto inferiori quali quelle riscontrate in ambiente.

ADSORBIMENTO SU FANGO DI COMPOSTI FARMACEUTICI SPECIFICI

Questa fase della ricerca ha previsto la caratterizzazione della superficie specifica del fango attivo prelevato da impianto CAS e da MBR e, successivamente, lo svolgimento di prove per determinare la capacità di adsorbimento dei due fanghi nei confronti della Levofloxacina (antibiotico) e del Diclofenac (antinfiammatorio di ampio impiego).

Utilizzando una procedura (modificata) a partire da quella di Laurent et al. (2007) sono stati ottenuti i risultati in TABELLA 10 che mostrano un rapporto medio tra la superficie specifica del fango MBR e di quello CAS di circa 1 a 20.

TABELLA 10 VALORI SUPERFICI SPECIFICHE FANGO CAS E MBR CON RELATIVI VALORI MEDI E DEVIAZIONI STANDARD

Fango CAS	Superficie Specifica m2/g TSS	Fango MBR	Superficie Specifica m2/g TSS
prova 1	146,75	prova 1	171,51
prova 2	151,90	prova 2	161,05
prova 3	146,89	prova 3	181,77
prova 4	141,88	prova 4	181,97
prova 5	145,78	prova 5	191,44
prova 6	138,03	prova 6	159,56
prova 7	148,89	prova 7	163,54
prova 8	151,42	prova 8	164,54
prova 9	143,54	prova 9	181,39
prova 10	147,34	prova 10	185,36
Valore medio : 146,24 m2 /g TSS		Valore medio: 174,21 m2 /g TSS	
Dev. ST.: 4,24 m2 /g TSS		Dev. ST.: 11,51 m2 /g TSS	

Inoltre, sono state svolte prove di adsorbimento (jar.test) dei due farmaci: Diclofenac (C₁₄H₁₁N₁O₂Cl₂), Levofloxacin (codice 28266, > 98% per HPLC, C₁₈H₂₀FN₃O₄). I campioni di fango sono stati analizzati dall'Istituto Mario Negri, fornendo i risultati riportati in TABELLA 11.

TABELLA 11 RISULTATI DELLE PROVE DI ADSORBIMENTO SU FANGO CAS E MBR PER DICLOFENAC E LEVOFLOXACINA

DICLOFENAC	0 ug/L	1 ug/L	5 ug/L	10 ug/L	50 ug/L
Fango CAS	7,5	11,5	16,2	25,7	43,4
Fango MBR	27,2	33,7	55,0	60,0	76,1
OFLOXACINA	0 ug/L	1 ug/L	5 ug/L	10 ug/L	50 ug/L
Fango CAS	1,3	0,8	3,3	4,8	6,2
Fango MBR	5,1	8,6	16,7	16,6	22,3

Si può notare che le concentrazioni disciolte residue, al termine dell'adsorbimento, seguono un trend crescente al crescere del dosaggio e che i valori sono superiori nel caso del fango MBR. Ciò sembrerebbe indicare una minor capacità di adsorbimento specifica di tale fango, pur in presenza di una più elevata superficie specifica. Tuttavia la disponibilità economica non ha consentito di verificare alcune incongruenze analitiche, e di interpretare in maniera univoca i risultati.

Con riferimento all'OBIETTIVO 5 è stata sviluppata una relazione matematica in grado di predire la biodegradabilità di talune sostanze organiche, contenenti un solo anello benzenico, basandosi sulla loro specifica struttura molecolare secondo l'approccio QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship), e QSBR (Quantitative Structure Biodegradability Relationship).

Nello specifico è stata elaborata una relazione matematica eseguendo una calibrazione, mediante la metodologia della regressione lineare multipla, dei dati sperimentali raccolti al termine delle prove batch funzionali alla valutazione della caratteristiche di biodegradabilità:

$$\log K_{bio} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \epsilon$$

dove:

$K_{bio} [T-1]$ è la velocità di biodegradazione per unità di biomassa coinvolta nel processo di biodegradazione di uno specifico composto chimico;

bi sono i coefficienti di regressione;
 Xi sono i descrittori molecolari presi in considerazione.
 & è l'errore associato alla stima.
 I descrittori molecolari considerati sono riportati nell'ordine, in TABELLA 12 :

TABELLA 12 DESCRITTORI MOLECOLARI CONSIDERATI NELLA FORMULAZIONE DELLE QSBR	
Descrittore molecolare	
1	il gruppo nitrico NO₂⁻;
2	il gruppo ossidrilico OH⁻;
3	il gruppo carbossile COOH⁻;
4	lo ione cloruro Cl⁻;
5	il gruppo metile CH₃⁻;
6	il peso molecolare (MW).

I valori dei coefficienti di regressione sono stati calcolati con il metodo dei minimi quadrati.
 Nel grafico di FIGURA 18 è rappresentato un confronto tra i dati sperimentali (rombo) e quelli ottenuti al termine dell'operazione di calibrazione dell'espressione matematica proposta (tondo), la cui formulazione è la seguente:

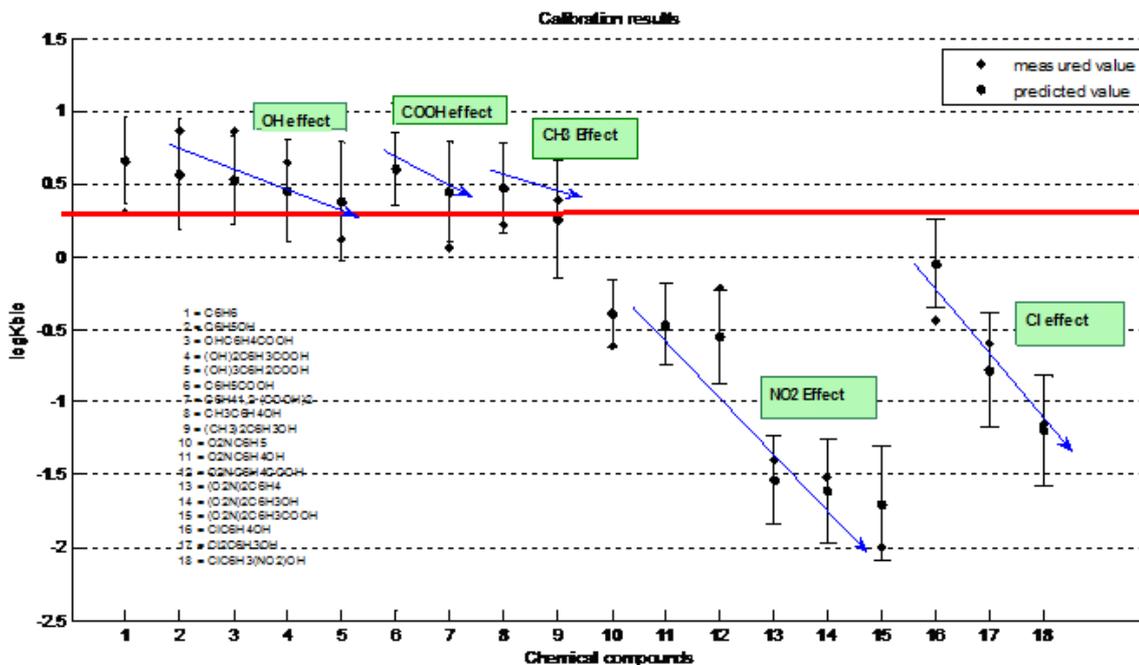


FIGURA 18 RISULTATO DEL PROCESSO DI CALIBRAZIONE

In FIGURA 18 è altresì possibile notare come, rispetto al valore di biodegradabilità della molecola del benzene (linea continua orizzontale in rosso), la presenza di gruppi funzionali quali OH-, COOH- e CH3- comporta un aumento della biodegradabilità, mentre, al contrario, la presenza del gruppo NO2- e dello ione Cl- dà luogo ad una riduzione. Inoltre, tanto per i gruppi funzionali che migliorano la biodegradabilità dell'anello benzoico, quanto per quelli che la peggiorano, la presenza di più elementi appartenenti a uno stesso gruppo funzionale determina, nel complesso, una riduzione della biodegradabilità.

La sperimentazione relativa all'OBIETTIVO 6 è stata condotta su impianto da banco, operante in condizioni di aerobiosi, al buio (i PBDE subiscono fotodegradazione), con fango attivo da impianto con prevalenza di reflui tessili (elevate concentrazioni di PBDE). Sono state condotte tre sperimentazioni: (1) con fango attivo arricchito dei due ceppi batterici da collezione, Burkholderia xenovorans (RHA1) e Rhodococcus jostii (DSMZm 17367), a concentrazioni di 10⁴ CFU per ml.

(2) arricchito a concentrazioni di 10⁵ CFU per ml;
 (3) con fango attivo tal quale (ovvero con la sola microflora indigena);

Per la prova 1 sono stati determinati (TABELLA 13) i valori dei principali congeneri prodotti a seguito della biodegradazione del deca-BDE (209).

