



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Scienze Ambientali
DM 270/04

Tesi di Laurea

Diffusione di fragranze sintetiche e di
idrocarburi policiclici aromatici in
acqua di mare nell'area del
Canale di Sicilia

Relatore

Prof. Andrea Gambaro

Correlatore

Dott. Marco Vecchiato

Laureando

Francesco Calore
Matricola 826536

Anno Accademico

2016/2017

“C'è del buono in questo mondo padron Frodo... è giusto combattere per questo.”

Samwise Gamgee

INDICE

INDICE.....	3
LISTA DEGLI ACRONIMI	5
PREMESSA.....	7
1- INTRODUZIONE.....	10
1.1- Contaminanti emergenti: i Prodotti per la Cura Personale	10
1.1.1- Fragranze Sintetiche.....	18
1.1.2- Analiti selezionati per le fragranze	24
1.1.3- La regolamentazione dell'uso delle fragranze nell'Unione Europea e negli Stati Uniti	31
1.2- Idrocarburi Policiclici Aromatici	35
1.2.1- Analiti selezionati per gli idrocarburi policiclici aromatici	39
1.3- Area di indagine	42
1.3.1- La circolazione delle correnti marine nel Canale di Sicilia	44
1.4.1- Le fragranze sintetiche nelle acque del Mar Mediterraneo	51
1.4.2- Idrocarburi policiclici aromatici nelle acque del Mar Mediterraneo.....	58
2- MATERIALI E METODI	68
2.1 – Campionamento.....	68
2.2- Preparazione dei campioni	73
2.2.1- SPE (estrazione solido-liquido).....	75
2.2.2- Turbovap (fase di concentrazione).....	76
2.3- Analisi strumentale con HRGC/LRMS	77
2.4- Quantificazione	81
3- RISULTATI E DISCUSSIONE	84

3.1- Fragranze: concentrazione e distribuzione	84
3.2- Idrocarburi policiclici aromatici: concentrazione e distribuzione	103
4- CONCLUSIONI	119
5- BIBLIOGRAFIA	122
5.1- Sitografia.....	134
5.2- Tesi di laurea consultate	134
RINGRAZIAMENTI.....	135

LISTA DEGLI ACRONIMI

4HB	4-idrossibenzofenone
4-MBC	4-metilbenzildene canfora
ABDI	Celestolide
ACE	Acenaftene
ACY	Acenaftilene
AHMI	Phantolide
AHTN	Tonalide
ANT	Antracene
ATII	Traseolide
B(a)A	Benzo(<i>a</i>)antracene
B(a)P	B(<i>a</i>)P
B(b)F	Benzo(<i>b</i>)fluorantene
B(e)P	Benzo(<i>e</i>)pirene
BghiP	Benzo(<i>g,h,i</i>)perilene
BkF	Benzo(<i>k</i>)fluorantene
BP	Benzofenone
BP 1-2-3-4	Benzofenone 1-2-3-4
BPB	Butilparabene
BzS	Benzil Salicilato
C1-PHE	C1-fenantrene
C2-PHE	C2-fenantrene
CHR	Crisene
DahA	Dibenzo(<i>a,h</i>)antracene
DPMI	Cashmeran
DW	Deep waters
EHMC	Etilsilmetossicinammato
EHS	Etilsil Salicilato
EPB	Etilparabene
EWV	Effluent Wastewaters
FL	Fluorene
FLA	Fluorantene
FM	Fragrance Material
HHCB	Galaxolide
HPV	High Production Volume

IcdP	Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pirene
IFRA	International Fragrance Association
IWW	Influent Wastewaters
MK	Musk Ketone
MPB	Metilparabene
MX	Musk Xilene
NP	Naftalene
OC	Octocrilene
PB	Parabene
PER	Perilene
PHE	Fenantrene
PPB	Propilparabene
PYR	Pirene
RIFM	Research Institute for Frangrance Materials
SML	Surface microlayer
SSW	Subsuperficial waters
SW	Superficial waters
TWW	Treated Wastewater
WTP	Water treatment plant
WWTP	Wastewater treatment plant

PREMESSA

Un inquinante è una sostanza la cui presenza rappresenta un pericolo, diretto o indiretto, per la salute degli esseri viventi, con particolare riferimento all'uomo, e in chiave più ampia dell'ecosistema. Un contaminante ambientale è invece una sostanza presente in ambiente in quantità maggiori rispetto a quelle in cui normalmente si trova. Esistono diverse tipologie di inquinanti e contaminanti, che vengono suddivisi in diversi modi a seconda dei loro effetti o della loro natura chimico-fisica, e dunque delle loro proprietà.

La definizione di contaminante emergente è relativa: ciò che infatti poteva essere definito come emergente qualche decennio fa, probabilmente non lo è più al giorno d'oggi (Sauvé & Desrosiers, 2014). Tecnicamente, i contaminanti emergenti sono sostanze chimiche per le quali non sono state fissate delle soglie di sicurezza a livello legislativo, o invece sostanze per le quali esistono soglie ma che, alla luce di più recenti evidenze scientifiche, richiedono una revisione (Vandermeersch et al., 2015).

Tipicamente, lo sviluppo di nuove tecniche analitiche unitamente alla crescita della conoscenza del comportamento degli inquinanti in ambiente sono fattori determinanti per individuare, possibilmente in un'ottica proattiva e preventiva, nuove categorie di inquinanti, sia di origine naturale che xenobiotica. Una fondamentale caratteristica comune dei contaminanti emergenti è una scarsa conoscenza della loro dinamica sia in ambiente biotico che abiotico, la presenza nelle matrici e la loro biodisponibilità/bioaccessibilità rispetto al biota (e giocoforza all'essere umano), e anche dei loro effetti a diversi livelli di organizzazione biologica. Ciò è correlato, appunto, alla mancanza di metodologie analitiche comuni che possano aiutare a delinearne un profilo quali-quantitativo soddisfacente.

Tra i contaminanti emergenti si distinguono, per il loro enorme impiego in tutto il mondo, i Prodotti per la Cura Personale (PCPs), come saponi, profumi, creme per il corpo.

Tra gli ingredienti usati per la profumazione dei PCPs vi sono le fragranze sintetiche, e spesso la loro applicazione richiede che tali sostanze garantiscano una profumazione “persistente” nel tempo. Si presume pertanto che alcune di queste, date alcune loro caratteristiche chimico-fisiche che garantirebbero una potenziale resistenza anche alla degradazione in ambiente e capacità di essere trasportati a grandi distanze dalla fonte, possano agire da contaminanti o inquinanti.

Perciò, alla luce dei potenziali rischi ecologici e per la salute posti dalle fragranze, in questo lavoro è stata studiata la presenza e la distribuzione di 17 particolari fragranze sintetiche nel sistema acquatico costiero e di mare aperto della parte meridionale della Sicilia. Attualmente la presenza e il destino di tali analiti sono decisamente poco noti e sono solo due gli studi in cui sono stati investigati: il primo è stato condotto nella laguna di Venezia e nella rete di canali della città storica, il secondo in Antartide, nella Baia di Terranova. Entrambi gli studi hanno confermato la presenza di queste sostanze nelle zone considerate. Il primo studio ha evidenziato la correlazione tra tali sostanze e le loro fonti e tra la loro distribuzione e le dinamiche idrologiche lagunari, le conseguenze della mancanza di metodi di trattamento delle acque, nonché la loro natura persistente. Il secondo studio dimostra invece l'azione del trasporto a lungo raggio per queste sostanze (immissione indiretta) e l'impatto della presenza dell'uomo nell'ambiente antartico (immissione diretta).

Entrambi gli studi comunque confermano la presenza di queste molecole in ambiente e la preponderanza di alcune di esse rispetto alle altre, in particolare dei Salicilati. La presenza in ambiente di questi ultimi, e il loro impatto sulla salute umana e ambientale, è stata discussa anche in altre pubblicazioni di seguito riportate.

Il rilevamento della presenza quali-quantitativa delle fragranze vuole così inserirsi in un quadro più ampio, che possa migliorare la comprensione del comportamento di questa categoria di sostanze in acqua, e di riflesso il rischio effettivo che potenzialmente rappresentano.

Contemporaneamente è stata rilevata e quantificata una classe di inquinanti assai più conosciuta, ma la cui presenza in fase acquosa nell'ambiente marino siciliano è stata finora poco trattata: gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). A differenza dei contaminanti emergenti, le proprietà che fanno degli IPA degli inquinanti di interesse prioritario sono ben note a diversi livelli, compresi stabilità chimica, capacità di bioaccumulo e meccanismi di tossicità e cancerogenicità.

È dunque scopo di questa tesi analizzare la presenza delle categorie di molecole sopracitate, cercando di contestualizzare i risultati in chiave della loro distribuzione, e quindi dei processi naturali (circolazione marina che caratterizza la zona) e degli input antropici (inquinamento).

1- INTRODUZIONE

1.1- Contaminanti emergenti: i Prodotti per la Cura Personale

Secondo Sauvè & Desrosiers, un contaminante emergente può essere definito come una sostanza chimica o un materiale, sia artificiale che naturale, che solo recentemente è stata scoperta in (o si sospetta essere presente in) vari comparti ambientali e la cui persistenza e tossicità si suppone possa alterare, anche significativamente, il metabolismo di un essere vivente. Un potenziale contaminante emergente, inoltre, dovrebbe continuare a essere considerato “emergente” fintantoché permane scarsità di informazione nella letteratura scientifica a suo riguardo, o le pubblicazioni sui potenziali problemi associati sono poco documentate (Sauvé & Desrosiers, 2014).

Il termine “*Contaminants of emerging concern*”, che affianca quello di “*emerging contaminants*” o “*emerging pollutants*” (ECs-EPs), è atto a indicare quindi svariate classi di sostanze la cui conoscenza a livello di destino ambientale ed effetti sulla salute umana e sul biota in generale è ancora piuttosto scarsa; la mancanza di informazioni sulla loro natura intrinseca impedisce una adeguata valutazione dei rischi associati alla loro presenza, per cui non sono ancora soggette a norme e criteri regolatori adeguati per la protezione della salute ambientale ed umana. I contaminanti emergenti non sono quindi necessariamente contaminanti apparsi di recente; più spesso invece sono sostanze presenti da tempo in ambiente ma per le quali solo ora, grazie ai progressi in campo chimico-analitico, è possibile avere un quadro generico della loro presenza quali-quantitativa in ambiente e dei loro effetti ecotossicologici e tossicologici.¹

¹ <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>

Questo significa che anche una sostanza chimica presumibilmente ben conosciuta e sottoposta a regolamentazione potrebbe riguadagnare lo status di “emergente” nel momento in cui nuove informazioni scientifiche su di essa diventino disponibili e spingano le agenzie regolatorie a rivalutare le norme e le linee guida relative.

È ormai noto che moltissime categorie di contaminanti emergenti vengono rilasciate direttamente in ambiente anche dopo il passaggio attraverso un impianto di trattamento dei reflui (*Wastewater Treatment Plants, WWTPs*) che, non essendo costruiti per rimuovere questi contaminanti dall’effluente, non sono in grado di eliminarli del tutto o in misura soddisfacente (Halling-Sorensen et al., 1998; Luo et al., 2014)

L’Unione Europea, tramite la *Water Framework Directive*², ha elaborato una lista di monitoraggio (*watch list*) per queste sostanze, in cui sono confluiti i dati raccolti nei programmi nazionali di monitoraggio³. Particolare attenzione è stata data alla frequenza della presenza di queste sostanze, il rischio per la salute umana e/o del biota acquatico, e l’eventuale mancanza di tecniche analitiche (Geissen et al., 2015).

Secondo quanto riportato da Geissen et al. infatti, l’assenza di una strategia unica europea per l’analisi di queste sostanze è il motivo per cui le metodologie di campionamento ed analisi variano tra i diversi enti europei, pubblici e privati. Questo è particolarmente vero per alcune categorie più recenti di inquinanti emergenti come nanomateriali o microplastiche, per i quali a volte i metodi analitici sono virtualmente inesistenti (Geissen et al., 2015).

La presenza dei contaminanti emergenti può derivare da immissione da fonti puntuali (soprattutto zone urbane e industriali) o diffuse (agricoltura). Il trasporto dei contaminanti emergenti da fonti diffuse ai corpi d’acqua dipende comunque fortemente dalle loro proprietà intrinseche (Farré et al., 2010; Geissen et al., 2010) come volatilità, polarità, capacità di adsorbimento, persistenza e interazione con altri comparti ambientali.

² Direttiva Europea quadro per la gestione delle acque in ambito Comunitario. Si veda anche capitolo 1.1.3

³ <https://ec.europa.eu/jrc/en/news/first-watch-list-emerging-water-pollutants>

Tra i contaminanti emergenti più importanti vi sono i PPCPs (*Pharmaceuticals and personal care products*), che includono innumerevoli principi attivi usati nei prodotti farmaceutici (come antidepressivi, ibuprofene, battericidi...) e sostanze usate nei prodotti per la cura personale (filtri UV, fragranze...); sono inoltre inclusi diversi principi attivi usati in medicine veterinarie (antimicrobici, antibiotici, ormoni, sostanze anti-fungine).

Nel diagramma di flusso della **Figura 1** sono messi in evidenza le fonti principali e il destino di queste sostanze una volta entrate in ambiente: dagli scarichi civili e industriali, sia diretti che mediati da escrezione corporea, i prodotti farmaceutici e per la cura personale finiscono nelle acque di scarico e successivamente negli impianti di trattamento delle acque, e attraverso questi nei corpi d'acqua naturali (fiumi, laghi, mari, stagni). Da questi ultimi, e dalle acque trattate in impianto, vanno a finire negli impianti di trattamento per acque potabili. Si ritiene che questa sia la via di contaminazione principale, ma anche lo smaltimento errato e il percolamento da discarica costituiscono una importante fonte di immissione. (Archer et al., 2017).

Hopkins & Blaney (Hopkins & Blaney, 2016) evidenziano come alcune ricerche abbiano dimostrato di recente la presenza di specifici PPCPs in riserve d'acqua. Ad esempio, Diaz-Cruz et al. (Díaz-Cruz et al., 2012) hanno individuato cinque molecole “*UV filters*” (filtri UV)⁴ presenti in lozioni e creme solari, in acque potabili del territorio spagnolo nelle concentrazioni di 1.5–295 ng/l.

⁴ Molecole che assorbono o bloccano la radiazione ultravioletta

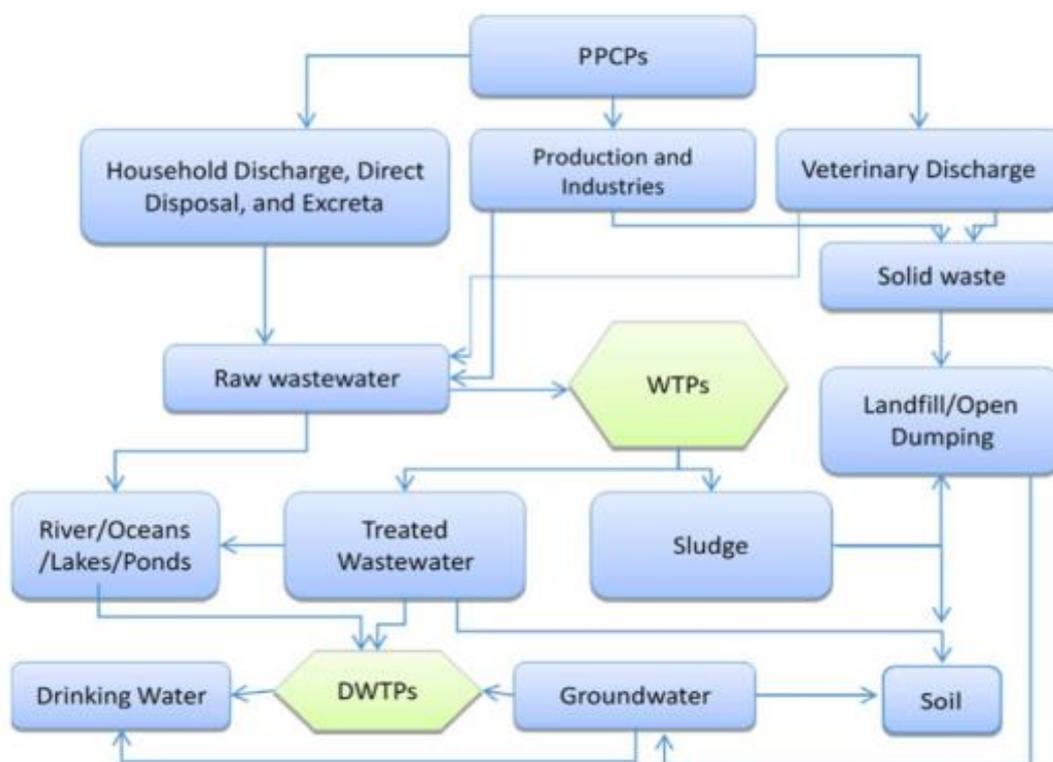


Figura 1:Diagramma di flusso dei Prodotti farmaceutici e prodotti per la cura personale (PPCPs) nell’ambiente. WTPs=impianti di trattamento delle acque reflue, DWTPs= impianti di trattamento di acqua potabile (BALAKRISHNA ET AL., 2017)

La **Figura 2** evidenzia invece il ciclo biogeochimico dei prodotti farmaceutici: questi, una volta immessi in ambiente (essenzialmente da ambienti domestici e industriali) non potendo essere abbattuti efficacemente in impianto, vengono scaricati in effluente e si ritrovano alla fine nella rete trofica, esercitando potenzialmente svariati effetti tossicologici.

