



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

**Corso di Laurea
Scienze ambientali e protezione civile**

**TITOLO TESI (Italiano)
Contaminanti emergenti: le fragranze nella laguna di Venezia**

**TITOLO TESI (Inglese)
Emerging contaminants: fragrances in the lagoon of Venice**

Tesi di Laurea di:
Francesco Maria Vitali

Docente Referente Chiar.ma prof:
Silvia Illuminati

Sessione straordinaria Febbraio 2022

Anno Accademico 2020\2021

Le fragranze

FRAGRANZE = miscele di composti chimici (alcool, sostanze oleose e odorose), utilizzate per dare al corpo umano, animali, cibo, oggetti, e agli spazi abitativi un odore gradevole.

ATTUALMENTE..

La maggior parte dei cosmetici, degli articoli da bagno, prodotti per la casa, prodotti per la cura personale, contengono sostanze odorogene, nominate FRAGRANCE MATERIAL (FM)



Nonostante l'uso massiccio e quotidiano di queste sostanze non è ancora ben noto il loro destino in ambiente.

OBBIETTIVI

Valutazione della presenza, della distribuzione, e del quantitativo di FM nella laguna di Venezia.



Per la quantificazione degli FM è stato sviluppato un nuovo metodo analitico il quale è stato applicato per eseguire il primo studio sulla distribuzione di questi composti nelle acque superficiali della laguna di Venezia

Valutare e soprattutto comprendere i principali meccanismi di emissione.

Comprendere il rischio nell'uso e nello scarico di queste sostanze

IN QUESTO STUDIO...

K_{ow}

Coefficiente di ripartizione ottanolo acqua; utilizzato come indice di tendenza di un composto ad accumularsi nei tessuti grassi degli organismi viventi.

- Sono stati scelti 17 FM, tra i più duraturi e più stabili, disponibili in commercio per valutarne il potenziale accumulo nell'ecosistema, esaminando anche il K_{ow}

- Amberketal
- Ambrofix
- Amyl salicylate
- Benzil salicylate
- Bourgeonal
- Dupical
- Hexil salicylate
- Isobutavan
- Lemonile
- Mefranal
- Myraldene
- Okoumal
- Oranger crystals
- Pelargene
- Peonile
- Ultravanil
- Tridecene-2-nitrile

Questi FM hanno una vasta gamma di possibili utilizzi in prodotti commerciali

Area di studio: La Laguna di Venezia

- ▶ La laguna di Venezia è un ecosistema sensibile;
- ▶ Centro storico quasi completamente sprovvisto di rete fognaria quindi FM scaricati nei canali;
- ▶ Superficie relativamente piccola (in relazione al numero di abitanti e di turisti che occupano Venezia) e profondità di 1,2 m;
- ▶ Pesantemente colpita dall'attività antropica;
- ▶ Scambio di acqua con il mare Adriatico ridotto.



Fig. 1: Mappa campionamento

Strategia di campionamento

1^a campagna di campionamento

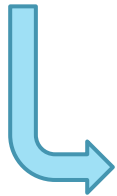


Sono stati raccolti 4 campioni esplorativi (Ve1-Ve4)

2^a campagna di campionamento



È stata la più estesa, mirata a determinare la distribuzione spaziale degli analiti; raccolti 14 campioni (Ve1-Ve14) a Venezia, 2 in laguna aperta (La 1- La2) e 6 sull'isola di Burano (Bu1-Bu6).



I prelievi sono stati effettuati quando i movimenti delle masse d'acqua erano ridotti al minimo, ottenendo quindi campioni rappresentativi delle emissioni locali

3^a campagna di campionamento



Studio evoluzione temporale e Influenza delle maree. Sono stati raccolti campioni durante alta, media, bassa marea, nei siti di Ve1, Ve2, Bu2 per un totale di 15 campioni.

Trattamento dei campioni

- ▶ L'estrazione dei campioni è avvenuta sotto vuoto
- ▶ I campioni di acqua sono stati trattati con delle cartucce prima dell'analisi
- ▶ Eluenti utilizzati: toluene e diclorometano
- ▶ Essendo uno studio nuovo i campioni sono stati trattati con diverse aliquote di solvente per l'estrazione delle varie sostanze da analizzare sulla base della letteratura vigente e sono state fatte varie prove per definire quale fosse la metodologia più idonea.