TABELLA 13 CONCENTRAZIONI DEI SINGOLI CONGENERI DI BDE, ESPRESSI IN NG/G, NEL FANGO ATTIVO DELL'IMPIANTO DA BANCO PRIMA (TEMPO 0) E DOPO (TEMPO 1) L'ARRICCHIMENTO MICROBICO. (SLR = SOTTO LIMITE DI RILEVABILITÀ)

Cogenero	Senza arricchimento microbico (tempo 0) (ng/g)	Con arricchimento microbico (tempo 1) (ng/g)
BDE-7	slr	48,80
BDE15	slr	59,77
BDE-17	87,5	68,6
BDE28	75,5	61,2
BDE-49	79,6	114,8
BDE-71	59,3	49,0
BDE47	517,5	107,2
BDE-66	76,1	67,8
BDE-100	118,2	130,0
BDE-119	20,4	18,6
BDE-99	84,2	81,0
BDE-85+126	185,5	68,2
BDE-154	130,4	68,5
BDE-153	79,1	76,8
BDE-138	73,5	67,6
BDE-156	118,9	77,2
BDE-184	85,6	74,0
BDE-183	258,5	105,5
BDE-191	258,5	158,3
mono	slr	48,8
penta	929,4	463,5
octa	258,5	105,5

Dalle FIGURE 19-20 emerge chiaramente come si sia verificato un abbattimento dei PBDE e dei congeneri in uscita impianto. Si assiste inoltre ad una rilevante trasformazione in congeneri a minor numero di atomi di bromo che risultano però a maggiore tossicità ambientale e umana. Sono in corso di elaborazione i dati relativi alle prove 2 e 3 per ritardi sulle determinazioni analitiche del laboratorio esterno.

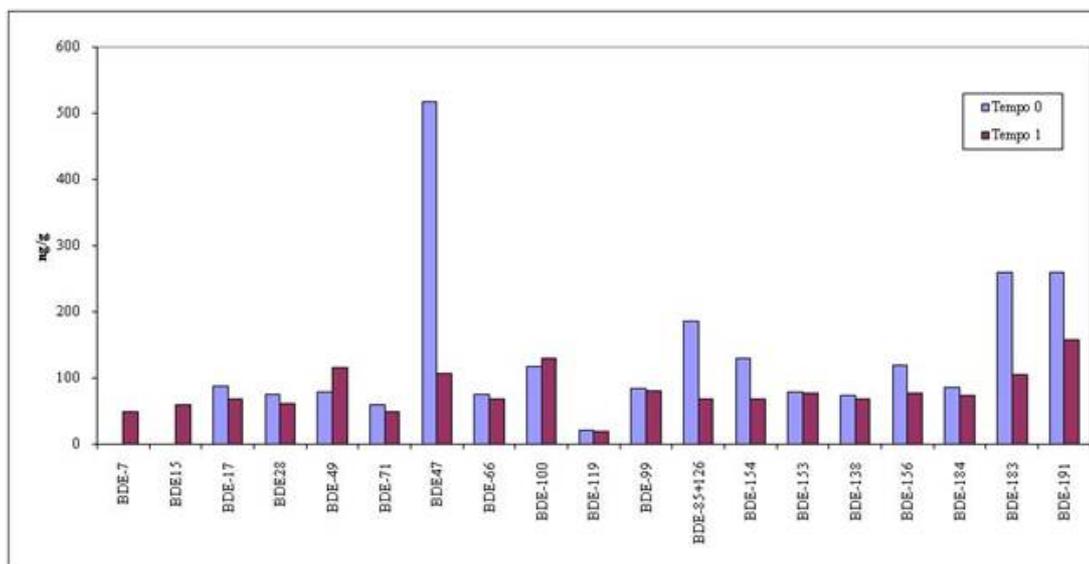


FIGURA 19 CONCENTRAZIONI (NG/G) DEI SINGOLI CONGENERI DI BDE DETERMINATE NEL FANGO DELL'IMPIANTO DA BANCO AL TEMPO 0 E AL TEMPO 1.

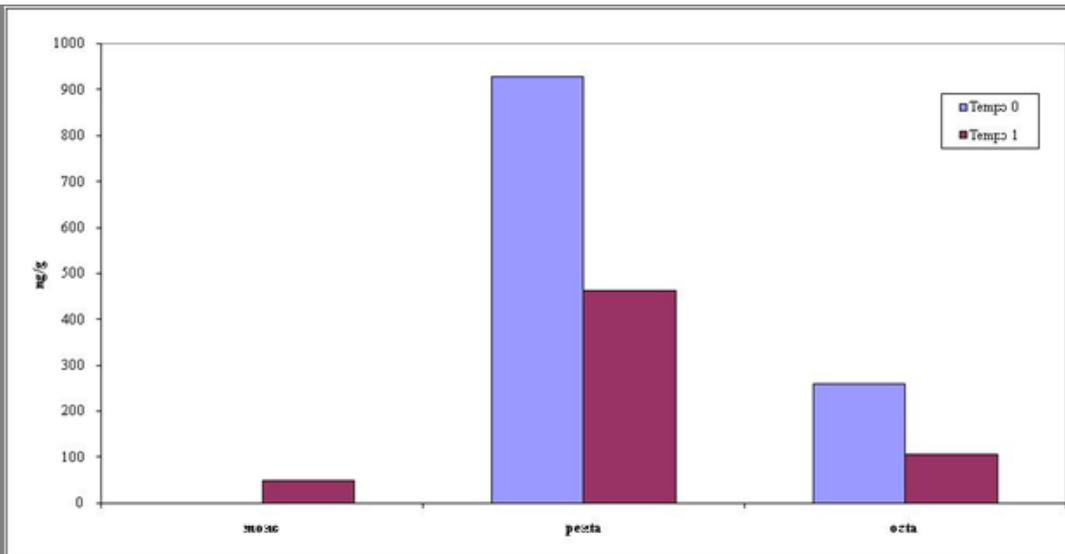


FIGURA 20 CONCENTRAZIONI (NG/L) DEI COMPONENTI COSTITUENTI LE TRE PRINCIPALI CLASSI DI ANTIBIOTICI (MEAC, PENTA E OCTA) DETERMINATE NEL RANCO DELL'IMPIANTO DA RANCO AL TEMPO 0 E AL TEMPO 1.

Con riferimento all'OBIETTIVO 7, oltre alle sperimentazioni su impianto, descritte in precedenza, è stata condotta una ulteriore attività che ha visto comparare l'efficienza, in funzione di determinati parametri operativi, di un impianto pilota MBR (reattori anossico ed aerobico in serie) e di un depuratore convenzionale di grandi dimensioni (Milano Nosedo con pre-trattamenti, fanghi attivi tradizionali, filtrazione finale e disinfezione con acido peracetico).

La sperimentazione ha compreso:

- il campionamento e le analisi delle sostanze farmaceutiche nel refluo in ingresso e nelle seguenti sezioni: MBR = permeato; Nosedo = uscita biologico e scarico finale;
- la valutazione della variabilità delle concentrazioni dei farmaci in ingresso durante tutto il periodo sperimentale (FIGURA 21);

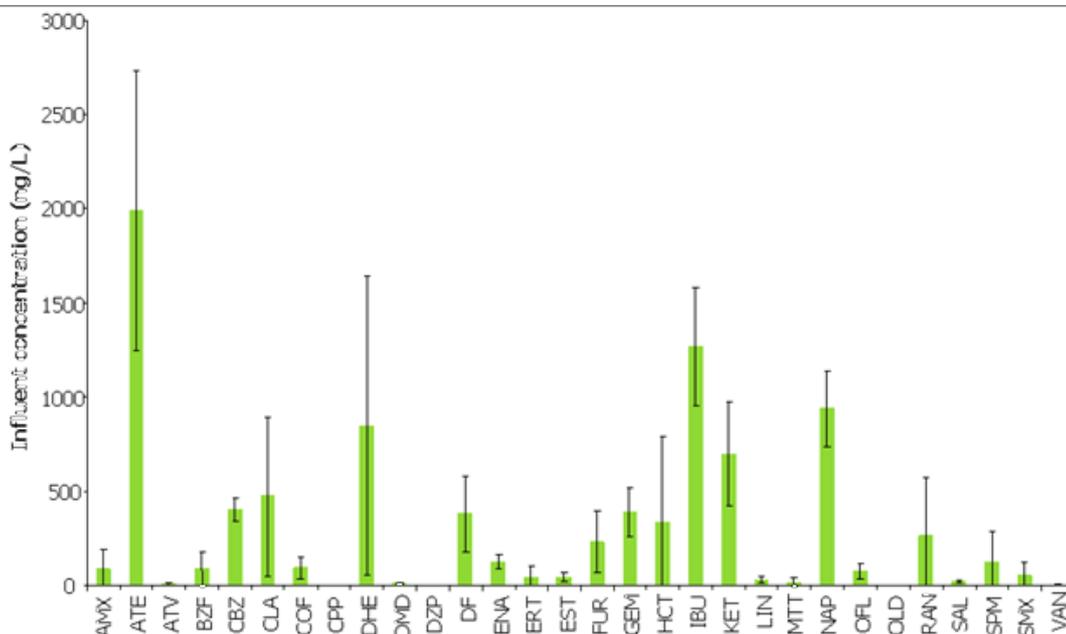


FIGURA 21 CONCENTRAZIONI MEDIE DI PHACs IN INGRESSO, SUI 4 CAMPIONAMENTI EFFETTUATI

- il confronto della rimozione di PhACs ottenuta, a pari SRT, tra impianto biologico convenzionale (CAS) ed MBR (FIGURA 22);