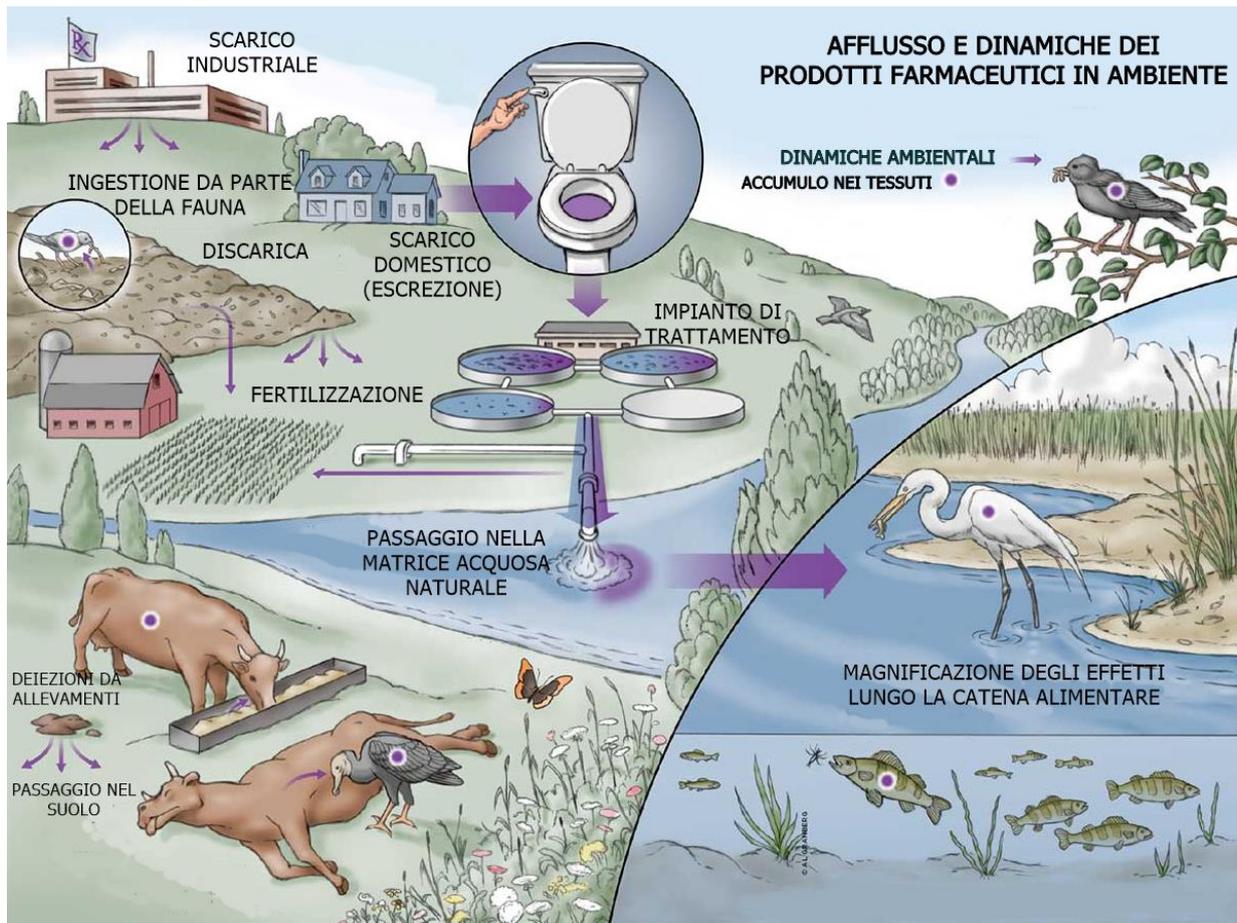


Figura 2: Un esempio del ciclo biogeochimico dei contaminanti emergenti: il caso dei prodotti farmaceutici (<http://www.the-scientist.com/?articles.view/articleNo/43615/title/Drugging-the-Environment/>). Modificata da F. Calore il 2/10/2017.

Tra i contaminanti emergenti vi sono i cosiddetti *Personal Care Products*. I prodotti per la cura personale (PCPs) sono un gruppo eterogeneo di composti usati in profumi, saponi, lozioni, dentifrici, creme solari e prodotti simili. Le principali classi di PCPs comprendono fragranze, repellenti per insetti, conservanti, filtri UV, disinfettanti (Brausch & Rand, 2011). A volte vengono accomunati ai prodotti farmaceutici, e ci si riferisce ad essi come PPCPs, "*Pharmaceuticals and Personal Care Products*".

L'interesse per i PCPs ha subito un notevole incremento grazie ad un rapporto ufficiale della *United States Geological Survey* (USGS) sui contaminanti organici nei fiumi statunitensi, pubblicato nel 2002. Il rapporto dimostrava come diversi ingredienti utilizzati nei PCPs fossero tra i composti più comunemente identificati (Kolpin et al., 2002).

Molti di questi composti sono usati in grande quantità a livello mondiale; secondo le stime del *US Bureau of Labor Statistics*, una famiglia media americana spende circa 750 dollari l'anno in PCPs (Hopkins & Blaney, 2016) e recenti studi indicano che sono persistenti in ambiente, bioattivi e potenzialmente bioaccumolabili (Mackay & Barnthouse, 2010; Peck, 2006).

I PCPs sono infatti annoverati tra i composti più comunemente identificati nelle acque superficiali in tutto il mondo (Peck, 2006); vi sono evidenze sempre più consistenti sulla natura persistente dei Prodotti Farmaceutici e per la Cura Personale nella matrice acquosa. (Archer et al., 2017).

Tuttavia, rispetto ai prodotti farmaceutici, la tossicità dei PCPs è molto meno nota (Daughton & Ternes, 1999). Sono numerosi gli articoli in letteratura riguardanti la tossicità e la presenza in ambiente dei prodotti farmaceutici (Crane et al., 2006; Fent et al., 2006; Halling-Sorensen et al., 1998), ma minore attenzione è stata posta nel determinare i potenziali rischi del rilascio dei PCPs negli ambienti acquatici.

La presenza dei PCPs nelle acque superficiali è quindi legata a tre motivi essenziali:

- innanzitutto, gli impianti di trattamento delle acque di scarico non sono progettati per eliminare i microinquinanti, tantoché il rilascio di queste sostanze dagli impianti verso i relativi effluenti è considerata la principale causa della presenza di microinquinanti in acque naturali superficiali rispetto ad altre fonti (Kasprzyk-Hordern et al., 2009) e a livello, solitamente, di ng/l-pg/l (Daughton & Ternes, 1999).

Date inoltre le concentrazioni basse in cui si trovano e le diverse proprietà (es. idrofobicità e biodegradabilità), la rimozione in impianto è, oltre che difficoltosa, molto variabile, con un range di rimozione percentuale che va dal 12.5 % al 100%; gli studi suggeriscono comunque che le concentrazioni dei PPCPs in acque di scarico siano ben correlate sia con la quantità prodotta che con i *patterns* di consumo/utilizzo (Luo et al., 2014).

- In secondo luogo, sebbene alcuni PPCPs siano estremamente persistenti e probabilmente abbiano già assunto carattere ubiquitario attorno al mondo, altri agiscono come se fossero persistenti, semplicemente perché il loro continuo apporto nell'ambiente acquatico si traduce in esposizione cronica per gli organismi acquatici. La velocità di trasformazione e degradazione può così essere compensata dalla velocità con cui vengono reintegrati in ambiente (Daughton & Ternes, 1999). In altre parole, i meccanismi di degradazione naturale non sono sufficienti a diminuire le concentrazioni effettive nell'acqua potabile (Hopkins & Blaney, 2016).
- Infine, a differenza dei prodotti farmaceutici che sono studiati per dar vita a una serie di reazioni biochimiche interne al corpo e per i quali quindi si ritrovano in ambiente soprattutto i rispettivi metaboliti, i prodotti per la cura personale sono pensati per interagire a livello cutaneo e quindi non vanno incontro ad alterazioni metaboliche; queste sostanze entrano così in ambiente senza essere state chimicamente alterate (Brausch & Rand, 2011) (**Tabella 1-2**).

È stato dimostrato che diversi prodotti farmaceutici e per la cura personale possono agire da perturbatori endocrini (*Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs*) ossia, secondo la Endocrine Society⁵, prodotti chimici esogeni, o miscele di prodotti chimici, che interferiscono con qualsiasi funzione ormonale, e che mimano l'azione di ormoni naturali, inducendo e/o inibendo uno stimolo, oppure inducendo o inibendo la produzione di specifici ormoni (Boberg et al., 2010; Schlumpf et al., 2001; Veldhoen et al., 2014).

Sebbene gli studi tossicologici a livello globale non offrano ancora una panoramica soddisfacente, sono sempre più numerose le ricerche che dimostrano come tutte le classi di PCPs possano impattare la fauna acquatica, le comunità batteriche e/o le cellule dei mammiferi anche a basse concentrazioni (Hopkins & Blaney, 2016).

Ad oggi, linee guida e standard di qualità per lo scarico non esistono per la maggior parte dei microinquinanti ed è quindi cruciale focalizzare l'attenzione sulla rimozione dei PCPs e di altri microinquinanti durante il trattamento acque potabili; prima di tutto però, per predire efficacemente l'impatto dei microinquinanti immessi in ambiente è necessaria una maggiore comprensione del trasporto e del destino dei microinquinanti e dei contaminanti emergenti, e, giocoforza, una adeguata quantità di dati che possa permettere lo sviluppo di modelli chemiometrico- predittivi che vadano in questa direzione (Luo et al., 2014).

⁵ La Endocrine Society è la più grande organizzazione mondiale che raccoglie esperti nel campo dell'endocrinologia (<https://academic.oup.com/endocrinesociety>)

1.1.1- Fragranze Sintetiche

Si stima che esistano almeno 10.500 fragranze utilizzate come ingredienti all'interno di svariati prodotti per la cura personale (Klaschka & Kolossa-gehring, 2007).

Secondo l'*International Fragrance Association* (IFRA) un "*fragrance ingredient*" è una qualsiasi sostanza basica usata nella preparazione di un fragranze per il suo odore, per la capacità di migliorare il profumo della fragranza o per le sue proprietà fissative (SSCNFP 1999).

Da un punto di vista fisiologico, gli "ingredienti per fragranze" corrispondono a segnali chimici che reagiscono con i recettori delle cellule olfattive e che agiscono a concentrazioni basse. Gli ingredienti per fragranze possono essere alcoli, aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, ammine, lattoni, eterocicli, idrocarburi, solfuri o mercaptani. La maggior parte sono molecole con meno di 20 atomi di carbonio (Klaschka & Kolossa-gehring, 2007).

Chimicamente, i "*fragrance materials*" (FMs) sono definibili come composti organici generalmente semi-volatili, di origine sia naturale che antropogenica, usati per modificare la profumazione dei prodotti per la cura personale (cosmetici, detergenti, ammorbidenti, prodotti per la pulizia della casa, profumi, deodoranti). Le fragranze vengono utilizzate dall'uomo da migliaia di anni, e centinaia di nuove formulazioni vengono create ogni anno in tutto il mondo (Zhang et al., 2013). Al giorno d'oggi, la maggioranza degli ingredienti per fragranze sono sintetizzati nei processi industriali, e sono presenti nel mercato oltre 30000 "*fragrance preparations*" (olii, estratti, solventi...) (Klaschka & Kolossa-gehring, 2007).

È stato ormai appurato, a partire dal gran numero di studi che riguardano, in particolare, i profumi al muschio (*Musk compounds*), che gli ingredienti per le fragranze possono avere un ruolo negli equilibri ambientali (OSPAR Commission 2004). Si sa comunque ancora poco delle altre fragranze ma si presume che, vista la struttura chimica, le proprietà lipofile, e varie evidenze sperimentali, un certo numero di composti sia persistente e capace di accumulare/bioaccumulare (Käfferlein & Angerer, 2001; Liebl et al., 2000).

Una lista pubblicata dalla SCCS⁶ (*Scientific Committee on Consumer Safety*) di profumi e materiali aromatici contiene 2750 sostanze, la maggior parte delle quali è stata usata per svariati decenni. Molte delle sostanze nella lista non sono singole sostanze, ma miscele, dipendentemente dall'origine o dalla modalità di sintesi della fragranza stessa (Klaschka & Kolossa-gehring, 2007).

Secondo un'indagine condotta tra il 1995 e il 1996, i materiali per fragranze utilizzati nei prodotti per meno dell'1% in volume avevano volumi globali di produzione industriale pari a 4000 tonnellate metriche per anno, e nella stessa decade la produzione di fragranze sintetiche è cresciuta a un tasso di 3-5% all'anno (Simonich et al., 2000). Inoltre, recenti ricerche sui consumatori rivelano che la presenza di queste sostanze guida la preferenza del consumatore per un certo prodotto, indicando la concreta possibilità che l'uso dei materiali per le fragranze nel futuro aumenti piuttosto che diminuire (Zhang et al., 2013).

Come riportato da Zhang et al. (Zhang et al., 2013), secondo il *Global Flavor & Fragrance Market Report* (2011), Europa e Nord America da sole, contribuiscono ad almeno due terzi del consumo mondiale totale di fragranze.

⁶ La commissione SCCS rappresenta un pannello di esperti a cui l'Unione Europea si appoggia per lo sviluppo di nuove direttive che riguardano la sicurezza di prodotti non alimentari per il consumatore. La SCCS ha sostituito la precedente *Scientific Committee on Consumer Safety* (SCCP), a sua volta sostituita dalla *Scientific Committee on Consumer Safety Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products* (SCCNFP).

A seconda della tipologia di prodotto, il quantitativo di fragranze utilizzate può variare di molto, fino a rappresentare il 40% del prodotto nel caso dei profumi commerciali (**Tabella 1**).

Tabella 1: Livelli massimi (M) e medi (m) della percentuale di utilizzo di fragranze in una selezione di prodotti (Cadby et al., 2002; Klaschka & Kolossa-gehring, 2007).

Prodotto	Livello %
Shampoo	0,5 - 1,5 (m)
Prodotti per il bagno e la doccia	6 (M)
Olio da bagno	10 (M)
Sapone	5 (M), 0,5 – 2,5 (m)
Profumo	40 (M), 5 – 25 (m)
<i>Eau de toilette</i>	40 (M), 5 – 15 (m)
Crema per la pelle e lozioni	5 (M)
Deodorante	1 (M)
Spray per capelli	0,50 (M)
Lozioni per il corpo	0,40 (M)
Detersivo in polvere	< 1 (m)
Detersivi generici	1 (m)

È stato stimato che il 99% delle fragranze utilizzate nei prodotti per la cura personale si ritrova inalterato in ambiente (**Tabella 2**); solo le lozioni per il corpo fanno eccezione, viste le modalità di applicazione e le loro caratteristiche (Cadby et al., 2002).

Tabella 2: Percentuale di fragranze rilasciate in ambiente. Il fattore di ritenzione indica la quantità massima che rimane sulla pelle, sui capelli, sui vestiti o su altre superfici solide (Cadby et al., 2002)

Prodotto	Fattore di ritenzione stimato	Percentuale rilasciata in ambiente	Via di ingresso principale
Lozioni per il corpo	1,00	0%	-
Shampoo	0,01	99%	Acqua
Prodotti per il bagno	0,001	99,9%	Acqua
Detersivo in polvere	< 0,01	> 99%	Acqua

Nonostante ciò, sono ancora pochi gli studi disponibili rispetto al loro largo impiego e alla continua esposizione a cui l'uomo è giocoforza sottoposto (Bridges, 2002). Infatti, gli esseri umani adsorbono costantemente e ampiamente un notevole numero di fragranze presenti in migliaia di prodotti per applicazione diretta, contatto con oggetti profumati ed esposizione all'aria (Zhang et al., 2013).

Molti degli ingredienti di base per le fragranze hanno pochi dati relativi alla salute e alla sicurezza. I test in industria si focalizzano sugli effetti dermatologici senza tenere conto di quelli pneumologici, neurologici o sistemici. Ancora scarsa è poi la regolamentazione del monitoraggio delle fragranze da parte delle agenzie regolatorie (Bridges, 2002).

