



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE  
SCIENZE AMBIENTALI E PROTEZIONE CIVILE

PRESENZA DI INQUINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE  
REFLUE URBANE E LORO RIMOZIONE ATTRAVERSO  
TRATTAMENTI BIOLOGICI SEGUITI DA OZONAZIONE

OCCURRENCE OF EMERGING POLLUTANTS IN URBAN  
WASTEWATER AND THEIR REMOVAL THROUGH  
BIOLOGICAL TREATMENT FOLLOWED BY OZONATION

Tesi di laurea di:  
**Repetto Federico**  
S1082322

Docente referente:  
Chiar.ma Prof.ssa  
**Beolchini Francesca**

# RIASSUNTO

Questo studio riporta un sondaggio sistematico su oltre 70 singoli inquinanti riscontrati in un impianto per il trattamento delle acque reflue urbane (STP). I composti includono principalmente farmaci, prodotti per la cura della persona (PPCP) e metaboliti.

La quantificazione in ng/L è stata effettuata tramite cromatografia liquida-QTRAP-spettrometria di massa e gas cromatografia abbinata a spettrometria di massa.

I risultati hanno mostrato che paraxantina, caffeina e paracetamolo sono i principali inquinanti, rinvenuti solitamente in concentrazioni superiori ai 20 ppb.

Un gruppo di composti, tra cui betabloccanti, lipidi regolatori, antibiotici, antinfiammatori, antiepilettici e antiacidi, hanno mostrato un'efficacia di rimozione minore del 20% negli impianti STP.

L'ozonazione con dosi inferiori ai 90  $\mu\text{M}$  permette la rimozione di molti inquinanti inclusi alcuni di quelli più refrattari al trattamento biologico. Un modello cinetico ha consentito la determinazione delle costanti cinetiche di secondo ordine per l'ozonazione di bezafibrato, cotinina, diuron e metronidazolo. I risultati hanno mostrato che la reazione con il radicale ossidrile è l'opzione migliore per la trasformazione ossidativa di questi composti.

# INTRODUZIONE

PRODOTTI PER LA CURA DELLA  
PERSONA (PPCP)



MEDICINALI



**ESTESA DIFFUSIONE IN AMBIENTE CON CONSEGUENZE  
PREOCCUPANTI**



- Nuove tecnologie per la degradazione biologica della materia organica;
- Tecniche efficaci per il trattamento terziario:

### Processi di Ossidazione Avanzata (AOP)

Basati sulla generazione di radicali ossidrili ( $\text{OH}\cdot$ ) prodotti dalla combinazione di agenti ossidanti con UV e/o catalizzatori ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton).

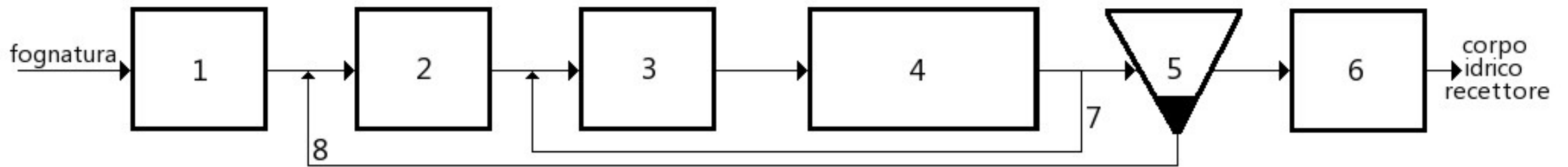


# OBIETTIVO

Verificare la presenza e il destino di **84 inquinanti**, principalmente PPCP, rintracciati durante i trattamenti delle acque reflue in tradizionali impianti STP e **valutarne l'efficienza di rimozione tramite ozonazione**.

Questi includono:

- **medicinali** (analgesici, antidepressivi, antinfiammatori, antibiotici, antiepilettici, betabloccanti, lipidi regolatori e molti altri);
- **prodotti per la cura della persona** (creme solari, maschere sintetiche);
- **stimolanti** (caffeine, nicotina);
- alcuni **metaboliti** (acido clofibrico, cotinina e diversi metaboliti del metamizolo).