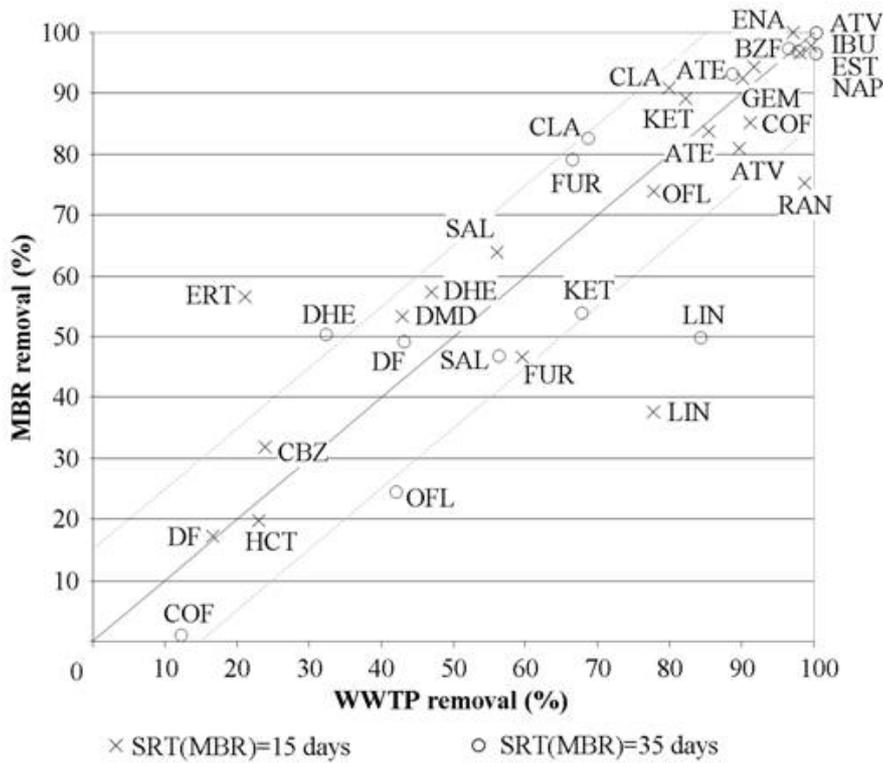


FIGURA 22 RIMOZIONE OTTENUTA PER DIVERSI FARMACI SU MBR E IMPIANTO CONVENZIONALE

il confronto della rimozione ottenuta sui parametri convenzionali, su tutto il periodo, tra CAs ed MBR (in FIGURA 23 è riportata la rimozione in termini di COD);

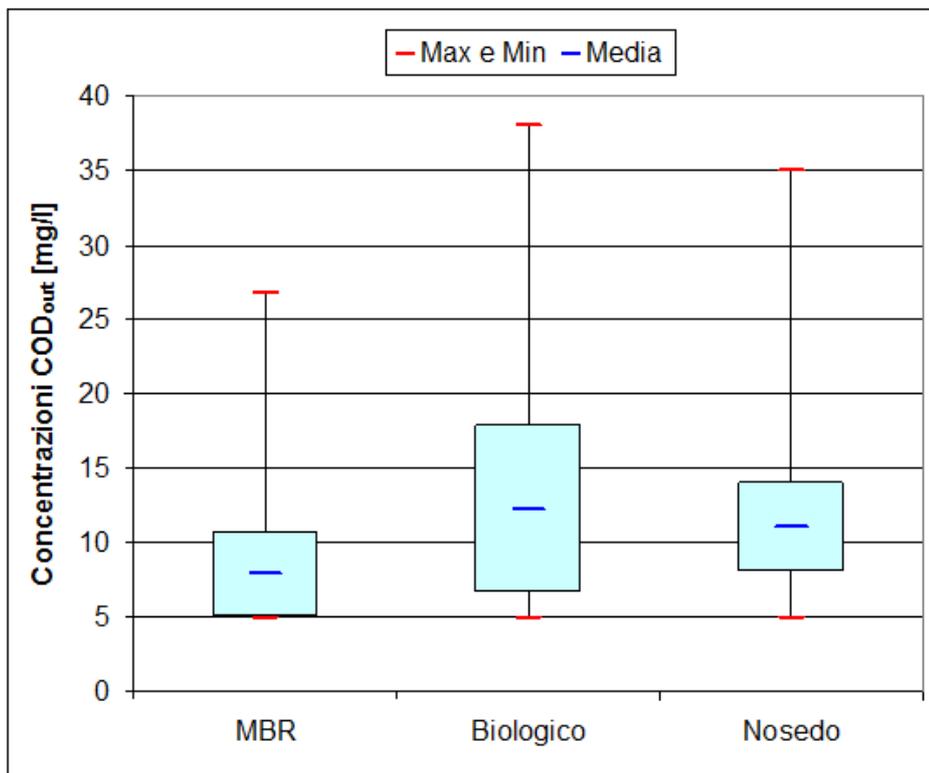


FIGURA 23 COD IN USCITA DALL'MBR, DALLA FASE BIOLOGICA CAS E NELL'EFFLUENTE DELL'IMPIANTO NOSEDO

A fronte di una variabilità abbastanza marcata delle concentrazioni di farmaci influenti durante tutto il periodo sperimentale, non sono state riscontrate, in generale, differenze e variazioni significative nelle efficienze di rimozione nel tempo e tra i due impianti. Solo per un numero limitato di PhACs (Eritromicina ed

Deidroeritromicina) l'impianto pilota MBR ha mostrato una rimozione significativamente superiore in entrambi i campionamenti. La rimozione dell'impianto di depurazione a piena scala è stata, d'altra parte, superiore a quella dell'MBR per altri composti (ranitidina, lincomicina e ofloxacina).

INFLUENZA DELL'ETÀ DEL FANGO

A differenza dell'impianto Nosedo, nel quale l'età del fango (SRT) è rimasta per tutto il periodo sperimentale prevalentemente nell'ordine di 25 d, l'MBR ha operato a età del fango diverse (15, 15, 35 e 50 d; FIGURA 24).

\$IMM_PER_0039

Come si può osservare dalla FIGURA 25, FIGURA 26 e FIGURA 27, le capacità di rimozione risultano sostanzialmente analoghe per la maggior parte dei farmaci analizzati. Tuttavia, per alcune sostanze, si può osservare una maggior rimozione a età del fango più elevate ad indicare una maggiore capacità biodegradativa in queste condizioni. Per contro, una aumentata rimozione al ridursi dell'età del fango sembrerebbe indicare un maggior effetto della rimozione fisica conseguente all'allontanamento del fango di supero.