I rischi per la salute rappresentati da queste sostanze sono noti solo in parte: mentre le problematiche relative alle allergie da contatto con la pelle sono ben conosciute, gli impatti su altri organi o meccanismi fisiologici corporei (come perturbazione endocrina e problemi respiratori) sono meno noti. Secondo la letteratura (Bridges, 2002)⁷ i principali problemi per la salute legati all'esposizione alle fragranze sintetiche sono riassumibili in:

- **Problemi dermatologici:** è noto da molto tempo che le fragranze agiscono da allergeni e da irritanti per il derma. L'incidenza delle allergie cutanee alle fragranze è aumentata proporzionalmente all'aumento dell'esposizione: è stato calcolato ad esempio che l'1-3% della popolazione Europea sia allergico alle fragranze sintetiche (SCSS, 2012). È inoltre stato dimostrato che esiste un effetto addittivo e probabilmente sinergico quando allergeni multipli sono usati nelle fragranze.
- **Effetti neurologici:** Le fragranze possono impattare il sistema nervoso e il cervello, causando effetti sia transitori e immediati che a lungo termine. Alcune ricerche indicano che le fragranze possono agire sui recettori cerebrali e influire sullo stato d'animo in una maniera simile all'alcool e al tabacco, indicando la possibilità che possa esistere una dipendenza dalle fragranze (Aoshima & Hamamoto, 1999)
- **Effetti sistemici:** le fragranze possono entrare nel corpo attraverso molte vie, come l'assorbimento attraverso la pelle, inalazione, ingestione o attraverso il sistema respiratorio; una volta entrate possono impattare qualsiasi organo o sistema. È stato dimostrato che alcuni componenti comuni delle fragranze (galaxolide, tonalide) presentano attività estrogenica (Bridges, 2002)⁷ e che per il Benzil Salicilato questa è paragonabile a quella del Bisfenolo A (Zhang et al., 2012).

⁷ Riferimenti all'interno

Essendo ancora scarsa la letteratura riguardante le specifiche fragranze investigate nell'ambito di questa tesi, e invece abbondante quella relativa ai musks, nella discussione dei risultati sono stati considerate e confrontate anche pubblicazioni riguardanti questa categoria di molecole.

Musks policiclici, nitro-musks e musks macrociclici sono sostanze chimiche aromatiche di sintesi all'odore di muschio (Zhang et al., 2013). I più utilizzati sono nitro-musks e soprattutto musks policiclici; in particolare vengono usati celestolide, galaxolide, tonalide. È stato stimato che la produzione annuale di galaxolide e tonalide si aggira intorno al milione di libbre (circa 454 tonnellate) l'anno, entrando così a far parte della *High Production Volume List* dell' USEPA (Peck, 2006).⁸ I musks sintetici sono noti per la loro potenzialità di bioaccumulo nel tessuto umano ed è stata dimostrata la loro presenza nel latte materno (Liebl et al., 2000). Nitromusks e musks policiclici sono inoltre solubili in acqua, e gli alti coefficienti ottanolo-acqua ($\log K_{ow} = 3.8$ per Musk Ketone e 5.4–5.9 per i musks policiclici) indicano un alto potenziale di bioaccumulo in specie acquatiche (Winkler et al., 1998), e ciò è stato confermato da diverse ricerche dove gli autori hanno trovato alte concentrazioni di musks nei lipidi di specie ittiche di acqua dolce e salata e nei molluschi (Schramm et al., 1996).

⁸ Si veda paragrafo 1.1.3

1.1.2- Analiti selezionati per le fragranze

La scelta delle fragranze analizzate in questo studio, oltre che dal loro massivo utilizzo, è stata guidata sia dal loro potenziale di bioaccumulo e dal fatto che la letteratura a riguardo è pressoché inesistente. Sebbene infatti le fragranze al muschio rappresentino la categoria di fragranze maggiormente studiata, si sa ancora poco sugli effetti ambientali di altri tipi di fragranze; è stato comunque ipotizzato che, come già accennato nel paragrafo 1.1.1, un certo numero di molecole facenti parte di questa categoria siano persistenti e bioaccumulabili.

Non essendo attualmente presenti in commercio delle soluzioni standard relative ai 17 analiti, sono state utilizzate le formulazioni commerciali delle fragranze pure per la preparazione delle soluzioni relative. Le fragranze sono state fornite da *Givaudan*[®], un'azienda Svizzera leader nel mercato delle fragranze sintetiche. I loro nomi commerciali sono: Amberketal, Ambrofix, Amyl Salicylate, Benzyl Salicylate, Bourgeonal, Dupical, Hexyl Salicylate, Isobutavan, Lemonile, Mefranal, Myraldene, Okoumal, Oranger Crystals, Pelargene, Peonile, Tridecene-2-Nitrile, Ultravanil (**Tabella 3-4**).

Le caratteristiche di tali sostanze (**Tabella 3**) indicano la concreta possibilità che persistano in ambiente per un certo tempo. In particolare:

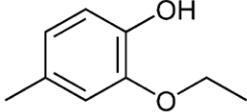
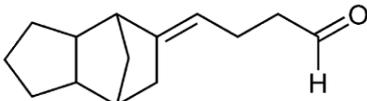
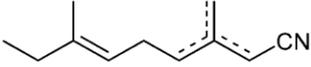
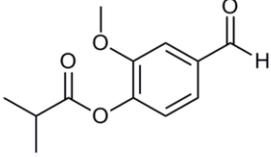
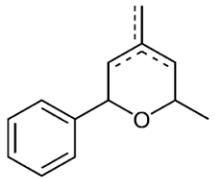
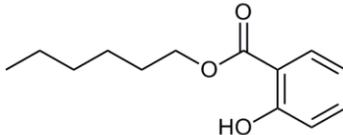
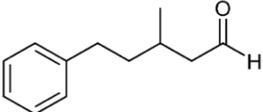
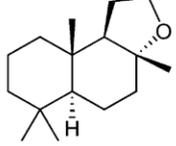
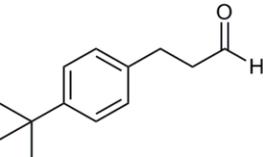
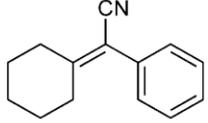
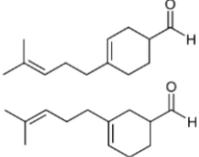
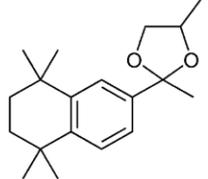
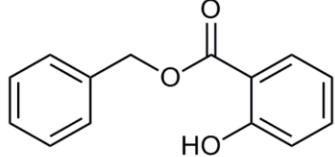
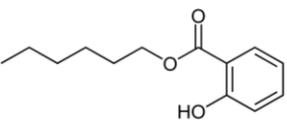
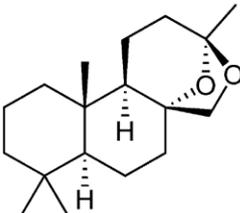
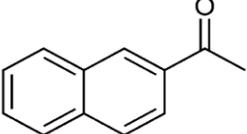
- Il largo range di applicabilità nei prodotti in cui vengono utilizzate (da candeggina a pulitori acidi), per cui tali sostanze devono resistere a condizioni particolarmente aggressive e molto diverse.
- il peso molecolare: il range di valori di peso molecolare è compreso tra 152 e 278,4.
- la pressione di vapore (hPa): il range di valori di pressione di vapore degli analiti varia tra 0.0004 e 1.19 hPa. Tale natura semi-volatile è necessaria per esercitare le proprietà di agenti di profumazione.
- la tenacia: rappresenta la tendenza delle fragranze a permanere sulla carta per un certo tempo, e varia da qualche settimana a qualche mese per gli analiti.

- il livello di utilizzo: questa voce indica la percentuale massima con cui la fragranza viene usata all'interno di un prodotto.
- la lipofilità: è espressa dal coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow}), una misura delle concentrazioni di equilibrio di un composto tra ottanolo e acqua. Indica la tendenza di un composto a ripartirsi nei tessuti biologici, costituendo un fondamentale parametro di riferimento tossicologico ed ecotossicologico. K_{ow} è inversamente proporzionale alla solubilità in acqua. Nel caso dei suddetti analiti, tale valore è compreso tra 2 e 6 ed è paragonabile a quello di altri inquinanti notoriamente in grado di bioaccumulare come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici o i Policlorobifenili.
- la loro origine: alcune di queste fragranze esistono esclusivamente in quanto prodotto di sintesi industriale, altre si trovano anche in alcuni olii essenziali estratti da fiori e piante.

Tabella 3: principali caratteristiche chimico-fisiche degli analiti considerati nello studio, loro nome commerciale e nome IUPAC (www.thegoodscentcompany.com)

Nome commerciale Nome IUPAC	Peso Molecolare	Tenacia	Livello di utilizzo	LogP _{ow}	Pressione di vapore hPa (20°C)	Prodotto in natura
Ultravaniil 2-Ethoxy-4-methylphenol (80% solution in dipropylene glycol)	152	Alcune settimane	Tracce 0,2%	2,2	-	No
Lemonile 3,7-Dimethyl-2(3),6-nonadienonitrile	163,2	3 settimane	Tracce 5%	3,9	0,0133	No
Pelargene Tetrahydro-2-methyl-4-methylene-6-phenyl-2H-pyran & 3,6-Dihydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-2H-pyran & 3,6-Dihydro-4,6-dimethyl-2-phenyl-2H-pyran	188	Alcune settimane	Fino al 2%	3,3	-	No
Mefranal 3-Methyl-5-phenylpentanal	176,2	Alcune settimane	Fino al 2%	3,3	1,1998	No
Bourgeonal 3-(4-tert-Butylphenyl)propanal	190	Alcune settimane	Fino al 5%	3,7	0,0053	No
Myraldene 4(3)-(4-Methylpent-3-enyl)cyclohex-3-enecarbaldehyde	192,3	Alcune settimane	Tracce 0,5%	4,4	0,0067	No
Tridecene-2-Nitrile 2-Tridecenenitrile	193,3	Alcune settimane	Tracce 0,5%	5,5	0,0027	No
Amil salicilato Pentyl 2-hydroxybenzoate & 3-Methylbutyl 2-hydroxybenzoate	208,3	Alcune settimane	Fino al 10%	4,4	0,0040	Si
Oranger Crystals 2-Acetonaphthone	170,2	Un mese e più	0,1 – 3%	2,8	0,0013	No
Dupical 4-(Octahydro-4,7-methano-5H-inden-5-ylidene)butanal	204	Alcune settimane	0,1 – 0,5%	4,1	0,0013	No
Isobutavan/ Vanillin isobutyrate 4-Formyl-2-methoxyphenyl 2-methylpropanoate	222,2	Alcuni mesi	Fino al 2%	2,0	>0,0013	No
Esil salicilato Hexyl 2-hydroxybenzoate	222,2	Alcune settimane	2 – 5%	4,9	0,0013	Si
Ambrofix/Ambroxide Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan	236,4	Un mese	Tracce 2%	> 6,0	0,0013	Si
Peonile 2-Cyclohexylidene-2-phenylacetone nitrile	197	Un mese e più	1 – 10%	4	0,0004	No
Okoumal 2,4-Dimethyl-2-(1,1,4,4-tetramethyltetralin-6-yl)-1,3-dioxolane (trans & cis isomers)	288,4	Un mese e più	0,5 – 4%	5,7	0,0006	No
Benzil salicilato Benzyl 2-hydroxybenzoate	228,2	Alcune settimane	Fino al 40%	4	< 0,0013	Si
Amberketal IPM 3,8,8,11a-Tetramethyldodecahydro-5H-3,5a-epoxy-naphth[2,1-C]joxepin and isomers (8,5% solution in isopropyl myristate)	278,4	Un mese e più	Tracce 1%	5,7	0,0011	No

Tabella 4: formule di struttura e nome commerciale delle fragranze oggetto dello studio

Nome	Formula	Nome	Formula
Ultravaniil		Dupical	
Lemonile		Isobutavan	
Pelargene		Esil salicilato	
Mefranal		Ambrofix	
Bourgeonal		Peonile	
Myraldene		Okoumal	
Tridecene-2-Nitrile		Benzil Salicilato	
Amil Salicilato		Amberketal	
Oranger Crystals			

In letteratura, la quantità di informazioni relativa ai 17 analiti è ancora piuttosto scarsa. Solo due studi⁹ hanno indagato la presenza delle suddette molecole in ambiente: il primo è stato condotto nella Laguna di Venezia, dove sono stati effettuati dei campionamenti nei canali della città storica e dell'isola di Burano, e in laguna aperta. La differenza nelle concentrazioni degli analiti trovati nella parte interna della rete di canali dei due centri urbani e nella laguna aperta sembrano confermare il ruolo della circolazione delle masse d'acqua nella diffusione di tali sostanze nell'ambiente acquatico. Inoltre, il trend delle concentrazioni rispetto alla marea, ha evidenziato chiaramente il ruolo della diluizione dato dall'alta marea (Vecchiato et al., 2016).

Il secondo studio ha invece investigato per la prima volta la presenza di queste sostanze nell'acqua marina antartica, più precisamente nella Baia di Terranova. Lo studio, confermandone la presenza, ha evidenziato da una parte la vicina stazione di ricerca Mario Zucchelli come fonte di contaminazione, dall'altra il plausibile contributo del trasporto a lungo raggio di queste sostanze, data la dinamica legata allo scioglimento stagionale della neve e del conseguente rilascio in mare di particolato e soluti. (Vecchiato et al., 2017)

In entrambe le pubblicazioni sono stati identificati molti dei 17 analiti, ma i Salicilati sono risultati i composti più abbondanti e più frequentemente rilevati: nello studio condotto nella laguna di Venezia, questi costituiscono più del 50% delle concentrazioni totali nel 60% dei campioni. Anche nello studio condotto in Antartide questi sono risultati tra i composti maggiormente presenti.

I salicilati sono infatti fra gli ingredienti per le fragranze per i quali esiste la maggior quantità di studi in letteratura, sebbene globalmente questa sia scarsa. I pochi studi disponibili indicano come la tossicità acuta su *Daphnia* di queste molecole sembri essere relativamente bassa, attestandosi tra gli 0.7 e i 10 mg/l per l'insieme dei parametri di tossicità acuta (Belsito et al., 2007).

⁹ Si veda 1.4.2

Il Benzil Salicilato (BzS) è sicuramente quello, tra le specie analizzate, maggiormente studiato.

È stato dimostrato che il Benzil Salicilato esercita attività estrogenica nei confronti delle cellule umane tumorali del seno, e può quindi stimolare ulteriormente la teratogenicità delle cellule stesse; è inoltre stato riconosciuto come “*contact allergen*” dalla *Scientific Committee on Cosmetics and Non-Food Products* (SCCNFP) (Charles & Darbre, 2009).

Simonich et al. hanno rilevato e quantificato Benzil salicilato ed Esil salicilato durante i vari step di impianti di trattamento europei e statunitensi, incluse le concentrazioni in ingresso e in uscita (Simonich et al., 2000); la consistenza della presenza di queste specie di salicilato è stata confermata in uno studio simile (Simonich et al., 2002), dove gli autori hanno evidenziato concentrazioni simili di Benzil Salicilato ed Esil Salicilato relative a 17 impianti di trattamento europei e statunitensi. Inoltre tale composto è stato inserito dagli USA nella lista di materiali HPV (*High Production Volume*) assieme a Esil e Amil Salicilato (**Tabella 5**).

Concentrazioni paragonabili di Benzil Salicilato sono state rilevate in corpi d’acqua (fiumi ed effluenti di impianti di trattamento di acque reflue) giapponesi (Kameda et al., 2011), e in diverse matrici acquose campionate in Spagna (Vila et al., 2016; Negreira et al., 2010).

Tali dati sembrano indicare la presenza diffusa di queste molecole nella matrice acquosa.

Tabella 5: utilizzo mondiale annuo di 3 specie di salicilati, per l'anno 2000 (1) e per l'anno 2010 (2) (Gaudin, 2014); esposizione sistemica media rispetto al loro utilizzo; esposizione dermica massima giornaliera.

SALICILATI	UTILIZZO MONDIALE ANNUO (tn)	ESPOSIZIONE SISTEMICA (mg/kg/d)	LIVELLO MASSIMO SULLA PELLE (%)
Amil Salicilato	3000 ¹ 6800 ²	0,1042	2,19
Esil Salicilato	2800 ¹ 7000 ²	0,1108	2,86
Benzil Salicilato	5700 ¹ 8500 ²	0,4023	6,71

1.1.3- La regolamentazione dell'uso delle fragranze nell'Unione Europea e negli Stati Uniti

È importante sottolineare che l'industria delle fragranze è soprattutto autoregolamentata, sia in EU che in USA (Bridges, 2002; Klaschka & Kolossa-gehring, 2007). Nell'ambito dell'Unione Europea, l'IFRA (*International Fragrance Association*) e il RIFM (*Research Institute for Fragrance Materials*) assicurano che i test effettuati garantiscano un uso sicuro per l'ambiente e per il consumatore. L'Istituto RIFM (istituto di ricerca privato dipendente dall'associazione internazionale dei produttori e consumatori di fragranze IFRA e che dichiara il proprio conflitto di interesse) effettua sperimentazioni e fornisce dati sui “*raw fragrance materials*”, non sulle formule finali dei cosmetici. I risultati degli screening di tali materiali vengono sottoposti all'IFRA, che valuta i risultati e formula linee guida per l'uso sicuro di tali sostanze. Quindi pubblica tali raccomandazioni (*recommendations*) come “*Code of Practice*”¹⁰. L'IFRA però non ha autorità per imporre tali raccomandazioni. Le aziende che non le seguono possono essere espulse dall'organizzazione, ma finora nessuna azienda è stata espulsa e non c'è monitoraggio che assicuri che le raccomandazioni vengano seguite. Negli Stati Uniti, la CTFA (“*The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association*”) rappresenta l'associazione commerciale leader per l'industria dei Prodotti per la Cura personale.

¹⁰ <http://www.ifraorg.org/en-us/code-of-practice#.WdJE-dFx3IU>

Esistono poi regolamentazioni e leggi derivanti da Enti governativi nazionali e sovranazionali.