Analisi:

- ▶ Analisi effettuata con un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa
- ▶ Per valutare **l'accuratezza** è stato fatto un test sulle rese di estrazione dando come risultato circa l'80%.
 - ▶ L'accuratezza è uno dei fattori che insieme a precisione, sensibilità e selettività ci permette di determinare se il metodo analitico e quindi i risultati ottenuti sono affidabili.

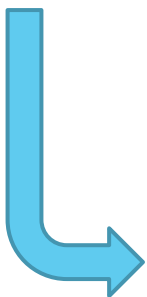
Risultati e discussione

Distribuzione FM

Prima campagna preliminare
di campionamento (Ve1-
Ve4)



Hanno confermato l'applicabilità del metodo

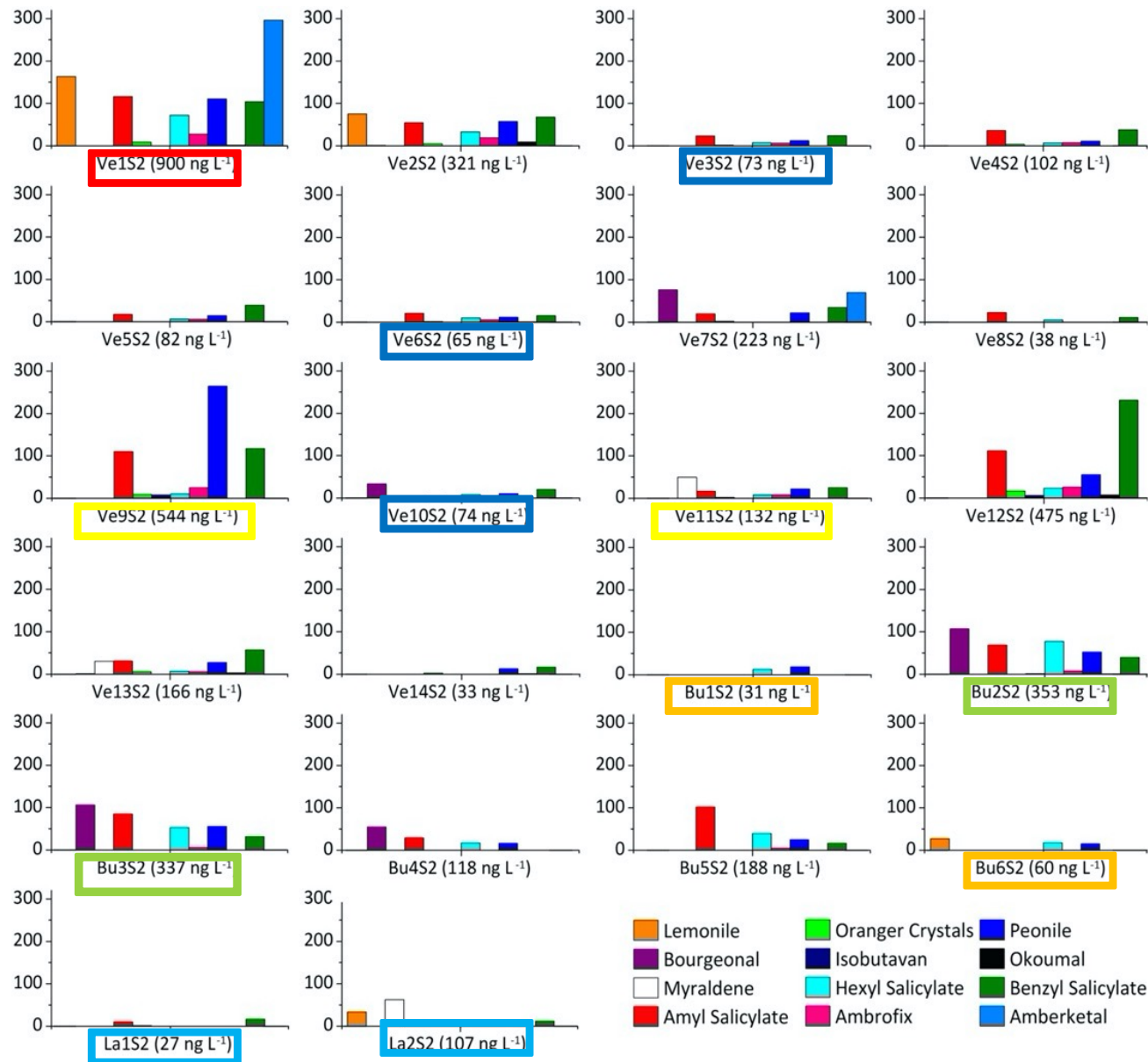


In questa campagna i risultati ottenuti sono
stati i seguenti:
Ve1S1: 491 ng\l
Ve3S1: 62 ng\l