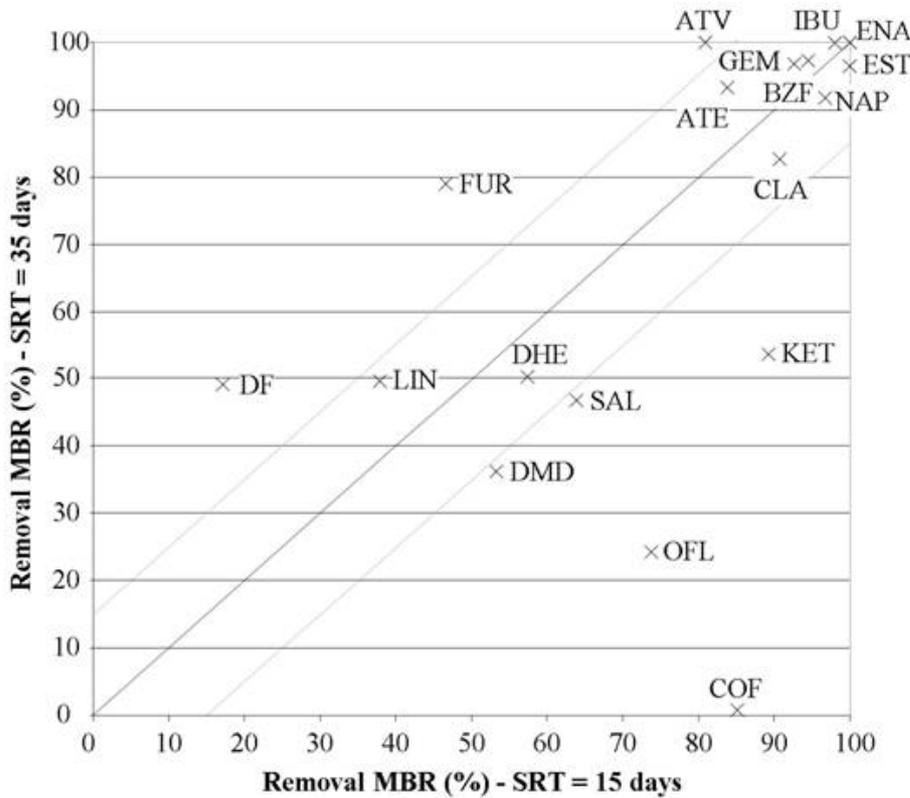


FIGURA 25 CONFRONTO DELLE RIMOZIONI OTTENUTE SU MBR PER SRT 15 E 35

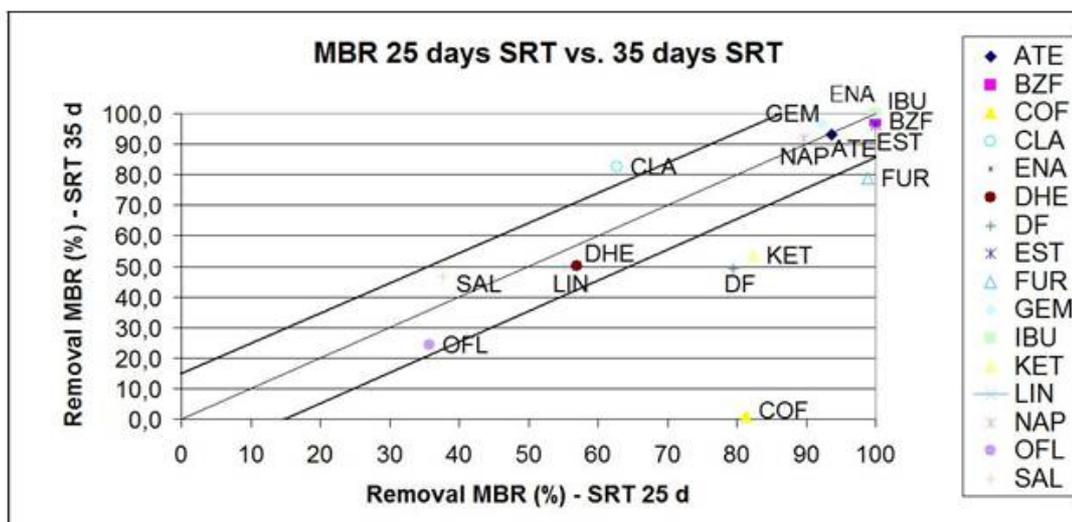


FIGURA 26 CONFRONTO DELLE RIMOZIONI OTTENUTE SU MBR PER SRT 25 E 35

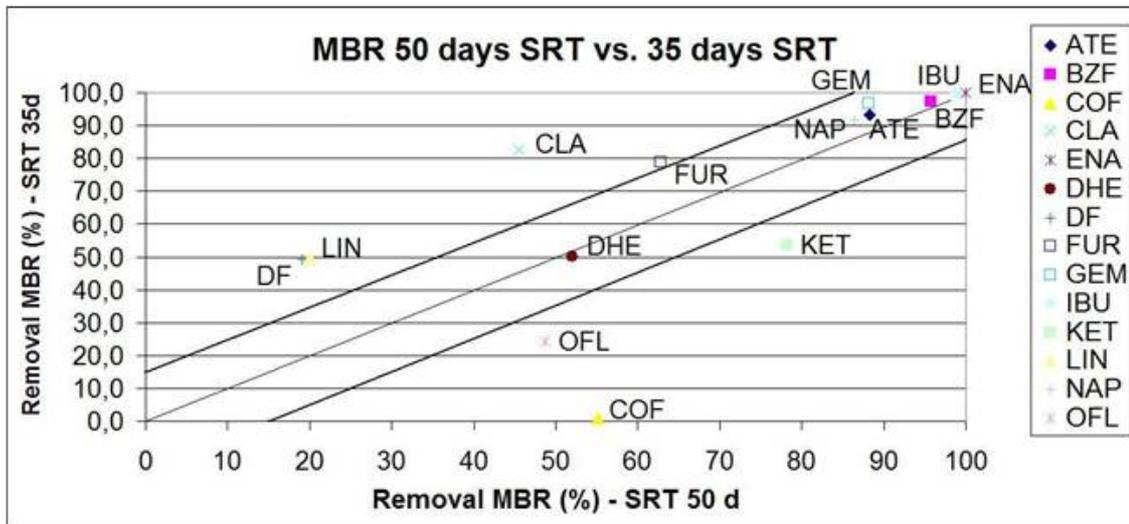


FIGURA 27 CONFRONTO DELLE RIMOZIONI OTTENUTE SU MBR PER SRT 35 E 50

TRATTAMENTO DI REFLUI AD ELEVATA SALINITA' CONTENENTI IDROCARBURI (SLOP)

La particolarità del trattamento previsto risiedeva nel livello di salinità estremamente alto (fino a 24.000 p.p.m.) di queste acque che ne limita lo scarico in fognatura ed obbliga allo scarico a mare e alla conseguente maggiore efficienza depurativa.

Si è operato su reflui reali e non sintetici attraverso numerosi campionamenti e le relative caratterizzazioni (TABELLA TABELLA 14 e TABELLA 15). Le acque sono state direttamente campionate dalle bettoline di trasferimento dei prodotti petroliferi da navi petroliere operando un pre-trattamento di separazione della fase oleosa libera per gravità, direttamente a bordo.

TABELLA 14 RISULTATI CARATTERIZZAZIONE SLOPS E ACQUE DI SENTINA I
CAMPIONAMENTO

Parametri analizzati	Unità di misura	slop 1	slop 2	sentina 1	sentina 2	sentina 3	Limite fognatura (D.Lgs 152/06)	Limite acq.superf. (D.Lgs 152/06)
pH	-	6,75	6,96	7,12	7,85	7,13	5,5 – 9,5	5,5 – 9,5
COD	mg/l	576	1742,4	2777	1148,4	1980	≤ 500	≤ 160
Solidi Sospesi	mg/l	120	148	103	100	196	≤ 200	≤ 80
Idrocarburi totali	mg/l	170,4	111,8	64,5	26,3	51,7	≤ 10	≤ 5
Al (alluminio)	mg/l	-	-	-	-	-	≤ 2	≤ 1
As (arsenico)	mg/l	0,046	0,015	0,037	0,032	0,02	≤ 0,5	≤ 0,5
Cd (cadmio)	mg/l	0,013	0,014	0,014	0,014	0,014	≤ 0,02	≤ 0,02
Cr (cromo totale)	mg/l	0,007	0,007	0,009	0,006	0,007	≤ 4	≤ 2
Fe (ferro)	mg/l	0,181	0,211	0,107	0,182	2,74	≤ 4	≤ 2
Mn (manganese)	mg/l	0,291	0,181	0,204	0,061	0,442	≤ 4	≤ 2
Ni (nichel)	mg/l	0,03	0,009	0,015	0,027	0,011	≤ 4	≤ 2
Pb (piombo)	mg/l	0,018	0,017	0,02	0,013	0,016	≤ 0,3	≤ 0,2
Cu (rame)	mg/l	0,028	0,028	0,03	0,024	0,029	≤ 0,4	≤ 0,1
Se (selenio)	mg/l	0,004	0,015	-	-	0,021	≤ 0,03	≤ 0,03
Sn (stagno)	mg/l	0,268	0,262	0,271	0,253	0,268	-	≤ 10
V (vanadio)	mg/l	0,022	0,045	0,742	0,029	0,048	-	-
Zn (zinco)	mg/l	20,6	6,42	0,119	0,048	1,33	≤ 1	≤ 0,5
Cloruri Cl ⁻¹	mg/l	17447	26296,5	728	11432,2	22700,77	≤ 1200	≤ 1200
Solfati SO ₄ ⁻²	mg/l	2074	3125,36	530	1378,39	2607,49	≤ 1000	≤ 1000
Nitriti NO ₂ ⁻¹	mg/l	-	-	-	-	-	≤ 0,6	≤ 0,6
Nitrati NO ₃ ⁻¹	mg/l	-	-	36,6	55,78	24,6	≤ 30	≤ 20
Tensioattivi anionici	mg/l	-	-	87,2	15,1	13,53	≤ 4	≤ 2

TABELLA 15 RISULTATI CARATTERIZZAZIONE SLOPS E ACQUE DI SENTINA II E III
CAMPIONAMENTO

Parametro	Unità di misura	Valore	Limite normativa (D.Lgs 152/06-scarico in acque superficiali)
pH	-	7,5	5,5 – 9,5
COD	mg/l	1110-2200	< 160
Solidi sospesi	mg/l	26	< 80
Solidi totali disciolti	mg/l	55000	
Idrocarburi totali	mg/l	50	< 5
Al (alluminio)	mg/l	0,044	< 2
As (arsenico)	mg/l	0,096	< 0,5
Cd (cadmio)	mg/l	0,019	< 0,02
Cr (cromo totale)	mg/l	0,042	< 2
Fe (ferro)	mg/l	0,1	< 2
Ni (nichel)	mg/l	0,066	< 2
Pb (piombo)	mg/l	0,024	< 0,2
Cu (rame)	mg/l	0,006	< 0,1
Sn (stagno)	mg/l	0,001	< 10
Zn (zinco)	mg/l	0,034	< 0,5
Cloruri Cl ⁻¹	mg/l	17760	< 1200*
Solfati SO ₄ ⁻²	mg/l	1970	< 1000*
Conducibilità	mS/cm	107,5	
TOC	mg/l	30	

I risultati del successivo trattamento chimico-fisico di chiari flocculazione ne evidenziano l'efficienza per l'abbattimento degli idrocarburi, già ai bassi dosaggi (50 mg/l) di coagulante, con efficienze di rimozione del 94% (FIGURA 29).