Per quanto riguarda l'Unione Europea, di particolare importanza è il Regolamento 1223/2009¹¹ sui prodotti per la cosmesi; esso costituisce il framework regolatorio principale per i prodotti di cosmesi lavorati e immessi nel mercato dell'Unione Europea. Tale regolamento sostituisce la Direttiva 76/768/EC, e introduce diversi cambiamenti volti a migliorare la gestione, la produzione, la sicurezza di tali prodotti lungo la filiera (ad esempio attraverso l'obbligo di notifica di "SUE", effetti seri indesiderabili, alle autorità nazionali che devono poi obbligatoriamente condividere tali informazioni con le altre nazioni dell'Unione). Sono state altresì introdotte nuove regole per l'utilizzo di coloranti, conservanti e filtri UV, inclusi quelli che sono nanomateriali, che devono essere esplicitamente autorizzati.

Il programma Europeo REACH (*Registration, Evaluation, and Authorisation of Chemicals*) ha introdotto una procedura di registrazione per sostanze chimiche prodotte per almeno 1 tonnellata/anno, assieme all'obbligo di una autorizzazione per sostanze che causano seri effetti all'ambiente e alla salute. Tra i vari criteri per la valutazione, persistenza, bioaccumulo e tossicità hanno un peso particolarmente alto nel classificare una sostanza. Recentemente, la Commissione EU ha annunciato di voler mettere al bando il Musk Xylene alla luce del regolamento REACH, a causa dei suoi potenziali effetti in ambiente (Villa et al., 2012).

È doveroso ricordare che la qualità chimica delle acque superficiali in Europa è regolamentata ad oggi dalla *Water Framework Directive* (WFD, 2000/60/EC); all'interno di questo "framework" legislativo, la Decisione 2455/2001/EC stabilisce una lista di 33 sostanze o gruppi di sostanze prioritarie per la loro persistenza, tossicità, capacità di bioaccumulo e uso diffuso, nonché in base alla frequenza con cui sono state individuate precedentemente in fiumi, laghi, acque costiere e di transizione. Più recentemente, la Direttiva 2008/105/EC ha stabilito per la prima volta degli standard di qualità per gli inquinanti prioritari e per altri tipi di inquinanti, tanto che molti inquinanti emergenti sono stati inclusi in un processo di review per essere identificate come possibili "sostanze prioritarie" o "sostanze pericolose". Nella *European Parliament*

¹¹ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:02009R1223-20160812&from=EN>

Legislative Resolution, 2008, 13 sostanze erano sotto processo revisionale, e di queste 7 erano prodotti farmaceutici e 6 prodotti per la cura personale. (Martínez Bueno et al., 2012)

Negli Stati Uniti l'autorità legislativa sulle fragranze si divide tra la FDA (*Food and Drugs Administration*) e la CPSC (*Consumer Products Safety Commission*), e solo alcuni aspetti regolatori relativi alla contaminazione dell'aria e dell'acqua riguardano l'EPA (*Environmental Protection Agency*)

- 1) le fragranze e i prodotti profumati considerati cosmetici rientrano nella giurisdizione della FDA tramite il "FD&C Act" (Food, Drugs and Cosmetics Act); non è comunque richiesto che la sicurezza dei prodotti per la cosmesi sia testata prima dell'ingresso nel mercato (in tal caso però al prodotto deve essere applicata una etichettatura specifica). Secondo quanto riportato da Bridges (2002), la FDA non ha ancora tra i suoi piani la redazione di un programma di studi sulle reazioni avverse ai prodotti per la cosmesi (Bridges, 2002).
- 2) La Commissione CPSC è responsabile per la sicurezza di prodotti che non sono considerati "cosmetici". Non c'è correntemente nessun programma, all'interno dell'agenzia, col quale le fragranze presenti all'interno dei prodotti possano essere valutate in termini di sicurezza (Bridges, 2002).
- 3) L'EPA finora ha portato avanti una scarsa azione normativa. Ad esempio, si assicura che per i pesticidi avvenga la dovuta registrazione e che ciascun ingrediente sia dichiarato, inclusa la porzione di fragranze usate nel pesticida, nei casi in cui in tali prodotti venga utilizzato un agente profumante. Tuttavia, non l'EPA ha il potere di rivelare gli ingredienti contenuti nella porzione di fragranze del pesticida o qualsiasi altra informazione considerata "confidential business information" (Bridges, 2002). Il programma HPV (*High Production Volume*) interno all'EPA chiede comunque alle aziende di fornire basilari informazioni di tossicità per i prodotti chimici prodotti o importati in quantità

superiori a 1 milione di libbre¹². Dei circa 3000 materiali che corrispondono a questa definizione, il 43% non ha informazioni basilari sulla tossicità disponibili al pubblico e solo il 7% presentano una quantità soddisfacente di informazioni basilari riguardanti la tossicità (Bridges 2002).

La differenza più evidente tra la gestione dei prodotti per la cosmesi tra Unione Europea e Stati Uniti risiede comunque nel fatto che la direttiva europea prevede valutazioni integrate sulla sicurezza dei cosmetici prima dell'immissione sul mercato, oltre che il più recente obbligo di autorizzazione governativa per l'uso di alcune categorie di sostanze quali filtri-UV e nanomateriali¹³.

Sebbene quindi l'Unione Europea stia mostrando la volontà di migliorare la legislazione riguardante i contaminanti emergenti, le mancanze relative alla regolamentazione di numerose fragranze sono da relazionarsi direttamente con le lacune in ambito analitico: perciò non essendo ancora stati stabiliti dei limiti di legge, le metodologie di estrazione e pre-trattamento per questa classe di sostanze sono ancora scarse e non standardizzate. Perciò, la mancanza di dati quali-quantitativi impedisce di comprendere efficacemente, allo stato attuale, trasporto e destino delle fragranze da e verso matrici ambientali differenti.

¹² 1 libbra equivale a 453,592 grammi, per cui 1 milione di libbre corrisponde a circa 453,5 tonnellate

¹³ Regolamento EC 1223/2009

1.2- Idrocarburi Policiclici Aromatici

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rappresentano una classe di contaminanti ambientali ubiquitari generati principalmente dalla combustione incompleta di materiale organico (Zhang & Tao, 2009). Tali processi possono essere legati sia a sorgenti naturali (giacimenti carboniferi e rilasci da combustibili fossili, attività vulcaniche) sia, e soprattutto, a sorgenti antropiche, tra le quali si distinguono riscaldamento domestico, emissioni da traffico autoveicolare, attività di raffinerie petrolifere e di produzione di asfalto e catrame, carbon black, produzione di coke e alluminio, cracking catalitico (Abdel-shafy & Mansour, 2016).

Gli input in ambiente sono ascrivibili a 4 processi:

1. Produzione da parte di organismi (origine biogenica, ad esempio durante la degradazione di sostanza organica)
2. Produzione a seguito di processi combustivi (origine pirogenica o pirolitica)
3. Rilasci da fonti fossili (origine petrogenica)
4. Trasformazioni nei suoli o nei sedimenti (origine diagenetica)

I quattro processi portano alla produzione di distinti IPA ed è generalmente possibile distinguere il contributo di ciascuno di questi nei diversi campioni ambientali. Tuttavia, in ambiente marino solo gli IPA di origine pirolitica e petrogenica sono generalmente presenti in concentrazioni apprezzabili.

È stato dimostrato che questi composti possono causare diversi effetti sulla salute umana, sia per esposizione acuta (irritazione agli occhi, nausea, diarrea e confusione, irritazione della pelle e reazioni allergiche) che cronica (danni immunologici, cataratta, danni al fegato, problemi alla respirazione e ai polmoni) (Abdel-shafy & Mansour, 2016).¹⁴

¹⁴ Riferimenti all'interno

La loro pericolosità è comunque legata soprattutto a proprietà carcinogeniche e mutageniche:

- l'Agencia internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) classifica alcuni IPA come “*known, possibly, or probably carcinogenic to humans*”, rispettivamente divisi tra il Gruppo 1, 2A e 2B (IARC, 2010). Tra questi vi sono Benzo(*a*)pirene (B(*a*)P) (Gruppo 1), e, inclusi nel Gruppo 2B, naftalene (NP), crisene (CHR), benzo(*a*)antracene (B(*a*)A), benzo(*k*)fluorantene (B(*k*)F) e benzo(*b*)fluorantene (B(*b*)F).
- L'EPA (*Environmental Protection Agency*) parallelamente ha classificato i seguenti sette IPA come carcinogenici: B(*a*)A, B(*a*)P, B(*b*)F, B(*k*)F, CHR, Dibenzo(*a,h*)anthracene (DahA) e Indeno(1,2,3-*cd*)pirene (IcdP).

La loro elevata lipofilicità li rende facilmente assorbibili attraverso il tratto gastro-intestinale dei mammiferi. Una volta entrati in circolo, il metabolismo tenta di facilitare la loro eliminazione rendendoli maggiormente idrosolubili, ma attivandoli così come cogeneri epossidici, e quindi come potenziali addotti al DNA: il diolo epossido che si forma infatti tende a legarsi al DNA. Questo meccanismo biochimico è riconducibile soprattutto a B(*a*)A, CHR, DahA, B(*b*)F, Benzo(*j*)fluorantene (B(*j*)F), B(*k*)F e IcdP, ovvero i composti che mostrano una “struttura a sella” (*bay region*); ai composti che invece non presentano tale struttura è associato un potenziale mutagenico limitato (ATSDR, 1995).

I meccanismi di azione degli IPA non cancerogeni sono stati studiati meno approfonditamente e comprendono:

- Stress ossidativo;
- Effetti sul sistema immunitario;
- Alterazione della regolazione endocrina;
- Alterazione del processo di crescita;
- Potenziale teratogenicità.

La pericolosità di questa classe di contaminanti è legata anche, come detto, alla loro ubiquitarietà (Abdel-shafy & Mansour, 2016).¹⁵

Chimicamente gli IPA sono composti da due o più anelli benzenici legati in forme lineari, angolate o clusterizzate. Vengono spesso suddivisi in IPA a basso peso molecolare ("*small PAHs*", se presentano da 2 a 6 anelli benzenici) e ad alto peso molecolare ("*large PAHs*", se hanno più di sei anelli benzenici).

Sono inoltre accomunati dalle seguenti proprietà chimico-fisiche: elevati punti di ebollizione e liquefazione (sono solidi in condizioni STP), bassa pressione di vapore, solubilità in acqua molto bassa. Le ultime due di queste caratteristiche tendono a decrescere con l'aumentare del peso molecolare, mentre invece aumenta la resistenza all'ossidazione e alla riduzione (Masih et al., 2012).

L'atmosfera rappresenta il mezzo principale di dispersione degli IPA (Abdel-shafy & Mansour, 2016), che sono emessi, come detto, tramite processi antropogenici e naturali di combustione incompleta di materia organica. Una volta rilasciati in atmosfera, gli IPA si distribuiscono tra fase vapore e fase solida (*particulate matter*), a seconda della loro pressione di vapore. In genere, minore è la pressione di vapore, più tendono ad associarsi al particolato. Successivamente, avviene la deposizione (*wet o dry deposition*), tramite la quale queste sostanze passano alla matrice suolo e (direttamente o indirettamente tramite runoff) in acqua (**Figura 3**). Per il biota, e quindi anche per l'uomo, l'esposizione agli IPA è duplice, poiché può avvenire per inalazione e per ingestione; una volta entrati nell'organismo, avviene il bioaccumulo. Oltre che per il trasporto a lungo raggio e per la deposizione atmosferica, nell'acqua di mare e in particolare nelle zone costiere si riversano direttamente importanti quantità di IPA (e più generalmente di idrocarburi) come conseguenza dell'attività navale (combustione del carburante), sversamenti accidentali, o dalla terraferma tramite ad esempio raffinerie ed industrie o col runoff continentale (Boulobassi & Saliot, 1991b; Dachs et al., 1997; Ehrhardt et al., 1993; Guigue et al., 2011).

¹⁵ Riferimenti all'interno

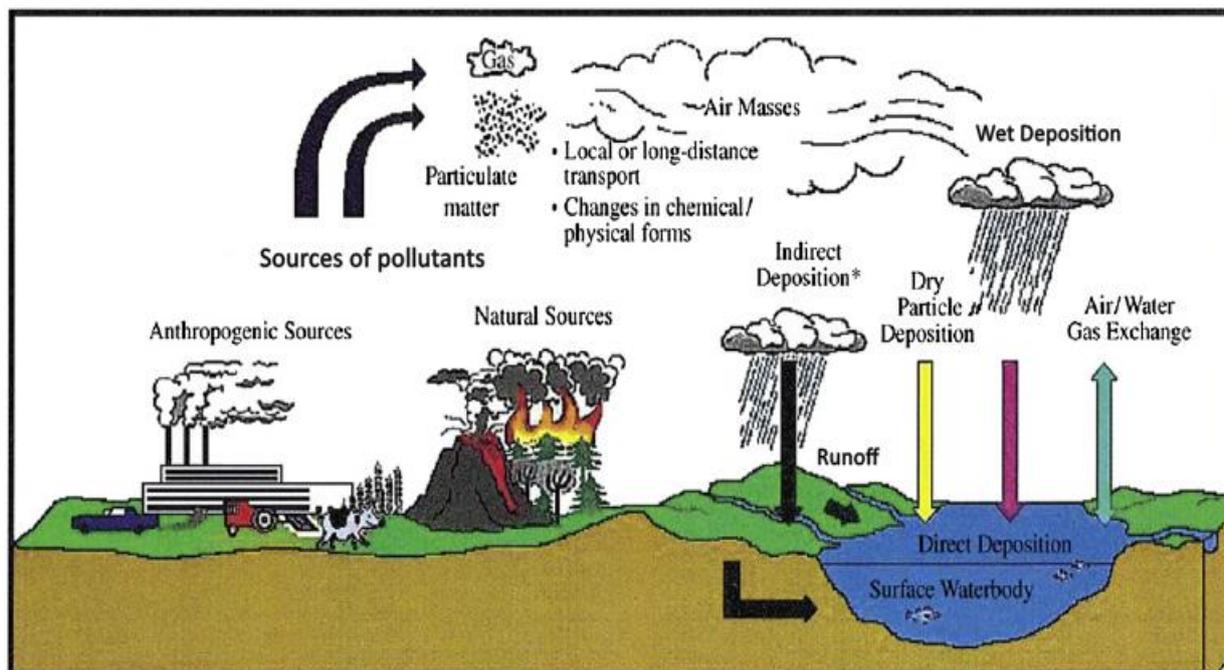


Figura 3: Rimozione degli IPA dall'atmosfera tramite deposizione "secca" e "umida" (Aneja et al., 2008a); modificata da Francesco Calore in data 22/9/2017.

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono stati classificati come inquinanti prioritari sia dall' EPA per gli Stati Uniti che dalla Direttiva Quadro sulle Acque in ambito europeo (Marrucci et al., 2013).

1.2.1- Analiti selezionati per gli idrocarburi policiclici aromatici

L'Agencia Statunitense per la Protezione dell'Ambiente (US EPA) ha classificato 16 specie di IPA come inquinanti prioritari¹⁶ in base alla loro tossicità, al potenziale di esposizione per l'uomo, alla frequenza del loro rilevamento in aree usate per lo smaltimento di rifiuti pericolosi, e in base alle informazioni scientifiche finora disponibili (**Tabella 6-7**).

Sono compresi in questa lista anche i sette IPA considerati cancerogeni per l'uomo (B(a)P, CHR, B(a)A, B(b)F, B(k)F, DahA, IcdP). Generalmente gli IPA considerati cancerogeni hanno un peso molecolare maggiore, maggior numero di anelli aromatici, minor pressione di vapore e minor solubilità rispetto agli IPA non cancerogeni (**Tabella 6-7**). Anche le caratteristiche chimico-fisiche di queste molecole contribuiscono direttamente al loro comportamento recalcitrante in ambiente (Kanaly & Harayama, 2000).

Vista la loro ubiquitariet  ambientale e il pericolo tossicologico ed ecotossicologico che rappresentano, queste sedici molecole, assieme al retene, sono state scelte come analiti.

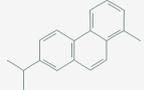
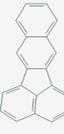
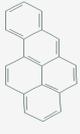
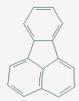
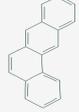
Il retene (1-metil-7-isopropil fenantrene)   stato inserito in quanto tracciante per la combustione di biomasse, e non presenta tossicit  per l'uomo.