#### IMPIANTO PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE

1: filtrazione, disoleazione, desabbiatura (trattamento primario)  
 2: vasca anossica di rilascio del fosforo  
 3: vasca anossica di denitrificazione  
 4: vasca di aerazione

5: sedimentatore  
 6: disinfezione e abbattimento inquinanti particolari  
 7: ricircolo miscela aerata nitrificata  
 8: liquame e fango di ricircolo

Il campionamento del refluo è stato attuato ogni mese per un periodo di oltre un anno prima e dopo la vasca di sedimentazione secondaria di un impianto STP sito in Alcalà de Henares (Madrid), con una portata di oltre 3000 m<sup>3</sup>/h.

Il trattamento biologico è stato effettuato con configurazione multistadio A2O con nitrificazione-denitrificazione e rimozione del fosforo.

# ANALISI

- Cromatografia Liquida-QTrap-Spettrometria di Massa;
- Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa (GC-MS).

Determinazione di:

- Concentrazione di ozono disciolto, pH e temperatura;
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- Solidi Sospesi Totali;
- COD e BOD;
- Ortofosfati, nitrati e azoto ammoniacale;
- Alcalinità totale;
- Ozonazione.

**Table 1 – Wastewater characterization parameters for influents and effluents from Alcalá STP. Standard deviations in parenthesis.**

Parameters	Influent	Effluent
pH	7.54 (0.24)	7.63 (0.17)
TSS (mg/L)	67.8 (40.9)	7.5 (9.3)
Turbidity (NTU)	65 (14)	5.3 (4.4)
Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	703 (139)	589 (131)
COD (mg/L)	269 (50)	59 (24)
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	42 (17)	7.8 (3.7)
TOC (mg/L)	–	6.9 (1.4)
Total-P (mg/L)	4.8 (0.3)	0.82 (1.34)
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	0.50 (0.47)	3.7 (2.3)
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	14.7 (5.6)	8.5 (1.8)
Sulphate (mg/L)	100 (36)	107 (30)
Chloride (mg/L)	74.2 (24.0)	78.8 (21.4)
Sodium (mg/L)	60.2 (13.0)	60.3 (10.6)
Potassium (mg/L)	23.6 (15.1)	11.3 (1.5)
Magnesium (mg/L)	17.8 (3.7)	17.0 (2.4)
Calcium (mg/L)	45.3 (8.0)	37.5 (3.8)
Alkalinity (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	–	472 (39)