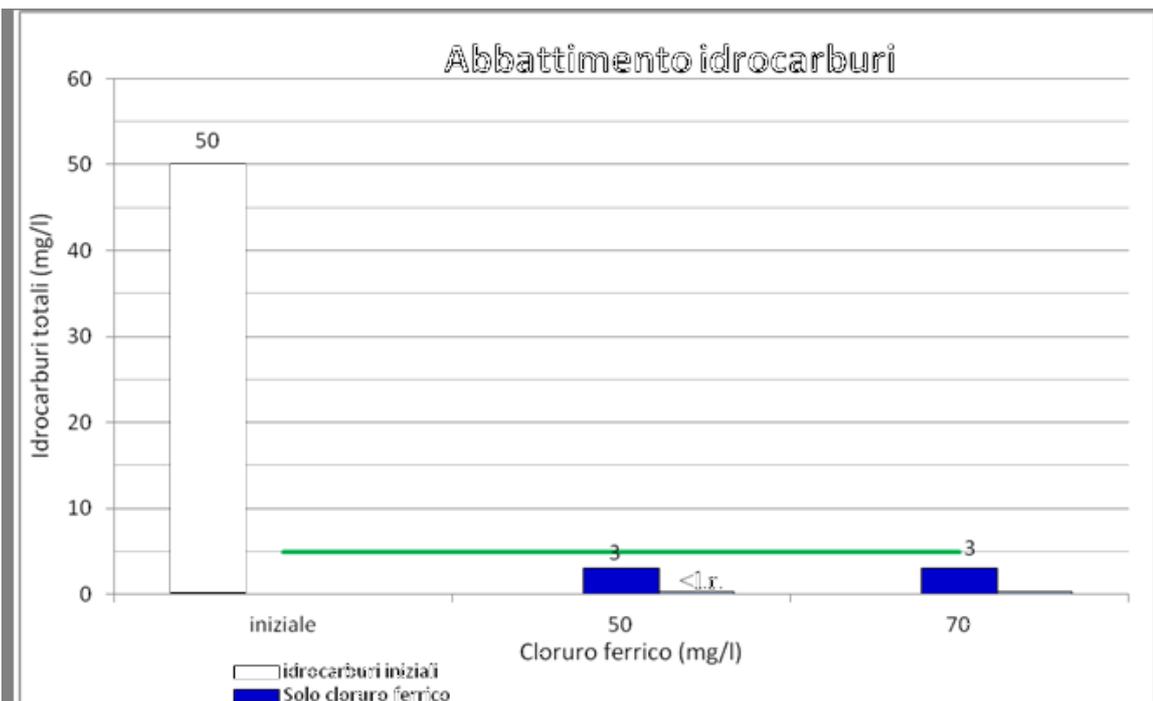


FIGURA 29 ABBATTIMENTO DEGLI IDROCARBURI PER EFFETTO DEL PRETRATTAMENTO

Per quanto riguarda il COD il miglior abbattimento (con efficienze di rimozione del 40%) si ottiene mediante utilizzo di cloruro ferrico in dosi comprese tra 70 e 90 mg/l di FeCl₃ con l'aggiunta di 5 mg/l di polielettrolita (Polidal A57). Tale dosaggio comporta il miglior compromesso tra efficienza depurativa, produzione di fanghi e relativi costi di trattamento (FIGURE 30-31).

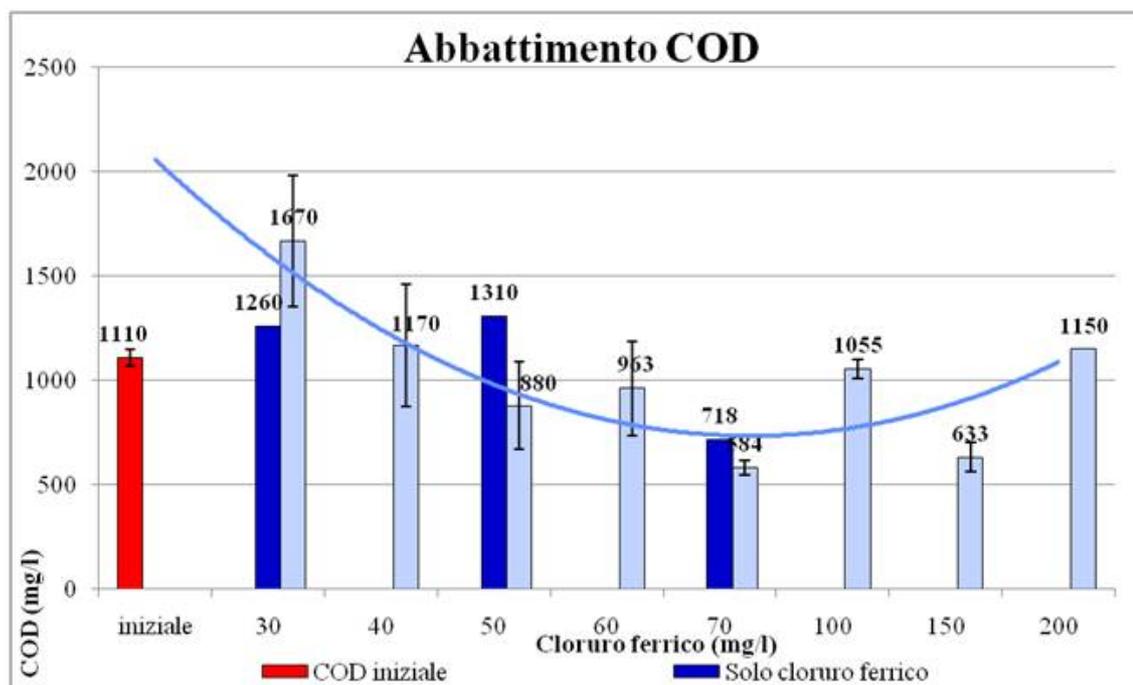


FIGURA 30 ABBATTIMENTO DEL COD PER EFFETTO DEL PRETRATTAMENTO

Fanghi prodotti

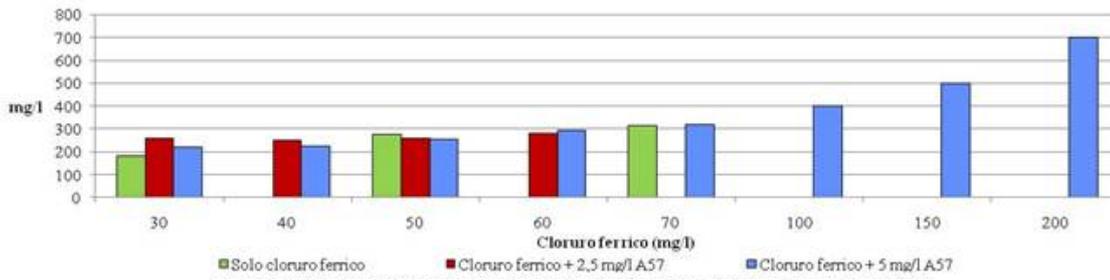


FIGURA 31 PRODUZIONE DI FANGHI DAL PRETRATTAMENTO

Prove di affinamento mediante filtrazione con tre carboni attivi il Sicarb, il Picabiol2 e il Pichydro S23 hanno individuato quest'ultimo come più idoneo per trattamenti di acque di questa complessità. Tale processo non consente comunque di raggiungere il limiti allo scarico. E' stato comunque investigato il processo di bioregenerazione dei carboni attivi mediante l'aggiunta di batteri appositamente acclimatati al refluo e alla sua elevata salinità. Sono state verificate diverse colture batteriche comprendenti sia specie alofile opportunamente selezionate che fango biologico proveniente da un impianto MBR che tratta acque di falda contaminate ad elevata salinità. Interessanti risultati di acclimatazione sono stati ottenuti sia con *Alkanivorax borkumensis* che sul fango da MBR (FIGURA 32).