¹⁶ <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

Tabella 6: principali proprietà chimico-fisiche degli idrocarburi policiclici aromatici considerati in questo studio (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

PAH	Formula chimica	Peso molec. (g/mol)	Solubilità in acqua (mg/l)	Log K _{ow}
Naftalene	C ₁₂ H ₁₂	128.174	31 a 25 °C	3.30
Acenaftilene	C ₁₂ H ₈	152.196	3.93 a 25 °C	3.93
Acenaftene	C ₁₂ H ₁₀	154.212	1.93	3.98
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.223	1.69 a 25 °C	4.18
Fenantrene	C ₁₄ H ₁₀	178.234	1.3 a 30 °C	4.45
Antracene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	4.34x10 ⁻² a 24 °C	4.45
Fluorantene	C ₁₆ H ₁₂	202.256	0.20-0.26	5.16
Pirene	C ₁₆ H ₁₀	202.256	0.135 a 25 °C	4.88
Benzo(a)antracene	C ₁₈ H ₁₂	228.294	9.4x10 ⁻³ a 25 °C	5.76
Crisene	C ₁₈ H ₁₂	228.294	2.0x10 ⁻³ a 25°C	5.73
Retene	C ₁₈ H ₁₈	234.342	--	<6
Benzo(b)fluorantene	C ₂₀ H ₁₂	252.316	1.2x10 ⁻³	5.78
Benzo(k)fluorantene	C ₁₈ H ₁₂	252.316	7.6x10 ⁻⁴ a 25°C	6.11
Benzo(a)pirene	C ₂₀ H ₁₂	252.316	1.62x10 ⁻³ a 25 °C	6.13
Benzo(g,h,i)perilene	C ₂₂ H ₁₂	276.338	2.6x10 ⁻⁴ a 25 °C	6.63
Indeno(1,2,3-cd)pirene	C ₂₂ H ₁₂	276.338	2.2x10 ⁻⁴	6.70
Dibenzo(a,h)antracene	C ₂₂ H ₁₄	278.354	5.0x10 ⁻⁴	6.84

Tabella 7: Formule di struttura degli idrocarburi policiclici aromatici considerati in questo studio

Nome	Struttura chimica	Nome	Struttura chimica
Naftalene		Crisene	
Acenaftilene		Retene	
Acenaftene		Benzo(b)fluorantrene	
Fluorene		Benzo(k)fluorantene	
Fenantrene		Benzo(a)pirene	
Antracene		Benzo(g,h,i)perilene	
Fluorantene		Indeno(1,2,3-c,d)pirene	
Pirene		Dibenzo(a,h)antracene	
Benzo(a)antracene			

1.3- Area di indagine

Nell'ambito di questa tesi è stata indagata la presenza e la distribuzione degli analiti descritti nel Mare Mediterraneo meridionale. Il Mar Mediterraneo rappresenta l'1% della superficie oceanica della Terra. È un mare semichiuso, con bacini profondi e con dei sistemi di circolazione stratificati e a larga scala. Le acque del Mediterraneo presentano tempi di ricambio lenti, movimenti tidali trascurabili e patterns locali di circolazione essenzialmente controllati dall'azione del vento. Ciò genera durante le stagioni fredde un importante fenomeno di scambio tra acque superficiali e profonde, specialmente in zone costiere dove si generano dei fenomeni di upwelling. Nelle stagioni calde invece la temperatura e la salinità assumono un ruolo chiave, per cui le acque risultano maggiormente stratificate e i movimenti verticali diventano meno importanti, ma rimangono presenti. Questo tipo di pattern circolatorio costiero permette in sintesi la ventilazione e l'ossigenazione delle acque stesse (Er-raioui et al., 2009).

Secondo Geissen et al. (Geissen et al., 2015), l'inquinamento delle acque è un serio problema mondiale per il quale urgono misure di monitoraggio e piani di gestione a lungo termine. Le Nazioni Unite, riportano gli autori, hanno stimato che la quantità di acque di scarico prodotte annualmente si aggiri attorno ai 1500 km³, sei volte la quantità d'acqua che scorre nei fiumi di tutto il mondo (UN WWAP, 2003)¹⁷.

L'area di studio è compresa indicativamente nel Canale di Sicilia, tra il tratto costiero meridionale della Sicilia e le isole di Pantelleria e Malta, con l'eccezione di un transetto che si estende perpendicolarmente alla linea di costa fino all'isola di Lampedusa (**Figura 4**). I campionamenti sono così avvenuti sia in area costiera che di mare aperto.

¹⁷ *World Water Assessment Programme*



Figura 4: ortofoto dell'area di studio (<https://www.google.it/intl/it/earth/>)

Tale zona risulta particolarmente interessante per l'indagine delle due classi di sostanze considerate in questo studio: non sono mai state indagate, finora, le concentrazioni di fragranze nella zona del Canale di Sicilia, e gli studi esistenti, sebbene poco numerosi, indicherebbero il ruolo della circolazione delle masse d'acqua e della diluizione per la loro dinamica ambientale (Vecchiato et al. 2016). Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici, la loro presenza nella matrice acquosa nel Mediterraneo è ben documentata (vedasi paragrafo 1.3.1) ma sono ancora scarsi i dati relativi alla sua zona meridionale. Inoltre, la maggior parte delle pubblicazioni scientifiche non riguardano gli IPA presenti in acqua superficiale ma solamente nei sedimenti.

1.3.1- La circolazione delle correnti marine nel Canale di Sicilia

Il tratto marino-costiero considerato presenta delle peculiarità dal punto di vista oceanografico. I fenomeni e i movimenti delle masse d'acqua che avvengono nel Canale di Sicilia sono indiretta conseguenza dei movimenti delle masse d'acqua che entrano nel Mediterraneo attraverso lo Stretto di Gibilterra.

Il Mar Mediterraneo da un punto di vista termodinamico infatti trasforma l'acqua entrante dell'Oceano Atlantico (AW, *Atlantic Water*) in acque più dense attraverso l'interazione con l'atmosfera, quando l'alto tasso di evaporazione causa moti convettivi. La risultante differenza di densità tra il Mediterraneo e l'Oceano Atlantico guida la circolazione termoalina del Mediterraneo stesso attraverso lo stretto di Gibilterra.

Nello schema della circolazione superficiale del Mediterraneo Occidentale (**Figura 5- Figura 6**), AW si immette nel Mare di Alboran dove forma i cosiddetti vortici di Alboran (*Western/Eastern Alboran gyres*) per poi propagarsi verso est formando la cosiddetta Corrente Algerina (AC, *Algerian Current*). Tale corrente fluisce attraverso lo Stretto di Sardegna e si divide in due rami a livello dello Stretto di Sicilia (**Figura 6**); il primo entra nel Mar Tirreno, mentre il secondo nel Mediterraneo orientale. A livello del Canale di Sicilia l'acqua atlantica si biforca quindi in due differenti percorsi (Robinson et al., 1999), (Lermusiaux & Robinson, 2001). La corrente a nord prende il nome di AIS, *Atlantic Ionian Stream*, che scorre lungo la costa a sud della Sicilia, mentre la corrente meridionale è detta ATC, *Atlantic Tunisian Current*, e scorre lungo la piattaforma continentale tunisina (Béranger et al., 2005; Béranger et al., 2004).

Durante l'estate, la maggior parte della AW viene convogliata dalla corrente AIS, costeggiando il canale di Sicilia da ovest a est e scorrendo attorno a tre strutture semipermanenti vorticose (*gyres*): l'*Adventure Bank Vortex* (ABV), il *Maltese Channel Crest* (MCC) e lo *Ionian Shelfbreak Vortex* (ISV). ABV e ISV sono strutture cicloniche, il MCC ha carattere anticiclonico. Dopodiché, la corrente AIS si disperde nel Mar Ionio (Robinson et al., 1999; Lermusiaux & Robinson, 2001; Ciappa, 2009).

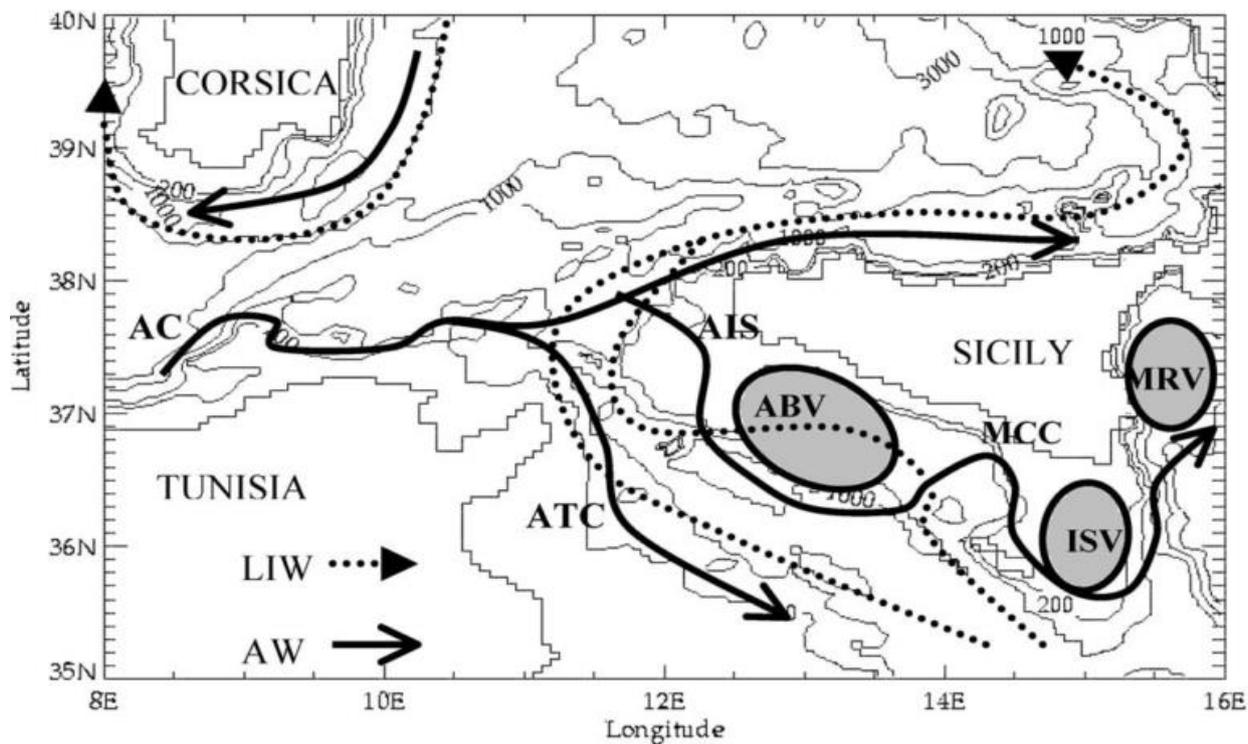


Figura 5: schema del percorso delle correnti AW e LIW. Sono evidenziate le strutture vorticosi legate alla corrente AIS (BÉRANGER ET AL., 2004).

La corrente AIS può causare upwelling nella zona di Adventure Bank (AB) (Figura 5) e lungo la costa sud della Sicilia, specialmente durante l'estate, quando tale corrente è più forte.

Bonanno et al. (Bonanno et al., 2014) hanno pubblicato uno studio sulla variabilità delle caratteristiche delle masse d'acqua nello Stretto di Sicilia, sia interannuale che intra-annuale; il data set analizzato è stato ottenuto a partire da 16 campagne oceanografiche condotte dal 1998 al 2013. L'analisi del set di dati, acquisiti tra la fine di Giugno e Luglio (tranne che nel 1999) conferma una notevole variabilità dello strato superficiale (0-200 m) in termini di temperatura, salinità e densità, dovuta alla circolazione superficiale complessa.

I dati raccolti confermano non solo la presenza di strutture cicloniche e anti-cicloniche alternanti lungo la parte centrale della costa a sud della Sicilia, ma anche la notevole variabilità in dimensione, posizione e forma dei vortici, così come della relativa intensità e della posizione della corrente AIS. I dati evidenziano inoltre il carattere permanente del vortice ABV

(Lermusiaux & Robinson, 2001), nonché della corrente AIS che ATC; quest'ultima durante l'estate è caratterizzata da un'alta variabilità spaziale (García Lafuente et al., 2002)

Béranger et al. (Béranger et al., 2004) sottolineano nella loro pubblicazione come ABV, MCC e ISV siano presenti nelle simulazioni di ogni Agosto dal 1998 al 2001 (**Figura 6**) in accordo con Robinson et al. (1999) e Lermusiaux & Robinson (2001). Questi fenomeni si manifestano a volte anche a Luglio. Secondo gli autori sembra siano dovuti a “*seasonal forcing*” e che siano legati all'upwelling massimo di Agosto.

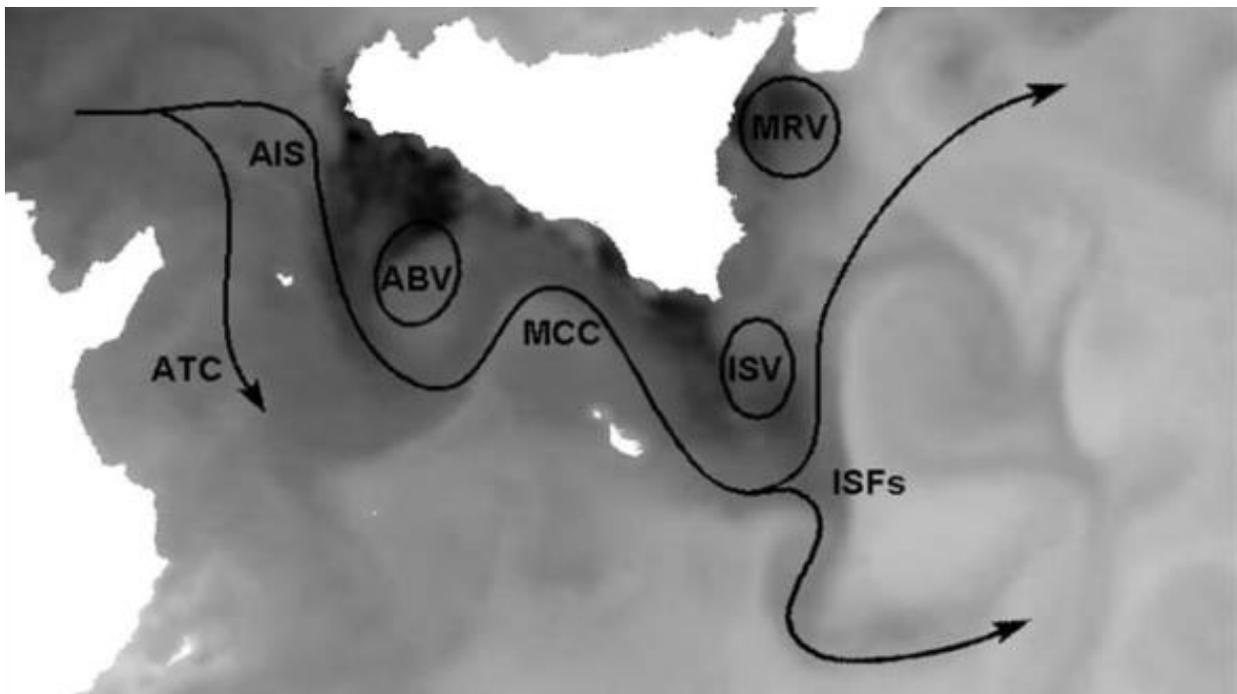


Figura 6: Fenomeni legati alla circolazione superficiale estiva ed alla corrente AIS nel Canale di Sicilia. Da Ovest a Est: Atlantic Tunisian Current (ATC), Atlantic Ionian Stream (AIS), Adventure Bank Vortex (ABV), Maltese Channel Crest (MCC), Ionian Shelf Vortex (ISV), Messina Rise Vortex (MRV), Ionian Slope Fronts (ISFs) (**CIAPPA, 2009**)

AIS presenta un percorso complesso e variabile lungo la costa (Lermusiaux, 1999). Le sue caratteristiche dipendono dalla topografia e dalla struttura verticale del flusso che presenta di per sé forti variazioni stagionali.

Diversi studi (Lermusiaux, 1999; Robinson et al., 1999; Lermusiaux and Robinson, 2001) descrivono le strutture semipermanenti legati ai meandri della corrente AIS (ABV, MCC, e ISV). Tali strutture secondo gli autori interagiscono tra loro e variano in dimensioni, forma e intensità, e sono parzialmente influenzate e controllate dalle caratteristiche topografiche (**Figura 6b**), dalla geometria costiera e dal limite della forzante termoalina.

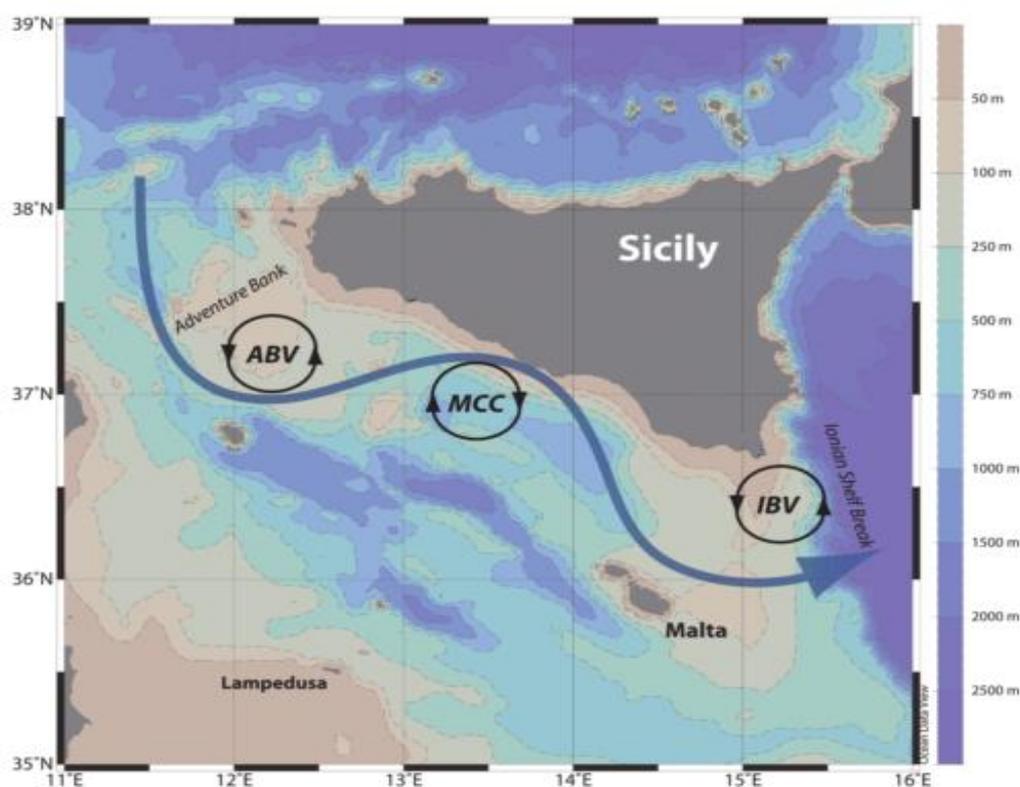


Figura 6b: morfologia-batimetria del Canale di Sicilia in relazione alla corrente AIS e alle strutture vorticosse associate a tale corrente. (Falcini et al., 2015).