Seconda campagna di
campionamento (Ve1-Ve14,
la1-La2, Bu1-Bu6)



Mostrano concentrazioni > nei canali più interni sia a
Venezia che a Burano



- Rappresenta il sito più inquinato
- Entrambe concentrazioni molto elevate
- Concentrazioni inferiori di circa un ordine di grandezza.
- Concentrazioni più elevate anche a Burano nella parte più interna dell'isola
- Concentrazioni inferiori nelle parti più esterne all'isola
- Le concentrazioni nei campioni lagunari sono paragonabili a quelle più basse riscontrate nei siti urbani

Fig. 2: rappresentazione grafica dei risultati ottenuti nella seconda campagna di campionamento

L'effetto delle maree

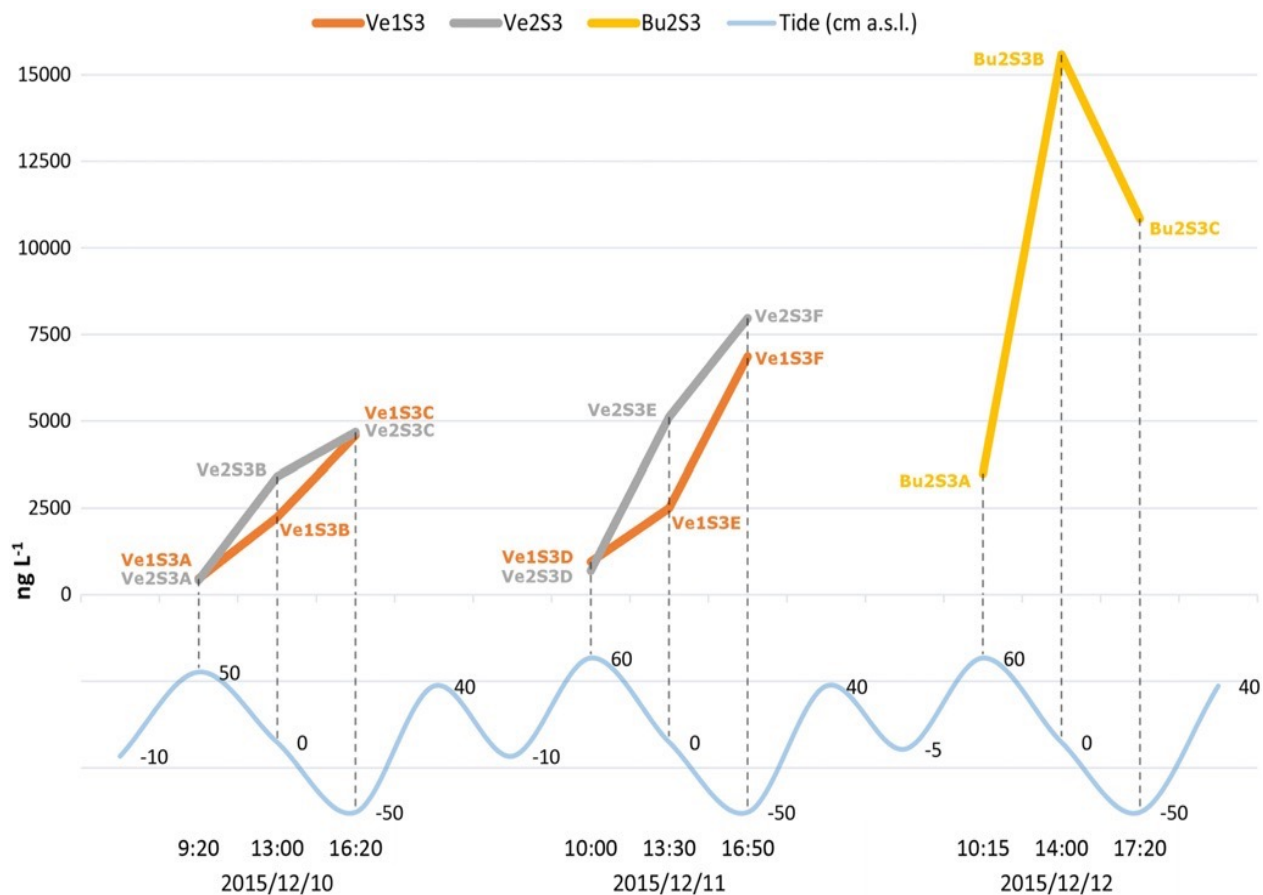


Fig. 3: rappresentazione grafica dell'influenza delle maree valutata nella terza campagna di campionamento

LE MAREE INCIDONO OPPURE NO NELLA DETERMINAZIONE DEI FM?

- I salicilati sono stati osservati come i composti più abbondanti anche nella terza campagna di campionamento.
- Cristalli oranger, Ambrofix, e Peonile presenti in tutti i campioni S3
- Lemonile e Amberketal, in alcuni casi concentrazioni paragonabili a salicilati
- Ultravanil e Pelargene rilevati in alcuni campioni
- Mefranal e Tridicene-2-nitrile inferiori ai limiti di rilevabilità.

Salicilati

- Come possiamo vedere dai grafici i salicilati erano in generale i composti più abbondanti e diffusi con la somma di Amyl, Benzyl e Hexyl. Costituiscono più del 50% della concentrazione totale nel 60% dei campioni.
- Il Benzyl Salicylate è usato tra i tanti scopi anche come agente di protezione solare.
- Attività estrogenica paragonabile al Bisfenolo A riscontrata nelle cellule del cancro al seno.
- Le concentrazioni di Benzyl salicilate sono tra le più alte riportate in letteratura (Spagna e Giappone).
- I valori di salicilati trovati nel nostro studio sono molto al di sotto dell'ecotossicità acuta per Daphnia