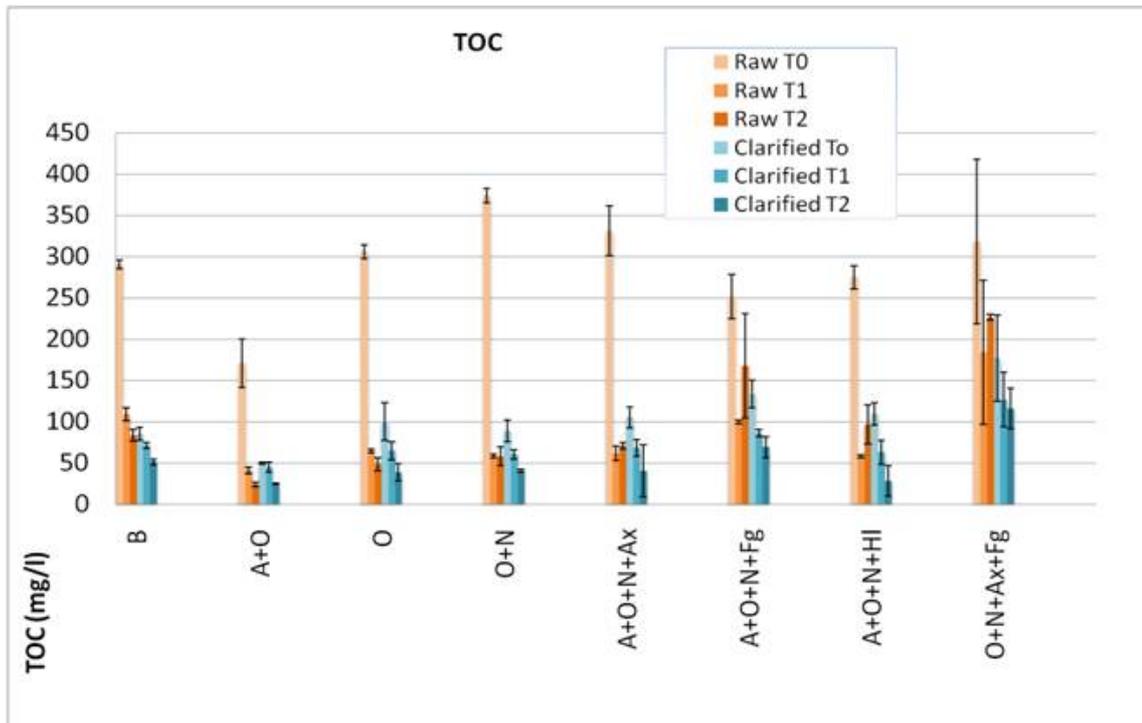


FIGURA 32 RISULTATI PROVE DI ACCLIMATAZIONE DI DIFFERENTI COLTURE BATTERICHE

La FIGURA 33 mostra un esempio delle curve di filtrazione dei carboni vergini e di quelli bioregenerati ed indica una certa capacità di ripristino della capacità adsorbente dei carboni in seguito alla bioregenerazione.

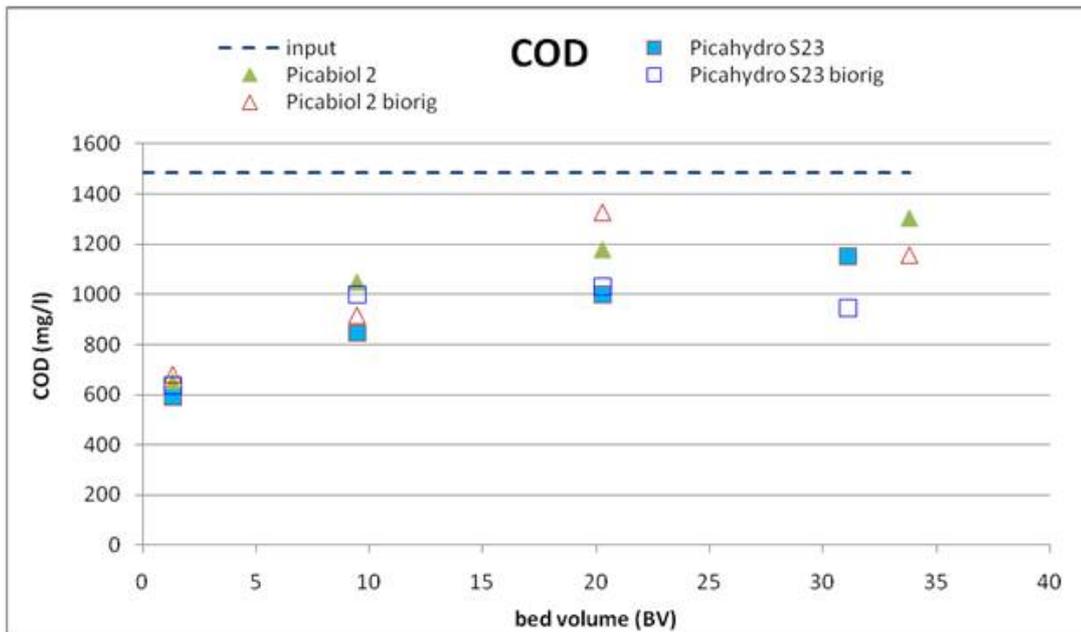
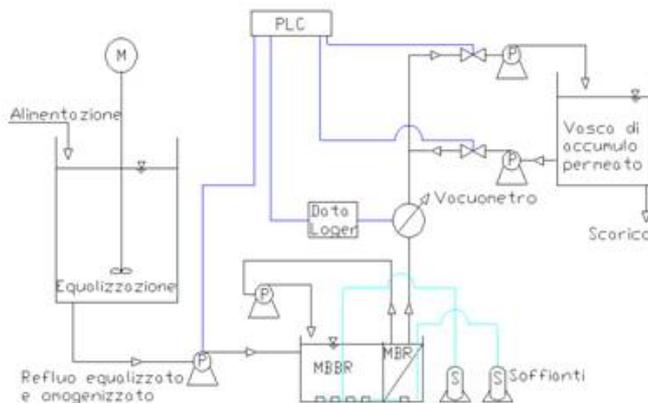


FIGURA 33 **RESULTATI PROVE DI FILTRAZIONE E BIORIGENERAZIONE SU COLONNE**

TRATTAMENTO MEDIANTE MBR.

Data la limitata efficienza sul refluo reale dei carboni attivi, sono state condotte alcune prove (non previste nel programma originale) su impianto MBBR (con supporti flottanti) a scala di laboratorio (FIGURA 34).



A

FIGURA 34 **RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELL'IMPIANTO PILOTA A FANGHI ATTIVI**

L'impianto realizzato, ha consentito un'efficienza di rimozione significativa legata prevalentemente all'azione di separazione della membrana, passando da valori medi di TC e TOC nel grezzo, rispettivamente di 80 e 75 mg/l a valori nel permeato rispettivamente di 15 e 8 mg/l, con efficienze, quindi, che si collocano tra l'80 e il 90% di rimozione rispetto al refluo in ingresso (FIGURA 35). L'impianto pur trattando un refluo solo sottoposto a pretrattamento di separazione per semplice gravità si è dimostrato efficace anche sulla rimozione del COD consentendo di raggiungere i limiti allo scarico in mare (FIGURA 36) e garantendo quindi efficace soluzione di trattamento per le acque considerate (SLOP)