# PRESENZA RISCONTRATA

**Table 2 – Concentrations of pollutants in the influent and effluent of the studied STP calculated for compounds detected over LOQ in at least four influent samples along the monitoring programme. Averages and removal efficiencies have been calculated excluding concentrations below LOQ.**

Compound	pKa <sup>a</sup>	Influent (ng/L)			Effluent (ng/L)			Removal efficiency (%)
		Maximum	Minimum	Average	Maximum	Minimum	Average	
4-aminoantipyrine (4-AA)	4.3	3325	262	1517	2253	127	676	55.4
4-methylaminoantipyrine (4-MAA)	4.3	1894	314	880	1098	34	291	66.9
Acetaminophen	9.4	37 458	1571	23 202	<LOQ	<LOQ	<LOQ	100
Antipyrine	1.4	72	<LOQ	40	58	<LOQ	27	32.8
Atenolol	9.6	2432	660	1197	2438	517	1025	14.4
Bezafibrate	3.3	361	48	141	280	33	128	9.1
Benzophenone-3	7.6	904	<LOQ	393	121	<LOQ	86	78.2
Caffeine	10.4	65 625	5010	22 849	1589	<LOQ	1176	94.9
Carbamazepine	13.9	173	106	129	173	69	117	9.5
Ciprofloxacin	8.9	13 625	160	5524	5692	<LOQ	2378	57.0
Clofibrac acid	3.2	127	<LOQ	26	91	<LOQ	12	54.2
Codeine	8.2	2087	150	521	319	<LOQ	160	69.3
Diclofenac	4.2	561	<LOQ	232	431	6	220	5.0
Diuron	NA	196	30	109	81	2	42	61.5
Erythromycin	8.9	2310	<LOQ	346	760	<LOQ	331	4.3
Fenofibrac acid	2.9	117	<LOQ	79	129	<LOQ	78	1.3
Fluoxetine	10.1	1827	<LOQ	585	929	34	223	61.9
Furosemide	3.9	1051	<LOQ	413	666	<LOQ	166	59.8
Galaxolide	-	24 971	<LOQ	10 022	2766	<LOQ	1225	87.8
Gemfibrozil	4.7	17 055	415	3525	5233	3	845	76.0
Hydrochlorothiazide	7.9	10 018	617	2514	1702	679	1176	53.2
Ibuprofen	4.9	4113	<LOQ	2687	653	<LOQ	135	95.0
Indomethacine	4.5	113	<LOQ	42	59	20	37	11.1
Ketoprofen	4.5	801	<LOQ	441	539	277	392	11.2
Ketorolac	3.5	2793	<LOQ	407	607	<LOQ	228	43.9
Mefenamic acid	4.2	220	101	141	163	87	138	1.8
Metoprolol	9.6	52	<LOQ	20	38	<LOQ	19	6.5
Metronidazole	2.4	165	44	90	127	<LOQ	55	38.7
N-acetyl-4-amino-antipyrine (4-AAA)	4.6	22 200	1760	8333	6745	<LOQ	4489	46.1
Naproxen	4.2	5228	1196	2363	2208	359	923	60.9
N-formyl-4-amino-antipyrine (4-FAA)	5.0	71 000	1005	17 579	27 444	<LOQ	5593	68.2
Nicotine	8.0	11 671	<LOQ	4368	158	<LOQ	81	98.7
Ofloxacin	7.9	5286	848	2275	1651	<LOQ	816	64.1
Omeprazole	7.1	2134	57	365	922	<LOQ	334	8.5
Paraxanthine	8.5	98 500	4547	26 722	1796	<LOQ	836	96.9
Propranolol	9.4	61	12	36	57	<LOQ	36	1.0
Ranitidine	1.9	1466	<LOQ	524	942	<LOQ	360	31.2
Sulfamethoxazole	5.7	530	162	279	370	104	231	17.3
Tonalide	-	1932	<LOQ	952	315	<LOQ	146	84.7
Triclosan	7.8	2417	<LOQ	860	512	<LOQ	219	74.5
Trimethoprim	6.8	197	78	104	148	<LOQ	99	5.1