L'insieme di diversi fattori ambientali peculiari della zona considerata (circolazione oceanica, topografia del fondale, fenomeni legati al movimento delle masse d'aria) sono concause di un altro fenomeno tipico che si manifesta lungo il tratto di costa meridionale siciliano: l'upwelling costiero. Si definisce upwelling il movimento verso la superficie di una grande massa d'acqua fredda sottostante ad uno strato d'acqua più calda, quando le sue dimensioni sono almeno

dell'ordine di 30 Km e il salto di temperatura conseguente è dell'ordine di 0.5-1°C (Piccioni et al., 1988).

La morfologia dell'area ricopre un ruolo importante anche se indiretto per l'instaurarsi di questo fenomeno, tuttavia nel caso del Canale di Sicilia la variabile fondamentale è costituita dal vento. È noto infatti che l'azione del vento guida l'upwelling a sud della Sicilia (Lermusiaux & Robinson, 2001), che è associato con una corrente superficiale costiera diretta verso est lungo il tratto costiero meridionale siciliano.

L'upwelling lungo la costa meridionale e occidentale della Sicilia è un fenomeno presente lungo tutto l'arco dell'anno e, essendo presenti estesi fenomeni di mesoscala nell'area dello Stretto di Sicilia, può estendere la sua influenza molto al largo della costa (Kostianoy et al., 1998).

Nello studio sopracitato (Bonanno et al., 2014) sono altresì state prese in considerazione tre aree specifiche (**Figura 7**) allo scopo di evidenziare gli effetti dell'upwelling costiero sugli andamenti di temperatura e salinità e per verificare la persistenza del fenomeno stesso. I risultati dimostrano che tale fenomeno è presente soprattutto nelle prime due aree, dove assume carattere persistente, mentre la terza non è influenzata dall'upwelling costiero.

Gli autori inoltre riportano come i venti occidentali, che soffiano verso Est, possano rinforzare il fenomeno di upwelling costiero (*wind-driven upwelling*), mentre quelli da sud possono nascondere temporaneamente gli effetti dell'upwelling ai monitoraggi da satellite. In alcuni brevi periodi inoltre, la circolazione superficiale è modulata da venti locali.

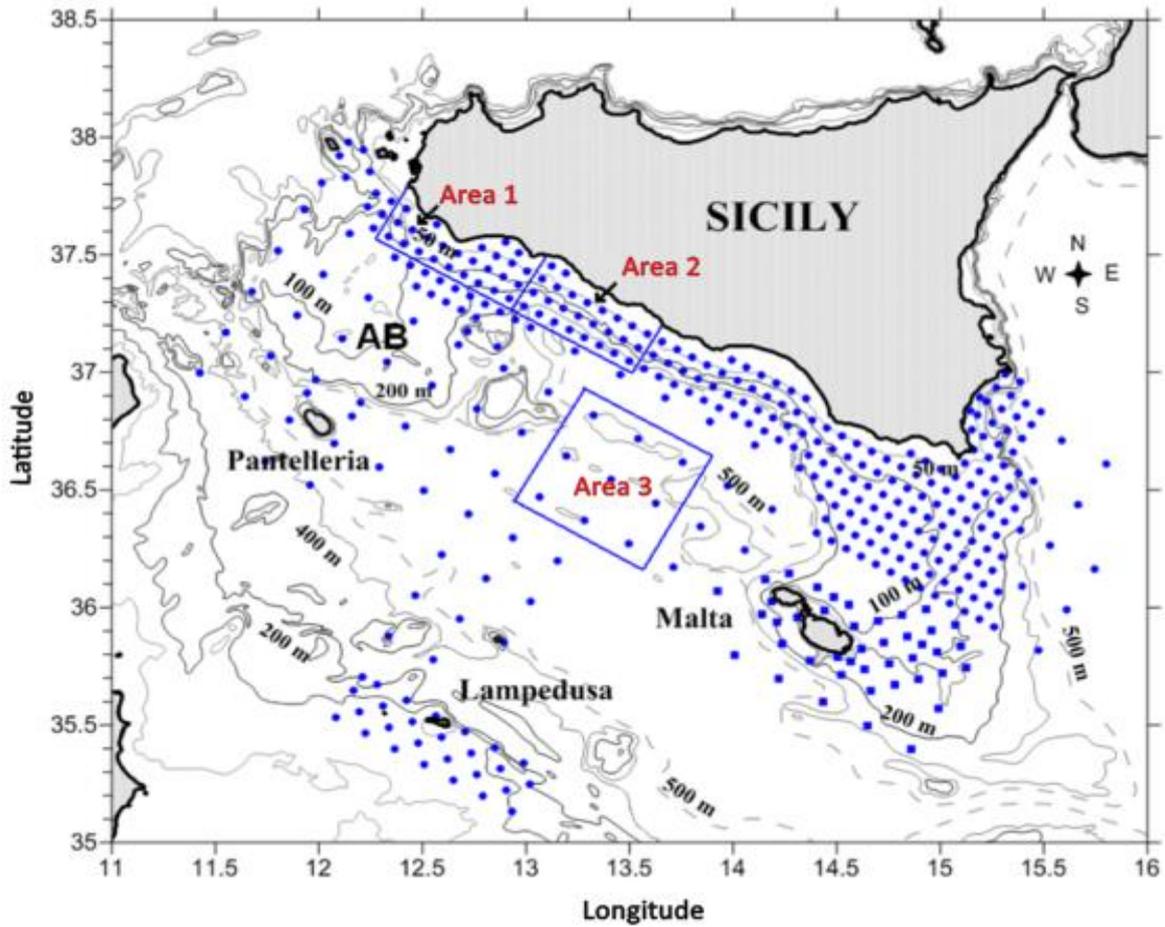


Figura 7: nello studio condotto da Bonanno et al. (BONANNO ET AL., 2014), è stato evidenziato che le Aree 1 e 2, a differenza dell'Area 3, sono soggette ad upwelling costiero. Modificata da F. Calore in data 28/9/2017.

Infine, una datata ma importante ricerca ha dimostrato la correlazione tra un set di eventi di upwelling a sud della Sicilia e dei venti zonali lungo la costa nella stessa area che soffiavano 3 giorni prima del fenomeno di upwelling, per un totale di due anni di upwelling costiero analizzato (Piccioni et al., 1988). La maggior parte dei dati raccolti sui venti mostra che è altamente probabile osservare un fenomeno di upwelling lungo la costa meridionale della Sicilia tre giorni dopo la presenza di venti diretti verso Est a Gela o Cozzo Spadaro o di venti diretti verso Sud a Trapani Birgi.

È stato sottolineato inoltre come l'upwelling si manifesti molto raramente nel Golfo di Gela, che costituisce quasi una barriera per questo fenomeno lungo la costa Siciliana. Nonostante ciò, il fenomeno si evolve verso est lungo questo confine naturale. (Piccioni et al., 1988) (**Figura 8**).

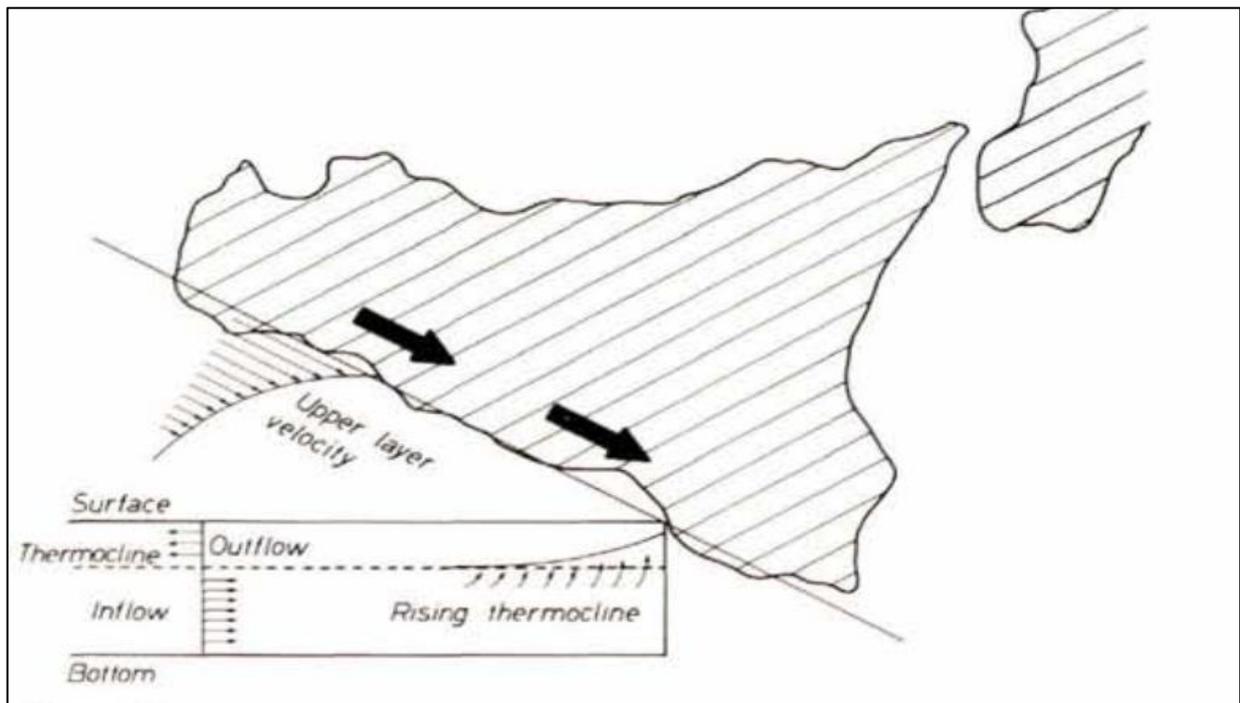


Figura 8: Schematizzazione grafica di un fenomeno di upwelling lungo la costa meridionale della Sicilia, indotta da un vento da Ovest- Nordovest (PICCIONI ET AL., 1988).

1.4.1- Le fragranze sintetiche nelle acque del Mar

Mediterraneo

Come accennato nei precedenti paragrafi, gli studi sulla presenza delle fragranze sintetiche nelle matrici ambientali sono ancora poco numerosi e limitati essenzialmente a quelle categorie di fragranze considerate prioritarie rispetto alle loro caratteristiche di tossicità, persistenza e bioaccumulo. Nel cercare di delineare lo stato dell'arte nella letteratura scientifica per le fragranze e per la zona del Mar Mediterraneo, sono state considerate le principali pubblicazioni sulla presenza non solo di altri tipi di fragranze, ma anche di altri PCPs nella zona del Mediterraneo, in diverse matrici (acque superficiali, biota, sedimenti, acque sotterranee). Tale scelta, come detto, è sembrata opportuna data la ancora relativa scarsità di informazioni riguardanti le fragranze in ambiente e in particolare nell'area geografica oggetto di indagine.

Le categorie di sostanze in questione sono:

- Fragranze, cioè i musks policiclici galaxolide (HHCB), tonalide (AHTN), celestolide (ABDI), traseolide (ATII), phantolide (AHMI), cashmeran (DPMI), i nitromusks musk ketone (MK), musk xylene (MX), musk moskene (MM) e HHCB-Lattone (metabolita di HHCB);
- I filtri UV Octocrilene (OC), Etilsil Metossicinammato (EHMC), Benzofenone e derivati (BP, BP-1, BP-2, BP-3, BP-4), 4-Metil-benzilidene Canfora (4-MBC), Etilsil Salicilato (EHS). Tali molecole sono state scelte per la similarità con quelle delle fragranze: il Benzil Salicilato ad esempio agisce anche da filtro UV (Negreira et al., 2010):
- Triclosan (disinfettante-antimicrobico);
- Parabeni (PB) e i derivati alchilici relativi metilparabene (MPB), etilparabene (EPB), propilparabene (PPB) e butilparabene (BPB), utilizzati come conservanti nell'industria cosmetica.

In Laguna di Venezia, Vecchiato et al. (Vecchiato et al., 2016) hanno ricercato le 17 fragranze corrispondenti a quelle analizzate durante questo lavoro. Sono stati prelevati e studiati, nell'arco di tre campagne di campionamento, 14 campioni dai canali di Venezia, 6 dall'isola di Burano e 2 nella parte settentrionale della laguna. Gli autori hanno trovato un range di concentrazioni molto variabile a seconda della marea: da 30 ng/l a più di 10 µg/l (durante la bassa marea); Le più alte concentrazioni delle fragranze totali sono state trovate nella parte più interna della rete di canali sia di Burano che di Venezia, mentre i campioni prelevati in laguna mostrano concentrazioni inferiori che sembrano confermare il ruolo della circolazione delle masse d'acqua. Inoltre, le concentrazioni massime rilevate in questo studio (più di 10 µg/l) sono le più alte finora presenti in letteratura se si considerano le sole pubblicazioni riguardanti le fragranze in questione o i salicilati; questo ha rafforzato l'ipotesi, diffusa in letteratura, che gli scarichi fognari costituiscano una fonte di immissione primaria in ambiente di queste sostanze. Non è casuale quindi che nella città di Venezia, sostanzialmente priva di un sistema fognario, si siano trovate concentrazioni così alte. I Salicilati, Oranger Crystals, Ambrofix, Peonile, Lemonile, Bourgeonal, Myraldene, Isobutavan, Okoumal ed Amberketal sono risultati essere i composti maggiormente presenti; Ultravanyl, Pelargene, Mefranal, Tridecene-2-Nitrile e Dupical sono invece assenti in due campagne di campionamento su tre. Il trend delle concentrazioni rispetto alla marea, infine, ha evidenziato chiaramente il ruolo della diluizione dato dall'alta marea.

La presenza e la diffusione delle medesime sostanze sono state studiate nell'acqua marina antartica, più precisamente nella Baia di Terranova (Vecchiato et al., 2017). Sebbene lo studio non si riferisca quindi alla regione mediterranea, è indubbiamente un importante riferimento bibliografico per la discussione dei risultati di questa tesi. Sono state rilevate nelle acque superficiali concentrazioni fino a 100 ng/l di Ambrofix, Amil, Benzil ed Esil Salicilato, Lemonile e Okoumal. All'uscita dell'impianto di trattamento relativo alla vicina stazione di ricerca Mario Zucchelli invece la concentrazione delle stesse fragranze è salita fino a 156 ng/l. Le altre undici fragranze non sono mai state rilevate. I composti più importanti da un punto di vista qualitativo risultano essere Amil ed Esil Salicilato (rispettivamente 4.2–29 e 2.1–28 ng/l), assieme ad Ambrofix (2.5–54 ng/l). Il Benzil Salicilato è stato identificato invece, in concentrazioni molto minori (2.2–4.5 ng/l) solo in 3 campioni, di cui due di acque superficiali e

uno prelevato all'uscita dell'impianto di trattamento. Lo studio, confermando la presenza di tali molecole nella regione antartica, ha evidenziato da una parte il ruolo della vicina stazione di ricerca come fonte di contaminazione, dall'altra evidenza il plausibile contributo del trasporto a lungo raggio di queste sostanze. In generale, risulta essere una ulteriore prova dell'impronta che l'essere umano sta lasciando su un continente remoto ma fragile e affatto immune dall'inquinamento globale.

Cabeza et al. (Cabeza et al., 2012) hanno esaminato le concentrazioni di BP-3, HHCB, AHTN, EHMC, OC, in acque sotterranee (*groundwater*) dell'acquifero confinato del delta del fiume Llobregat (Barcellona), ricaricato artificialmente con TTW (*treated wastewater*). OC, AHTN e BP-3 si aggirano attorno ai 7.5-8.5 ng/l, mentre EHMC e HHCB sono stati ritrovati rispettivamente nelle concentrazioni di 35.31 e 42.9 ng/l. Tutti i PCPs selezionati per lo studio sono stati analizzati tramite GC-MS/MS.