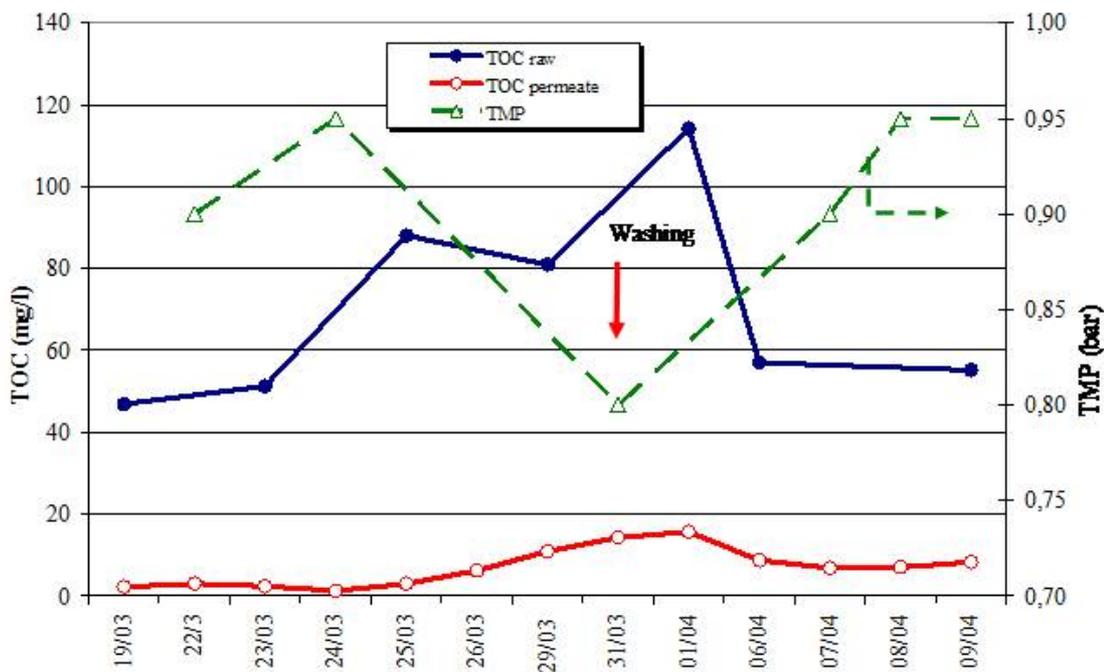


FIGURA 35 ANDAMENTO DEL TOC IN INGRESSO E IN USCITA ALL'IMPIANTO

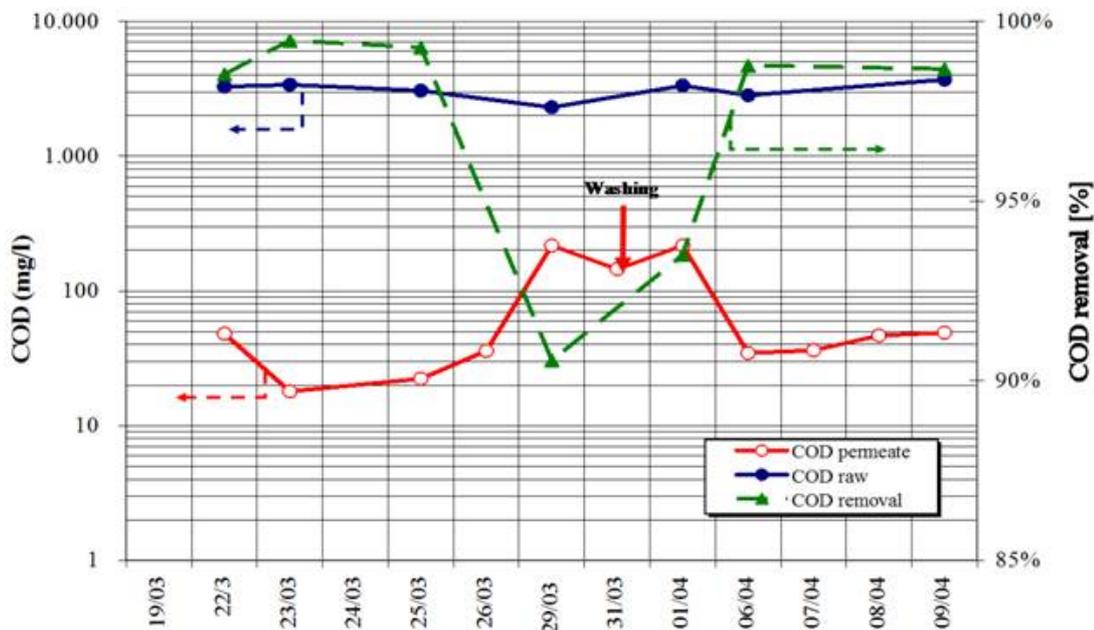


FIGURA 36 ANDAMENTO DEL COD IN INGRESSO E IN USCITA ALL'IMPIANTO

12. Problemi riscontrati nel corso della ricerca

DISPONIBILITA' DATI DALLE AZIENDE SANITARIE

Nell'ambito delle attività di cui agli OBIETTIVI 1 e 2 sono state contattate le diverse strutture sanitarie presenti nella città di Pavia ma solo il Policlinico Universitario (IRCCS "S. Matteo") ha fornito una risposta utile. L'ASL di Varese ho fornito solo i quantitativi dei due farmaci in studio distribuiti ai pazienti per tutto il territorio provinciale, è stato quindi necessario estrapolare un dato teorico relativo ai 27 Comuni serviti dalla rete fognaria collegata all'impianto di trattamento centralizzato di Sant'Antonino Ticino.

COSTI ANALISI

Per quanto riguarda le attività di ricerca sull'adsorbimento su fango di composti farmaceutici specifici (OBIETTIVO 4) si sono verificate alcune incongruenze nei risultati analitici, che non hanno consentito di interpretare in maniera affidabile il fenomeno di adsorbimento studiato.

Sarebbe stato necessario poter effettuare un maggior numero di repliche e di analisi, ma questo non è stato possibile considerando l'elevato costo delle analisi di questi composti, effettuate dall'Istituto Farmacologico "Mario Negri" di Milano, con la tecnica dell'HPLC-MS-MS. Anche per le attività di ricerca sui ritardanti di fiamma (OBIETTIVO 6) è emerso l'eccessivo costo degli standard e delle analisi necessarie per la determinazione dei numerosi congeneri. Tale valutazione ha portato a restringere l'indagine ai soli ritardanti di fiamma più impiegati che sono le molecole polibromurate (PBDE), in particolare le specie deca-BDE (209, di cui è attualmente ancora permesso l'uso in ambito CE) e penta-BDE (82-127, bandito in ambito UE e il più comune prodotto di degradazione del deca BDE); sono invece stati eliminati dalla ricerca gli ignifughi storici PFOS ormai in progressivo disuso. In generale gli ingenti costi analitici hanno fortemente condizionato l'intero progetto di ricerca.

DISPONIBILITA' IMPIANTI

Sempre in relazione alle attività di cui all'OBIETTIVO 6, non è stato possibile reperire nell'area vasta Firenze-Prato-Pistoia impianti di depurazione idonei alla sperimentazione (a circuito chiuso, di piccole dimensioni) e/o anche disponibili per la sua effettuazione. Pertanto si è arrivati alla scelta di utilizzare al posto dei 2 depuratori di liquami (civili e industriali) previsti, un impianto di depurazione a scala di laboratorio.

DIFFICOLTA' ANALITICHE PER LE SLOP E UTILIZZO DI MISCELE NON SINTETICHE

Per quanto riguarda le attività connesse alle acque ad elevata salinità (SLOP) non sono state esenti da difficoltà, alcune irrisolte. Alla già citata risicata informazione disponibile in letteratura si sono accompagnate diverse difficoltà di natura sperimentale che probabilmente forniscono una giustificazione della prima. In particolare una problematica è maturata dalla necessità, visti gli elevati volumi richiesti dalla sperimentazione (ordine delle diverse centinaia di litri) di operare il pretrattamento delle acque direttamente in sito ed in particolare in mare su chiatta galleggiante, cosa che ha comportato maggiori difficoltà operative. Un'ulteriore difficoltà è stata riscontrata nella caratterizzazione analitica di queste miscele complesse, soprattutto a causa dell'elevata salinità. Ciò si è manifestato in particolare nella conduzione delle analisi del COD (uno dei due parametri sensibili oltre agli idrocarburi, per le acque studiate), che ha fornito risultati non sempre attendibili, interpretabili e/o riproducibili.

DISPONIBILITA' LABORATORI

Infine una oggettiva difficoltà esterna è stata la risoluzione dei rapporti tra le Università di Catania e l'Università Kore di Enna che ospitava il laboratorio dove inizialmente sono state condotte le prove descritte. Tale incertezza ha parzialmente condizionato la sperimentazione nel secondo anno di ricerca ha richiesto la necessità di accesso ad altre strutture, universitarie e private con un aggravio dei costi e conseguenti difficoltà operative nel perseguimento degli obiettivi.

13. Risorse umane complessivamente ed effettivamente impegnate (da consuntivo)

	(mesi uomo)
TOTALE	
da personale universitario	127
altro personale	122
Personale a contratto a carico del PRIN 2007	42

14. Modalità di svolgimento (dati complessivi)

Partecipazioni a convegni:

	Già svolti (numero)	Da svolgere (numero)	Descrizione
in Italia	5	1	<ol style="list-style-type: none"> 1. Criteri e strumenti per la valorizzazione dei rifiuti ed il recupero ambientale e funzionale di siti inquinati: il contributo di due Progetti di Ricerca di Interesse Nazionale. Taormina, 23 - 25 Ottobre 2008, CATANIA: CSISA, p. 539-566, ISBN/ISSN: ISBN: 88-7850-004-6 2. ECOMONDO - 12a fiera internazionale del recupero di materia e di energia e dello sviluppo sostenibile" - RIMINI, 5-8 NOVEMBRE 2008 3. Hydrica 2009 "International Exhibition on Water Technologies". Padova, 23-25 June 2009, 4. IBIC 2010 2nd International Conference on Industrial Biotechnology 11- 14 April, 2010 - Padua, Italy. Padua, Italy, 11- 14 April, 2010 5. Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali. ECOMONDO Rimini, 04/11/2010, p. 1-20 6. Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali. CATANIA Settembre 2011
all'estero	6	0	<ol style="list-style-type: none"> 1. 6th World Water Congress IWA. Vienna, 8/9/2008 - 12/9/2008, 2. 5th IWA Specialised Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment. Beijing (P.R. China), 1 - 3 September 2009 3. 14TH International Conference, Iwa Diffuse Pollution Specialist Group: Diffuse Pollution And Eutrophication, 12-17 September 2010 Quebec City, CANADA 4. IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse (IWA-MTWR-2010). Istanbul, 18-22/10/2010 5. X SIBESA Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Maceió, Brazil, 28 February - 3 March 2010 6. The Water Research Conference 11 - 14 April 2010, Marriott Lisbon, Portugal. Lisbon, Portugal, 11 - 14 April 2010
TOTALE	11	1	