<sup>a</sup> Muñoz et al. (2008).

Gli inquinanti analizzati sono principalmente PPCP e loro metaboliti con qualche prodotto agrochimico.

Paraxantina, caffeina e acetaminofene sono gli inquinanti rinvenuti in concentrazioni maggiori, con medie vicine ai 20 ppb nell'affluente.

Anche l'N-formil-4-amminoantipirina (4-FAA) e il galaxolide hanno mostrato medie nell'ordine dei µg/L.



# RIMOZIONE NEGLI STP

Durante i trattamenti dei reflui negli STP, i PPCB così come i loro metaboliti, si separano nella fase solida o rimangono disciolti in base alla loro idrofobia.

L'idrofobia di un composto neutro può essere espressa come il suo coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua  $k_{ow}$ , ma nel caso di composti che possono esistere sottoforma di ioni va preso in considerazione anche l'equilibrio acido-base.

La dipendenza dal pH o coefficiente di distribuzione apparente ottanolo-acqua,  $D_{ow}$ , che considera sia le costanti di dissociazione dei soluti acidi e basici  $pK_a$  che il pH vigente, può essere derivata dall'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$D_{ow} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

$$D_{ow} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

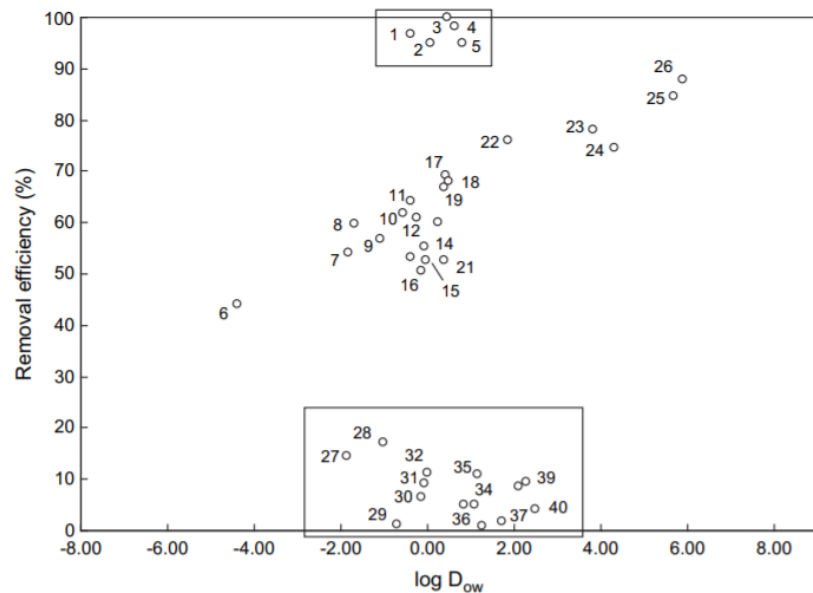


Fig. 1 – Removal efficiency during conventional activated sludge treatment: (1) paraxanthine, (2) caffeine, (3) acetaminophen, (4) nicotine, (5) ibuprofen, (6) ketorolac, (7) clofibric acid, (8) furosemide, (9) ciprofloxacin, (10) fluoxetine, (11) ofloxacin, (12) naproxen, (13) hydrochlorothiazide, (14) 4-aminoantipyrine, (15) metronidazole, (16) N-acetyl-4-aminoantipyrine, (17) codeine, (18) N-formyl-4-aminoantipyrine, (19) 4-methylaminoantipyrine, (20) ranitidine, (21) antipyrine, (22) gemfibrozil, (23) benzophenone-3, (24) triclosan, (25) tonalide, (26) galaxolide, (27) atenolol, (28) sulfamethoxazole, (29) fenofibric acid, (30) metoprolol, (31) bezafibrate, (32) ketoprofen, (33) trimethoprim, (34) diclofenac, (35) indomethacine, (36) propanolol, (37) mefenamic acid, (38) omeprazole, (39) carbamazepine, (40) erythromycin.

Per un notevole gruppo di composti, dal ketorolac (44%) al galaxolide (88%), si può vedere una chiara relazione tra l'efficienza di rimozione e la  $D_{ow}$ .

L'ampia variabilità è dovuta alle diverse concentrazioni di inquinanti, ai cambiamenti nel processo dell'impianto STP e alle condizioni di funzionamento.

# OZONAZIONE

L'ozonazione di un composto organico disciolto può avvenire per reazione diretta con la molecola di ozono o per azione di ossidanti secondari prodotti dall'ozono nel mezzo acquoso.

Un cambiamento nel pH del refluo modifica la dose di ozono richiesta per un certo effetto. Ad esempio, un aumento di pH causa una maggiore esposizione al radicale ossidrile.

La **rimozione** dei microinquinanti ha raggiunto l'**86%** per una **dose di ozono** di **90  $\mu\text{M}$** . Per dosi maggiori, l'efficienza di rimozione è diminuita considerevolmente con limitati guadagni oltre i **130  $\mu\text{M}$** .

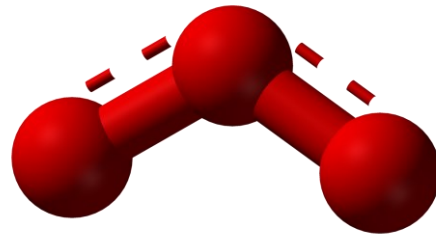


Table 3 – Removal of pollutants contained in wastewater during ozonation. The ozone doses are those required to reach concentrations below the limit of quantification (LOQ<sup>a</sup>) in treated samples.