Negreira et al. (Negreira et al., 2010) hanno analizzato 21 campioni di cui 10 prelevati da un fiume; ai fini della discussione tuttavia è stato ritenuto ragionevole escludere da questi i campioni relativi ad aree altamente industrializzate (campione 11) e quelli prelevati in aree balneabili (dal 13 al 17) in quanto le concentrazioni di UV-Filters in queste aree, per ovvi motivi, risultano essere estremamente elevate. Gli analiti individuati (tra cui è importante notare il Benzil Salicilato) e le relative concentrazioni (campioni 9,10, 12) risultano così essere: EHS 60 ± 5 ng/l; BzS 79 ± 2 , 31 ± 4 ; BP-3 42; 4-MBC 7; OC 46 ± 4 , 79 ± 19 . Anche in questo lavoro le analisi sono state condotte tramite tecnica GC-MS.

Martínez Bueno et al. (Martínez Bueno et al., 2012) hanno monitorato per due anni la presenza di diverse classi di contaminanti emergenti e di inquinanti prioritari in 5 diversi impianti di trattamento acque spagnoli; due di questi in particolare sono legati alle aree urbane di Almeria e di Barcellona, affacciate sul Mar Mediterraneo. Tra le fragranze sintetiche individuate vi sono HHCB, ABDI, AHTN, MK e MX, mentre tra i filtri-UV sono presenti BP-3, EHMC e OC. Per quanto

riguarda le fragranze, HHCB e AHTN sono risultate essere le più frequenti ed abbondanti: HHCB è stata trovata in range di concentrazione, rispettivamente per Almería e Barcellona, di 10-25947 ng/l e 233-9669 ng/l, mentre AHTN si attesta a 4-2151 ng/l e 27-1107 ng/l. ABDI è stata invece individuata in quantità molto minore (2-26 ng/l e 5-10 ng/l). MK (99-181 ng/l e 67-157 ng/l) e MX (59-71 ng/l e N.D.) sebbene più abbondanti restano molto al di sotto di HHCB. Tra gli UV Filters sono stati ritrovati invece BP-3 (42-239 ng/l e 21-88 ng/l), EHMC (6-126 e 12-20 ng/l), e OC (10-56 e 12 ng/l).

Combi et al. (Combi et al., 2016) hanno invece condotto una campagna di analisi nel Mar Adriatico, dove sono stati prelevati campioni dalla zona del delta del Po fino a quella di Otranto, sia lungo la costa che in mare aperto. In questo caso sono state considerate le fragranze HHCB e AHTN, nonché OC, EHMC, BP-3, per le quali si è cercato di contestualizzare fonti e destino ambientale. In generale, tra l'Adriatico settentrionale, centrale e meridionale i range di concentrazione di AHTN (3-6.2 ng/g), HHCB (1.9-4 ng/g), OC (6.8-16.3 ng/g) Benzofenone-3 (0.02-0.06 ng/g) ed EHMC (1-4.5 ng/g) risultano essere simili e comparabili.

Cunha et al. (Cunha et al., 2015) hanno misurato le concentrazioni di fragranze al muschio e di filtri UV in pesce e molluschi per consumo umano (mitili, vongole e triglie) e macroalghe in 3 hotspots europei legati alle acque del Mediterraneo: il delta del Po, il delta dell'Ebro (Spagna) e l'estuario del Tagus (Portogallo). Sono state ricercate 12 molecole che agiscono da filtri UV e 10 fragranze al muschio di cui 7 musks policiclici (DPMI, ADBI, AHMI, ATII, HHCB, AHTN, HHCB-lattone) e 3 nitro musks (MX, MM, MK). Tra le fragranze al muschio, nessun nitro-musk è stato individuato. Le sostanze per le quali è più appropriato il paragone con gli analiti considerati in questo lavoro sono le fragranze, che si è deciso quindi di considerare da sole; anche in questo caso l'analisi quali-quantitativa è stata effettuata tramite GC-MS. Nei mitili tali composti sono stati individuati con maggiore frequenza. HHCB e AHTN sono stati trovati in tutti i corpi d'acqua considerati nel range (in ng/g di peso secco) di 8.68-34.52 e 6.98- 12.99. HHCB-lattone invece è stato ritrovato solamente nei campioni provenienti dal Po (63.51 ng/g peso secco). Nelle vongole è stata riscontrata la sola presenza di HHCB e solo nei campioni provenienti dall'Ebro

(33.10 ng/g peso secco). Nelle triglie sono state rilevate tracce di DPMI, HHCB e AHTN solo nei campioni provenienti dall'estuario del Tagus, in range rispettivi di 6.10-7.72, 10.93-11.73 e 3.62-5.75 ng/g di peso secco.

Kosma et al. (Kosma et al., 2014) hanno pubblicato uno studio dove sono state monitorate le concentrazioni di vari PPCPs nelle acque di 8 impianti di trattamento greci siti in diverse città (Ioannina, Arta, Preveza, Agrinio, Grevena, Kozani, Veroia); l'unico prodotto per la cura personale monitorato è il disinfettante Triclosan, il cui range di concentrazione nei corpi d'acqua influenti corrisponde a n.d.-1742.5 ng/l, mentre, per gli effluenti, varia tra n.d.-452.1 ng/l. La tecnica analitica utilizzata è LC-MS.

Gracia-Lor et al. (Gracia-Lor et al., 2012) hanno rilevato le concentrazioni di diversi PPCPs in acque superficiali (SW) ed effluenti di impianti di trattamento (EWW) dell'area mediterranea spagnola di Valencia, in particolare di Benzofenone e suoi derivati (BP, BP-1, BP-2, BP-3, BP-4) e derivati parabenici (metil-etil-propil-butil parabene). Le analisi sono state condotte tramite UHPLC-MS/MS. BP-2 e BPB sono risultati assenti da tutti i campioni. I range di concentrazioni di Benzofenone e derivati è di n.d.-2032 ng/l, mentre per i derivati del Parabene n.d.-208 ng/l. In particolare si ha n.d.-952 ng/l e n.d.-208 ng/l per acque superficiali, e 8-2032 ng/l e <LOQ-66 ng/l per i campioni prelevati in EWW.

A Tarragona (Catalogna, Spagna) Trabalón et al. (Trabalón et al., 2015) hanno studiato l'esposizione della popolazione locale alle fragranze al muschio attraverso il consumo di pesce e molluschi comunemente consumati dalla popolazione spagnola. I prodotti per la cura personale di interesse sono, tra tutti: DPMI, ATII, HHCB, AHTN, HHCB-Lattone, la cui presenza è stata analizzata mediante la tecnica GC-IT-MS/MS. Sono state considerate 5 specie per il pesce bianco (*Merluccius merluccius*, *Solea solea*, *Gadus morhua*, *Aristeus antennatus*, *Loligo vulgaris*), 4 per pesce "grasso" (*Salmo salar*, *Thunnus Thynnus*, *Scomber scombrus*, *Sardina pilchardus*) e 1 di bivalvi (*Mytilus Galloprovincialis*). Tali specie sono state acquistate in

supermercati, mercati e pescherie di Tarragona. Valori di 11 ng/g di peso secco di DPPI sono stati riscontrati solo nel pesce bianco. ATII è stato invece rilevato sia in pesce bianco che grasso (6 e 7.90 ng/g). Presenza di HHCB è stata confermata per tutte le categorie di prodotti ittici in diversi range (15.80-146.70 ng/g nel pesce bianco, 17.10-367.30 nel pesce grasso e 49.10 ng/g in *Mytilus Galloprovincialis*). AHTN è stato quantificato nel pesce bianco e grasso (6.60-15.20 ng/g e <MQL-31.30 ng/g) ma non nei mitili, così come HHCB-Lattone, per il quale i range di concentrazione nel pesce bianco e grasso variavano rispettivamente tra n.d.-33.80 e n.d.-91.10 ng/g).¹⁸

Villa et al. (Villa et al., 2012) hanno pubblicato la prima ricerca riguardante la presenza di musks sintetici policiclici in sistemi d'acqua superficiale italiani: i campioni, d'acqua dolce in questo caso, sono stati prelevati nel fiume Molgora (Lombardia); delle sette stazioni di monitoraggio, la prima ricade all'interno del Parco Naturale Montevicchia-Curone, mentre gli altri sei sono allocati prima e dopo 3 impianti di trattamento fognari (STP, *Sewage Treatment Plants*). Tra le varie sostanze selezionate vi sono HHCB, AHTN e ABDI, individuate e quantificate tramite GC-MS. La concentrazione di HHCB nei campioni d'acqua varia tra <0.05-1141 ng/l (media di 463 ng/l), mentre nei solidi sospesi tale range varia tra <3.50-17993 ng/g DW (media di 1349 ng/g DW); AHTN è stato ritrovato invece rispettivamente in concentrazioni di <0.25-364.42 ng/l (media di 97 ng/l) e <3.5-4321 ng/g DW (media di 927 ng/g DW), mentre ABDI varia tra <0.02 - 23.40 ng/l (media di 2.45 ng/l) e <3.5-249 ng/G DW (media di 100 ng/g DW).

In una recente pubblicazione Celano et al. (Celano et al., 2014) hanno mostrato i risultati dell'applicazione di una innovativa procedura analitica basata sull'applicazione sequenziale di SPE e DLLME prima dell'analisi strumentale con UHPLC-MS/MS per lo studio di PPCPs in matrici ambientali. Nell'applicare questa tecnica è stata investigata la presenza di benzofenone e alcuni suoi derivati (BP1, BP2, BP3, BP4), 4-MBC, OC, EHMC, EHS, 4-idrossibenzofenone (4HB) e triclosan (TCS) in un impianto di trattamento acque di Avellino; i campionamenti sono stati

¹⁸ I valori riportati in ng/g sono da intendersi come relativi al peso secco (DW)

effettuati in entrata all'impianto (IW, *influent water*), nel corpo effluente dall'impianto (EWW) e nell'acqua del fiume Sabato, a 100 metri a valle dello scarico (RW, *river water*). Gli step di estrazione applicati si sono dimostrati poco efficaci per gli analiti più marcatamente idrofilici ed idrofobici, per cui la quantificazione di soli quattro analiti è da ricondurre, secondo gli autori, all'efficacia della tecnica più che all'assenza degli altri nelle matrici campionate. In uscita all'impianto le concentrazioni di BP4, 4HB, BP1 e BP3 sono state rispettivamente (tenendo conto della deviazione standard) di 17.6 ± 4.2 , 18.2 ± 1.2 , 308.6 ± 4.2 , $<MDL$ ng/l; le concentrazioni delle stesse sostanze nell'acqua del fiume si attestano rispettivamente a 19.4 ± 6 , 9.9 ± 3.2 , 133.1 ± 5.2 , 2.6 ± 1.2 ng/l.

Pintado-Herrera et al. (Pintado-Herrera et al., 2016) hanno analizzato diversi tipi di fragranze e di Filtri UV nei sedimenti costieri della costa andalusa. Le specie e le concentrazioni trovate nei sei campioni (ng/g in peso secco) sono: HHCB (50 ng/g), AHTN (11 ng/g), ABDI (2.7 ng/g), BP-3 (0.75 ng/g), OC (9.2 ng/g), EHMC (16 ng/g).

1.4.2- Idrocarburi policiclici aromatici nelle acque del Mar Mediterraneo

La letteratura esistente riguardante la presenza di idrocarburi policiclici aromatici nelle acque del Mar Mediterraneo permette di avere una discreta finestra di confronto con le concentrazioni degli analiti considerati in questa tesi. Essendo gli analiti studiati nel corso di questo lavoro associati alla quantità totale in acqua, è stato deciso di considerare i soli studi in cui tali sostanze sono associate alla fase acquosa, sia in forma disciolta che particolata.

In generale, vi sono meno studi sulla presenza degli IPA in acqua rispetto a quelli che li considerano associati ai sedimenti: data la bassa solubilità in acqua di queste sostanze infatti, la maggior parte di questi inquinanti organici si accumula nei sedimenti e negli organismi, mentre esistono a concentrazioni molto più basse in fase acquosa. Anche per questo l'analisi di tali sostanze in campioni d'acqua è ancora difficoltosa (Karacık et al., 2013).

Il Mar Mediterraneo è stato considerato per lungo tempo uno dei mari più inquinati del mondo (Fourati et al., 2017)¹⁹. Si pensa che il contributo antropogenico della presenza di idrocarburi alifatici (AHs) e policiclici aromatici rilasciati dalle attività urbane, industriali e agricole entri nelle acque del Mar Mediterraneo attraverso i fiumi (Lipiatou & Saliot, 1991b), runoff superficiale, effluenti (Guigue et al., 2011), deposizione atmosferica (Castro-jiménez et al., 2012) e attività navali. Data la loro bassa solubilità in acqua, gli idrocarburi alifatici e policiclici aromatici si considerano associati prevalentemente alle particelle solide in acque marine costiere (Fourati et al., 2017)¹⁹. Perciò la maggior parte degli studi riguardanti la presenza di idrocarburi nel Mar Mediterraneo sono incentrati sui sedimenti e sulle particelle in sospensione, e molti di meno sono quelli incentrati sulla fase disciolta della colonna d'acqua (Fourati et al., 2017)¹⁹.

¹⁹ Riferimenti all'interno

Bouloubassi e Saliot (Bouloubassi & Saliot, 1991b) hanno studiato la composizione e le fonti degli IPA in fase disciolta e particolata nelle acque superficiali del delta del fiume Rodano, ossia nella zona nord-ovest del Mediterraneo; più di 80 tipi di IPA sono stati identificati e quantificati, ma gli autori si sono focalizzati solo su alcuni di questi per analizzare le variazioni stagionali del carico di idrocarburi: PHE, ANT, FLA, PYR, CHR, trifenilene, B(a)A, B(b)F, B(a)P, B(e)P, IcdP, BghiP. È stata quindi trovata, tramite GC-MS, e con riferimento alla totalità degli idrocarburi elencati, in fase particolata un range di 1.1-19 ng/l, e di n.d.-120 ng/l in fase disciolta. Delle 5 stazioni di campionamento considerate, 3 sono concentrate nel delta del fiume, mentre altre due sono allocate verso il mare aperto.

Ehrardt e Petrick (Ehrardt & Petrick, 1993) hanno studiato la composizione dei residui di combustibili fossili nelle acque superficiali del Mediterraneo, in forma sia disciolta che particolata in un'area di campionamento assai estesa: dal Mar Tirreno al Mar Ionio, passando per la costa a sud della Sicilia e quindi per il Mar Mediterraneo meridionale. Il transetto F invece riparte da poco più a est e si dipana in due tratti: il primo scende verso Bengasi, il secondo risale verso il limite tra il Mar Ionio e il Mediterraneo meridionale. I metodi analitici usati sono stati GC-FID e GC-MS; tra gli analiti ricercati, gli IPA parentali sono i seguenti: NP, ACE, FL, PHE, ANT, FLA, PYR, CHR. La concentrazione totale di questi ultimi in fase acquosa si attesta mediamente a 22.5 ng/l.

Nel 2008 Sicre et al. (Sicre et al., 2008) hanno pubblicato una ricerca nella quale sono stati quantificati gli input degli IPA nel Mediterraneo attraverso il fiume Rodano in relazione ai cicli idrologici e all'impatto delle inondazioni. Sono stati monitorati PHE, ANT, C1-fenantrene (C1-PHE), FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(b)F, B(e)P, B(a)P, perilene (PER), IcdP, DahA, BghiP. Il monitoraggio è continuato dal giugno del 1994 al maggio del 1995, per un totale di 33 giorni di campionamento. Il range quantitativo di IPA trovato è risultato assai ampio: 12-3765 ng/l; la concentrazione massima però è dovuta ad alcuni episodi meteorologici particolari verificatisi in coincidenza di due giornate di campionamento. Non considerando le concentrazioni legate a tali particolari eventi climatici, il range si abbassa a 12-554 ng/l.

Guigue et al. (Guigue et al., 2014) hanno condotto un monitoraggio annuale (per un totale di 22 giorni di campionamento, corrispondenti ad altrettanti campioni) nell'area costiera di Marsiglia (Francia) sugli idrocarburi in fase disciolta nelle acque superficiali; gli IPA studiati, corrispondono ai 16 IPA prioritari, oltre al dibenzotiofene (IPA parentali). A questi si aggiungono gli omologhi mono, di e tri alchilati di NP, FL, PYR e CHR, per un totale di 32 IPA. Le analisi sono state condotte tramite GC-MS. I campionamenti sono stati effettuati a 10 centimetri e 5 metri di profondità. In particolare nei siti di Couronne e Sofcom, cioè quelli in mare al largo della costa, i range di concentrazione degli IPA parentali rilevati per le due profondità si attestano a 7.2-119 e 4.8-151 ng/l nei campioni di Couronne e 6-54 e 4.7-80 ng/l per i campioni di Sofcom.

In una recente pubblicazione (Montuori et al., 2016) sono state studiate le concentrazioni di IPA trovate nel fiume Tevere e nel suo estuario, per valutarne distribuzione, fonti e rischio ecologico associato; sono stati presi in considerazione i 16 IPA prioritari nella matrice acquosa, sia in fase disciolta che particolata (SPM, *suspended particulate matter*) e nei sedimenti. I campioni, analizzati tramite GC-MS, sono stati prelevati da 4 siti differenti e in 4 diverse stagioni. Il range di concentrazione della totalità degli IPA selezionati, se si considera la fase disciolta unitamente a quella particolata in acqua, risulta essere 10.3-951.6 ng/l. Considerando invece separatamente i campioni di acqua di mare e acqua di fiume, e all'interno di questi le diverse concentrazioni della fase disciolta e particolata, si ha per la fase disciolta dell'acqua di mare un range di concentrazione di 1.75-456.1 ng/l, e per SPM un range di 4.53-348.1 ng/l. Per i campioni di acqua di fiume invece i range delle due fasi si attestano a 42.7-607.5 ng/l (DP) e 104.8-473.4 ng/l (SPM).