Per ogni campo di testo max 8.000 caratteri spazi inclusi

Articoli pertinenti pubblicati:

	Numero	Descrizione
su riviste italiane con referee	0	
su riviste straniere con referee	4	<p>1. H. BOUJU, G. BUTTIGLIERI, MALPEI F. (2008). <i>The use of microcalorimetry to compare the biological activity of a CAS and a MBR sludge - Application to Pharmaceutical Active Compounds</i>. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 58(3); p. 529-535, ISSN: 0273-1223</p> <p>2. H. BOUJU, G. BUTTIGLIERI, MALPEI F. (2008). <i>Perspectives of Persistent Organic Pollutants (POPs) removal in an MBR pilot plant</i>. DESALINATION, vol. 224; p. 1-6, ISSN: 0011-9164</p> <p>3. G. BUTTIGLIERI, M. PESCHKA, T. FRÖMEL, J. MÜLLER, MALPEI F., P. SEEL, T.P. KNEPPER (2009). <i>Environmental presence and degradation studies of the herbicide n-chloridazon</i>. WATER RESEARCH, vol. 43; p. 2865-2873, ISSN: 0043-1354</p> <p>4. SALVETTI R., VISMARA R., DAL BEN I., GORLA E., ROMELE L.; 2010; <i>Proposal of a Screening Test To Evaluate The Fate Of Organic Micro-Pollutants In Activated Sludge</i>; ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY; IN PRESS</p>
su altre riviste italiane	0	
su altre riviste straniere	0	
comunicazioni a convegni/congressi internazionali	8	<p>1. H. BOUJU, G. BUTTIGLIERI, MALPEI F. (2008). <i>The use of microcalorimetry to compare the biological activity of a CAS and a MBR sludge - Application to Pharmaceutical Active Compounds</i>. In: <i>Proceedings 6th World Water Congress IWA</i>. Vienna, 8/9/2008 - 12/9/2008, p. 1-8</p> <p>2. H. BOUJU, G. BUTTIGLIERI, MALPEI F. (2009). <i>Are MBRs really more efficient in removing pharmaceuticals? Comparison of a full scale conventional activated sludge process and a MBR pilot plant</i>. In: <i>5th IWA Specialised Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment</i>. Beijing (P.R. China), 1 - 3 September 2009, p. 1-8</p> <p>3. MANCINI G., LANCIOTTI E (2010). <i>The removal of contaminants of petrochemical origin from high salinity slops</i>. In: <i>Proceedings of X SIBESA Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental</i>. Maceió, Brazil, 28 February - 3 March 2010, p. 1-10</p> <p>4. MANCINI G., LANCIOTTI EUDES (2010). <i>Removing xenobiotic compounds from high salinity waters originated from the cleaning of ships' fuel tanks</i>. In: <i>Proceedings of The Water Research Conference 11 - 14 April 2010, Marriott Lisbon, Portugal</i>. Lisbon, Portugal, 11 - 14 April 2010, p. 1-10</p> <p>5. MANCINI G., BRUNO M (2010). <i>Chemical-physical and biological treatment of high salinity wastewaters contaminated by oily xenobiotic compounds</i>. In: <i>Proceedings of IBIC 2010 2nd International Conference on Industrial Biotechnology 11- 14 April, 2010 - Padua, Italy</i>. Padua, Italy, 11- 14 April, 2010, p. 1-10, ISBN/ISSN: 1974-9791</p> <p>6. AZZELLINO A., SALVETTI R., VISMARA R. (2010); <i>Groundwater Exchanges Of Pollutant Loads (Macro- And Micropollutants) To Surface Waters: A Source Apportionment Study</i>; pp.: 222-225; 14TH International Conference, Iwa Diffuse Pollution Specialist Group: <i>Diffuse Pollution And Eutrophication, 12-17 September 2010 Quebec City, Canada</i></p> <p>7. CONTI F., LANCIOTTI E., MALPEI F., MANCINI G., PIROZZI F., VERLICCHI P., VISMARA R. (2010). <i>Use of MBR for xenobiotics removal from civil and industrial wastewaters: first results from an Italian national research project</i>. In: <i>IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse (IWA-MTWR-2010)</i>. Istanbul, 18,22-10-2010</p> <p>8. TORREGROSSA M, VIVIANI G, MANCINI G., DI TRAPANI D, DI BELLA G, CAPODICI M (2010). <i>High salinity slops treatment through a biofilm-MBR inoculated with halophilic bacteria</i>. In: <i>IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse (IWA-MTWR-2010)</i>. Istanbul, 18-22/10/2010, p. 1-8</p>
comunicazioni a convegni/congressi nazionali	9	<p>1. CONTI F, LANCIOTTI E, MALPEI F, MANCINI G., PIROZZI F, VISMARA R (2008). <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento nelle acque reflue civili ed industriali</i>. In: <i>Criteri e strumenti per la valorizzazione dei rifiuti ed il recupero ambientale e funzionale di siti inquinati: il contributo di due Progetti di Ricerca di Interesse Nazionale</i>. Taormina, 23 - 25 Ottobre 2008, CATANIA: CSISA, p. 539-566, ISBN/ISSN: ISBN: 88-7850-004-6</p> <p>2. DAL BEN I., ROMELE L., VISMARA R.; 2008; <i>Un Test Di Laboratorio Per Valutare Il Destino Degli Xenobiotici Nei Fanghi Attivi</i>; pp.: 50-57; ECOMONDO - 12A Fiera Internazionale Del Recupero Di Materia E Di Energia E Dello Sviluppo Sostenibile - Rimini, 5-8 Novembre 2008</p> <p>3. G. BUTTIGLIERI, H. BOUJU, MALPEI F. (2009). <i>Farmaci esperienze di rimozione su impianti pilota ed a piena scala</i>. In: <i>Hydrica 2009 "International Exhibition on Water Technologies"</i>. Padova, 23-25 June 2009, p. 1-7</p> <p>4. VISMARA R., SALVETTI R., GORLA E.; 2009; <i>Proposta Di Un Test Per Valutare Il Destino Dei Micro-Inquinanti Organici Nei Fanghi Attivi</i>; pp.: 1-7; HYDRICA 2009 "International Exhibition On Water Technologies". PADOVA, 23-25 JUNE 2009</p> <p>5. CONTI F., NEGRI S., STELLA S., MARTINO S. (2010). <i>Presenza di alcuni composti xenobiotici nelle acque, fonti, monitoraggio ed effetto su questi inquinanti dei trattamenti di depurazione applicati ai liquami urbani</i>. In: <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali</i>. ATTI ECOMONDO Rimini, 4-11-2010 IN PRESS</p> <p>6. MANCINI G. (2010) <i>Rimozione chimico/fisica/biologica di composti xenobiotici di origine petrolifera in acque ad elevata salinità</i>. In: <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali</i>. ATTI ECOMONDO Rimini, 04/11/2010, p. 1-20 IN PRESS</p> <p>7. ANDREOZZI R., PANICO A., PIROZZI F. (2010) <i>Effetti e rimozione di composti xenobiotici nelle fasi biologiche degli impianti di depurazione municipali: Analisi sperimentali e modelli predittivi</i>. In: <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali</i>. ATTI ECOMONDO Rimini, 04/11/2010, p. 1-20 IN PRESS</p> <p>8. MALPEI F., BUTTIGLIERI G., BOUJU H., VISMARA R., SALVETTI R. (2010) <i>Valutazione ed ottimizzazione della rimozione fisico/biologica di xenobiotici con impianti MBR e di biofiltrazione</i>. In: <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali</i>. ATTI ECOMONDO Rimini, 04/11/2010, p. 1-20 IN PRESS</p> <p>9. LANCIOTTI E., PORFIDO A., CINCINELLI A., MARTELLINI T., CAPEI R., LORINI C. (2010) <i>Metodologie di arricchimento microbico per la degradazione di sostanze recalcitranti</i>. In: <i>Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili ed industriali</i>. ATTI ECOMONDO Rimini, 04/11/2010, p. 1-20 IN PRESS</p>

rapporti interni	0	
brevetti depositati	0	
TOTALE	21	

Per ogni campo di testo max 8.000 caratteri spazi inclusi

Data 22/12/2010 01:51

Firma

Si autorizza alla elaborazione e diffusione delle informazioni riguardanti i programmi di ricerca presentati ai sensi del D. Lgs. n. 196/2003 del 30.6.2003 sulla "Tutela dei dati personali". La copia debitamente firmata deve essere depositata presso l'Ufficio competente dell'Ateneo.