Ozonation time (min)	LOQ <sup>a</sup>	0	2	4	6	10	15	Ozone doses for remotion	k <sub>2</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
3-(4-methylbenzylidene) camphor	39	55	50	65	39	72	54	Not removed	
4-aminoantipyrine	19	58	–	–	–	–	–	<50 µM	
4-methylaminoantipyrine (4-MAA)	2	389	–	–	–	–	–	<50 µM	
Antipyrine	8	30	16	–	–	–	–	<50 µM	
Atenolol	3	911	655	265	24	–	–	<220 µM	
Azithromycin	12	235	–	–	–	–	–	<50 µM	
Benzophenone-3	33	123	89	100	102	119	119	Not removed	
Bezafibrate	4	115	72	67	37	15	4	Still detected at 340 µM	3260 ± 780
Carbamazepine	1	106	17	2	–	–	–	<130 µM	
Carbamazepine epoxide	9	32	23	19	13	–	–	<220 µM	
Ciprofloxacin	5	522	334	28	–	–	–	<130 µM	
Citalopram hydrobromide	2	60	31	4	–	–	–	<130 µM	
Clarithromycin	5	39	–	–	–	–	–	<50 µM	
Codeine	5	378	–	–	–	–	–	<50 µM	
Cotinine	12	100	61	54	48	38	28	28% remained for 340 µM	680 ± 29
Diclofenac	1	433	–	–	–	–	–	<50 µM	
Diuron	1	100	60	46	25	6	1	Still detected at 340 µM	3890 ± 200
Erythromycin	10	72	16	–	–	–	–	<90 µM	
Ethylhexyl methoxycinnamate	15	234	274	322	231	214	204	Not removed	
Famotidine	14	1045	–	–	–	–	–	<50 µM	
Fluoxetine	2	17	–	–	–	–	–	<50 µM	
Furosemide	82	840	–	–	–	–	–	<50 µM	
Galaxolide	23	1486	749	552	178	196	173	83% for 340 µM	
Gemfibrozil	1	332	50	18	19	15	15	95% for 340 µM	
Hydrochlorothiazide	1	707	461	199	–	–	–	<130 µM	
Indomethacine	2	37	–	–	–	–	–	<50 µM	
Ketoprofen	2	162	156	102	68	18	3	Still detected at 340 µM	3040 ± 770
Ketorolac	2	533	165	–	–	–	–	<90 µM	
Lansoprazole	9	337	162	84	32	–	–	<220 µM	
Lincocmycin	3	12	–	–	–	–	–	<50 µM	
Loratadine	1	29	18	7	2	–	–	<220 µM	
Mefenamic acid	2	59	–	–	–	–	–	<50 µM	
Metoprolol	3	27	17	5	–	–	–	<130 µM	
Metronidazole	3	113	73	85	56	14	3	Still detected at 340 µM	3100 ± 780
Musk xylene	3	89	92	95	89	98	91	Not removed	
Musk ketone	36	123	125	140	95	105	76	38% for 340 µM	
N-acetyl-4-aminoantipyrine (4-AAA)	50	8605	2419	101	–	–	–	<130 µM	
Naproxen	12	109	–	–	–	–	–	<50 µM	
N-formyl-4-aminoantipyrine (4-FAA)	17	1776	471	21	–	–	–	<130 µM	
Nicotine	4	81	12	10	13	10	14	Still detected at 340 µM	
Norfloracin	8	38	56	–	–	–	–	<90 µM	
Octocrylene	16	114	115	113	81	95	91	20% for 340 µM	
Ofloracin	3	3594	276	18	11	9	10	Still detected at 340 µM	
Omeprazole	3	1015	231	7	–	–	–	<130 µM	
Primidone	5	80	86	65	40	–	–	<220 µM	
Propranolol	2	32	7	–	–	–	–	<50 µM	
Propyphenazone	2	23	–	–	–	–	–	<90 µM	
Ranitidine	2	111	3	–	–	–	–	<90 µM	
Sulfamethoxazole	8	95	39	19	15	–	–	<220 µM	
Sulfapyridine	12	50	–	–	–	–	–	<50 µM	
Tonalide	19	188	131	130	53	67	53	72% for 340 µM	
Triclosan	52	246	55	72	79	70	53	Still detected at 340 µM	
Trimethoprim	2	73	7	–	–	–	–	<90 µM	
Venlafaxine	6	179	127	21	–	–	–	<130 µM	

<sup>a</sup> LOQ calculated in ozonated samples.

Alcuni composti come il diclofenac, l'indometacina o i betabloccanti atenololo, metoprololo e propranololo, poco rimossi con il tradizionale trattamento a fanghi attivi, mostrano un ampio tasso di ozonazione che permette la loro rimozione dal refluo usando moderate dosi di ozono.

# CONCLUSIONI

Queste scoperte accentuano il bisogno di studiare non solo i pattern dei PPCP ma anche quelli dei loro intermedi metabolici o di fotodegradazione.

Per la maggior parte dei composti, l'efficienza di rimozione durante i trattamenti biologici è aumentata con l'idrofobia come previsto, considerando il maggior assorbimento dei composti non polari nel fango.

Sebbene la maggior parte dei composti sia scomparsa per dosi inferiori ai 90  $\mu\text{M}$ , alcuni, essenzialmente PPCP, non sono stati rimossi significativamente durante l'ozonazione.

D'altra parte, certi composti polari che vengono scarsamente rimossi attraverso i tradizionali trattamenti a fanghi attivi, mostrano un ampio tasso di ozonazione e possono essere rimossi dai reflui trattati impiegando dosi moderate di ozono.



GRAZIE PER L'ATTENZIONE