Altri FM importanti

Cristalli oranger
Ambrofix
Peonile



Rinvenute concentrazioni discrete nella maggior parte dei campioni

Lemonile
Bourgeonal
Myraldene
Isobutavan
Amberketal
Okoumal



Meno frequentemente.

Ultravanil
Pelargene
Mefranal
Tridicene-l-nitrile
Dupicale



Sempre al di sotto di MDL nelle S1 e S2

Per quanto riguarda l'emissione delle sostanze odorose, quali sono i due fattori più importanti?

Questi inquinanti incidono sulla tossicità complessiva?

CONCLUSIONI

Possiamo definire i FRAGRANCE MATERIAL come inquinanti persistenti?

Su quali aspetti dovremmo concentrarci maggiormente in futuro?

Riassunto

I materiali profumati (FM) sono componenti onnipresenti dei prodotti per la cura della casa e della persona (PCP). Nonostante il loro uso diffuso, si sa poco della loro presenza ambientale. Abbiamo selezionato 17 fra le fragranze più durature e stabili disponibili in commercio, vale a dire: Amberketal, Ambrofix, Amyl Salicylate, Benzyl Salicylate, Bourgeonal, Dupical, Hexyl Salicylate, Isobutavan, Lemonile, Mefranal, Myraldene, Okoumal, Oranger Cristalli, Pelargene, Peonile, Tridecene-2-Nitrile, Ultravanil. È stato sviluppato un nuovo metodo analitico per quantificare le FM nei campioni d'acqua ed è stato applicato per eseguire il primo studio sulla distribuzione di questi composti nelle acque superficiali della città di Venezia e della sua laguna. Le concentrazioni totali di FM variano da circa 30 ng/L a più di 10 µg/L nei canali inquinati durante la bassa marea. Gli scarichi fognari avrebbero dovuto essere le principali fonti dei FM selezionati nell'ambiente. I salicilati, composti estrogenici e allergenici, erano in generale i componenti più abbondanti e diffusi. Questo studio riporta per la prima volta il rilevamento della maggior parte dei FM selezionati nelle acque superficiali e rappresenta il primo passo per comprenderne il destino ambientale.