Guitart et al. (Guitart et al., 2004) hanno testato l'efficacia di diversi dispositivi per il campionamento e la successiva determinazione di IPA. Per fare questo, hanno effettuato dei campionamenti nel microlayer (SML) e nello strato superficiale d'acqua sottostante (ULW, *underlying water*), sia a Banylus-sur-mer, in acque costiere, che nei pressi di Barcellona a circa 1.5 chilometri dalla costa. Sono stati misurate e identificate 14 specie di IPA (PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, B(e)P, B(a)P, PER, IcdP, DahA, BghiP). La distribuzione dei diversi

IPA tra le due fasi acquosa e solida rispecchia le proprietà chimico-fisiche dei diversi composti. Infatti, gli idrocarburi a basso peso molecolare (3-4 anelli aromatici) dominano la fase disciolta, rappresentandone il 30-40% con i soli PHE, FL e PYR. Viceversa, la fase particolata è più ricca in IPA ad alto peso molecolare. Le concentrazioni di IPA per la fase disciolta si attestano tra 9.8-93.4 e 4.9-19.9 ng/l per il microlayer e per l'acqua superficiale rispettivamente.

In un successivo studio del 2010 (Guitart et al., 2010) si sono concentrati sull'accumulo di IPA nel microlayer, in modo da contestualizzare le dinamiche di scambio di queste sostanze tra l'acqua e l'aria. Gli analiti corrispondono a 14 dei 16 IPA prioritari: PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, B(a)P, IcdP, DahA, BghiP. Inoltre anche C1- e C2- PHE, B(e)P e PER sono stati analizzati. I due siti di campionamento erano posti a un chilometro e mezzo dalla costa di Barcellona, in mare aperto, e ad 1 chilometro dalla costa vicino a Banylus-sur-mer (Francia), coincidendo di fatto con i siti campionati da Guitart et al. nel 2004 (Guitart et al., 2004). Oltre al microlayer, è stata campionata anche l'acqua sub-superficiale (SSW). I range di concentrazione di IPA totali del microlayer nella zona di Barcellona, separatamente per fase disciolta e particolata, si attestano tra 2.3-16.7 ng/l e 16.7-35.7 ng/l, mentre scendono rispettivamente a 0.5-2.4 e 4.4-17.7 nell'acqua sub-superficiale. A Banylus-sur-mer gli stessi valori variano tra 0.6-6.7 e 2.4-22.3 per il microlayer e tra 0.4-2.4 e 4.6-7.6 per l'acqua sub-superficiale. Considerando unitamente i valori rilevati per le due zone ed unendo i range di concentrazione di IPA nel microlayer e nell'acqua sub-superficiale, risulta un range totale di 2.4-17.7 ng/l in fase disciolta, e di 0.4-16.7 ng/l in fase particolata.

Uno studio simile (Guigue et al., 2011), ha definito attraverso una campagna di monitoraggio la presenza e la distribuzione di idrocarburi nel microlayer superficiale e nell'acqua sub-superficiale della zona costiera urbana nell'area di Marsiglia (Francia). Gli analiti corrispondono ai 16 IPA prioritari, a cui si aggiunge il dibenzotiofene, e le forme alchilate (mono, di e trimetilate) di NP, FL, PHE, PYR e CHR, per un totale di 32 specie di IPA. Gli IPA in fase disciolta e particolata variavano secondo lo studio rispettivamente tra 1.9-98 e 1.9-21 ng/l nell'acqua sub-superficiale, ma arrivando a 217 e 1597 ng/l nel microlayer superficiale.

I campioni sono stati prelevati sia in acque costiere (Sofcom e Sola), che all'effluente di un impianto di trattamento (Cortiou), che nella zona portuale (Port-de-Bouc, Saumaty, Vieux-Port).

Considerando i soli 17 IPA parentali, nelle acque costiere del Mediterraneo di Nordovest, per la fase disciolta e particolata rispettivamente, le concentrazioni nell'acqua sub-superficiale variano tra 1.9-42 ng/l e 1.9-3.2 ng/l rispettivamente, mentre le concentrazioni nel microlayer raggiungono in inverno 68 ng/l e 6 ng/l.

All'effluente dell'impianto di trattamento, le concentrazioni nelle due fasi variano rispettivamente tra 5.7 e 12 ng/l e tra 4.7 e 21 ng/l in acqua sub-superficiale, e tra 127-176 ng/l e 6.4-137 ng/l nel microlayer.

Infine, i range di concentrazione nelle acque portuali in fase disciolta e particolata si attestano tra 8.5 e 98 ng/l e tra 2.2-19 ng/l per l'acqua sub-superficiale e tra 50 e 217 ng/l e 7.6-1597 ng/l nel microlayer. Il valore 1597 è stato rilevato nel microlayer di Saumaty, quindi una zona portuale; il secondo valore più alto per la fase particolata è 350, il che suggerirebbe che tale valore sia un outlier rispetto agli altri.

Le analisi sono state condotte tramite GC-MS.

Montuori e Triassi (Montuori & Triassi, 2012) hanno voluto stimare il contributo del fiume Sarno (Golfo di Napoli) nell'apporto di idrocarburi, tra cui i 16 IPA prioritari e PER, nel Mar Mediterraneo. I campionamenti sono perciò avvenuti in parte nel fiume (4 siti) e in parte nella zona estuarina del suddetto fiume (9 siti, distribuiti nella piattaforma continentale attorno alla foce); le analisi sono state effettuate tramite GC-MS. Le concentrazioni di IPA parentali totali in fase disciolta variano tra 12.4 e 2321.1 ng/l (mediamente 739 ng/l), mentre quelle in fase particolata variano tra 6.1 e 778.9 ng/l (mediamente 254.9 ng/l). È doveroso sottolineare che, secondo gli autori, tale fiume è considerato il più inquinato d'Europa e i dati ad esso relativi devono essere interpretati tenendo conto di questo dato.

Er-Raioui et al. (Er-raioui et al., 2009) hanno misurato le concentrazioni di vari tipi di IPA in diverse matrici nell'area costiera mediterranea del Marocco, sfruttando per l'analisi la spettrofluorimetria di fluorescenza; nelle 4 aree campionate (Tanger, Ksar-Esghir, Tetouan, Nador) il range di concentrazione di queste sostanze si attesta complessivamente tra 4 e 28 mg/l. Tali concentrazioni sono da considerarsi eccezionali e sono da imputare, secondo gli autori, all'imponente traffico portuale delle zone in questione, soggette anche a scarichi industriali ed urbani. Inoltre non sono specificate le specie di IPA considerate nello studio.

Una consistente pubblicazione di Yilmaz et al. (Yilmaz et al., 1998) tratta delle concentrazioni di idrocarburi nella zona costiera a nord-est del Mediterraneo. Lo studio si è protratto tra il 1985 e il 1996, e i campioni prelevati si distribuiscono nella zona costiera continentale compresa tra gli abitati di Marmaris e Iskenderun (tratto costiero antistante l'isola di Rodi e di Cipro); i range di concentrazione nelle acque superficiali variano tra 100-770 ng/l (campioni prelevati in 10 stazioni tra il 1985 e il 1986), 60-4140 ng/l (campioni relativi a 36 stazioni prelevati nel luglio del 1995), 10-1360 ng/l (campioni relativi a 34 stazioni e prelevati nel settembre del 1995) e 10-1000 ng/l (campioni relativi a 28 stazioni e prelevati nel maggio del 1996). Le concentrazioni di PAHs sono state stimate in confronto alla fluorescenza a 360 nm con quella di soluzione di crisene in esano.

Una pubblicazione a cura di Karacick et al. (Karacik et al., 2013), tratta del monitoraggio delle concentrazioni di IPA, PCB (policlorobifenili) e OC (composti organoclorurati) con utilizzo di SPMD (membrane semipermeabili) in fase di campionamento (e successiva analisi con GC-MS). Le zone di campionamento sono allocate nello stretto di Istanbul e nel Mar di Marmara (Mar Nero). Le specie di IPA analizzate corrispondono ai 16 IPA prioritari e ciascun IPA presenta due valori di concentrazione in quanto le membrane sono state esposte per 7 e 21 giorni. È stato ritenuto opportuno considerare i valori relativi all'esposizione di 7 giorni (13.423-112.345 ng/l).

Berrojalbiz et al. (Berrojalbiz et al., 2011) hanno analizzato le concentrazioni di IPA nelle acque e nel plankton di una estesa area del Mediterraneo e del Mar Nero. Gli IPA considerati in questo caso corrispondono a 13 dei 16 IPA prioritari (esclusi NP, ACY e ACE) oltre che a dibenzotiofene, metildibenzotiofene, metilfenantrene (metil-PHE), dimetilfenantrene (dimetil-PHE), B(e)P e PER per un totale di 19 IPA. Le analisi, anche in questo caso, sono state condotte con GC-MS. I range di concentrazione in fase disciolta variano tra 0.158-0.808 ng/l nel Mediterraneo occidentale, tra 0.161 -8.797 ng/l nel Mediterraneo Orientale e 0.559-2.483 ng/l nel Mare di Marmara e nel Mar Nero. Le concentrazioni più alte sono state rilevate nel Mar di Marmara e nel Mar Nero, e vicino alla foce del fiume Nilo. Per quanto riguarda invece la frazione particolata, campionata simultaneamente a quella disciolta, i range di concentrazione trovati corrispondono a 0.033-0.369 ng/l nel Mediterraneo Occidentale, 0.033-0.319 ng/l nel Mediterraneo Orientale e 0.105-0.122 ng/l nel Mar di Marmara e nel Mar Nero; i valori più alti in fase particolata sono stati riscontrati vicino alla costa di Mallorca e nella zona del fiume Nilo.

Fourati et al. (Fourati et al., 2017) in una recentissima pubblicazione hanno analizzato le concentrazioni di IPA e di idrocarburi alifatici (solamente in fase disciolta) nelle acque costali superficiali del Golfo di Gabès, in Tunisia. In particolare, i composti target comprendono, oltre ai 16 IPA prioritari, dibenzotiofene, B(e)P, PER, gli omologhi mono, di e tri metilati di NP e PHE, e quelli mono- e di-metilati di FL e PYR. Considerando i 16 IPA prioritari, il range di concentrazione si attesta tra 3.53 e 25.65 ng/l; considerando invece la totalità degli IPA parentali, tale range varia tra 3.63 e 56.37 ng/l. Le analisi sono state condotte tramite GC-MS in SIM.

Uno studio ecotossicologico multimetricale condotto da Bihari et al. (Bihari et al., 2007) ha analizzato la presenza di IPA nell'acqua e nel sedimento del Golfo di Rijeka (Croazia), in relazione al potenziale di bioaccumulo nei bivalvi (*Mytilus galloprovincialis*). Sono stati selezionati 10 "parent PAHs" (ACY, PHE, ANT, FL, PYR, CHR, B(a)P, benzo(b,k)fluorantene, B(a)A, IcdP) e 5 siti di campionamento. I risultati hanno evidenziato la presenza di questi 10 IPA in una concentrazione compresa tra 195 e 305 ng/l. La tecnica di analisi utilizzata è stata la HPLC.

Pane et al. (Pane et al., 2005) hanno analizzato le concentrazioni di 6 specie di IPA (FLA, benzo(*b*)fluorantrene, B(*k*)F, B(*a*)P, BghiP e IcdP) nell'acqua, nel "seston" e in copepodi nel Golfo di Genova (Mar Ligure). Nei campioni d'acqua, prelevati alla profondità di 1 metro e analizzati tramite HPLC, sono state trovate concentrazioni dei suddetti IPA tra 1-60 ng/l.

Un altro studio assai esteso sulla presenza di IPA associati al particolato nella colonna d'acqua è stato sviluppato da Parinos e Gogou (Parinos & Gogou, 2016). I campioni sono stati prelevati nel Mar Ionio e nella zona a nord-ovest del mar Levantino e sono stati considerati 14 IPA parentali (FLA, PHE, ANT, FL, PYR, CHR/Trifenilene, B(*a*)A, B(*b/j/k*)F, B(*e*)P, B(*a*)P, PER, IndP, DahA, BghiP) e metil/dimetil PHE, analizzati mediante tecnica GC-MS. Le concentrazioni trovate variano tra 0.0906 - 0.918 ng/l; le concentrazioni trovate in acque superficiali, in particolare, presentano un range di 0.0906- 0.517 ng/l, mentre in acque mesopelagiche e batipelagiche il range è di 0.0941-0.918 ng/l. I campionamenti sono stati effettuati a notevoli profondità (da 1008 a 4087 metri) e le basse concentrazioni trovate sono ragionevolmente paragonabili, secondo gli autori, a quelle di ambienti marini non inquinati di mare aperto e di acque marine profonde.

Lammel et al. (Lammel et al., 2015) hanno studiato i flussi e lo scambio all'interfaccia aria-acqua di alcune classi di sostanze tossiche persistenti (IPA, PCB, OCP²⁰, PBDE²¹) nel Mar Egeo, delineando anche le concentrazioni di 27 IPA nei 4 punti di campionamento (3 nel Golfo di Thermaikos e 1 nei pressi della spiaggia di Selles, a Creta). I campioni relativi alle misure nella matrice acquosa sono stati prelevati presso la spiaggia di Selles, dove sono state trovate concentrazioni complessive di 0.9 ng/l, e nel Golfo di Thermaikos, dove nei tre campioni analizzati le concentrazioni si attestavano a 2.313, 4.317 e 5.2 ng/l. Le analisi sono state effettuate tramite GC-MS.

²⁰ OCP= pesticidi organoclorurati

²¹ PBDE=polibromodifenileteri

Un'altra pubblicazione sulla distribuzione e la presenza di idrocarburi nelle acque del Mediterraneo fa capo a Dachs et al. (Dachs et al., 1997), che hanno campionato le acque del Mediterraneo occidentale nella zona compresa tra Barcellona, Valencia e le isole Baleari (Mar Catalano). Gli IPA analizzati (mediante tecnica GC-MS) sono: metil e dimetil PHE, ANT, dibenzotiofene, metil e dimetil dibenzotiofene, FLA, PYR, B(α)A, CHR, idrocrisene, benzofluoranteni, B(e)P, B(α)P, PER, IcdP, BghiP, DahA. I range di concentrazione di IPA totali (parentali e derivati) rilevate nelle 19 stazioni di campionamento variano tra 203 e 1104 ng/l per la fase particolata, e tra 400 e 2170 ng/l per la fase disciolta. I campioni in cui sono state riscontrate le concentrazioni maggiori (considerando arbitrariamente un range di 516-1104 ng/l) sono geograficamente ubicati, come prevedibile, vicino alle foci dei fiumi (Ebro e Turia), al tratto di mare di fronte alle città di Barcellona e Valencia, ma soprattutto nello stretto di Gibilterra (1 campione, 810 ng/l) e nel Canale di Sicilia (1 campione, 1104 ng/l). Va sottolineato che, secondo il metodo descritto, le fasi particolata e disciolta sono state ottenute mediante sistemi di filtrazione in situ.

Tigano et al. (Tigano et al., 2009) hanno misurato le concentrazioni dei 16 IPA prioritari nella zona costiera a est della Sicilia (nei pressi di Aci Trezza). Gli analiti sono stati identificati e quantificati tramite HPLC e senza separazione tra fase disciolta e particolata; tuttavia, è stata confermata la presenza di sole 4 specie di IPA, ossia NP (58-285 ng/l), PHE (20-230 ng/l), ACY (343 ng/l) e FLA (29 ng/l). ACY e FLA sono stati identificati in un solo sito di campionamento.

Valavanidis et al. (Valavanidis et al., 2008) hanno quantificato una serie di IPA nel Golfo di Salonicco (Grecia); gli IPA in questione corrispondono ai 16 IPA prioritari ai quali è stato aggiunto il PER. La tecnica utilizzata per l'analisi è l'HPLC seguita da spettrofluorimetria. I range di concentrazione degli IPA totali variavano tra 425 ± 38 e 459 ± 48 ng/l nei primi due siti (Baia di Elefsis e isola di Salamis), ben più vicini alla costa continentale, e tra 103 e 124 ng/l nel terzo sito (isola di Aegina).

Tsapakis et al. (Tsapakis et al., 2003), nell'ambito di una ricerca in cui si valutava il ruolo del trasporto atmosferico come fonte degli IPA nei sedimenti marini, hanno analizzato anche alcune specie di IPA in fase disciolta (FL, PHE, ANT, FLA, PYR, B(α)A, CHR/trifenilene) misurati in 2 campioni prelevati presso l'isola di Finokalia (stazione S1). La concentrazione degli IPA totali è risultata essere di 1.35 ng/l. Le analisi sono state svolte tramite GC-MS. Il traffico navale in tutte le zone di campionamento è stato dichiarato trascurabile.

2- MATERIALI E METODI

La metodica di analisi utilizzata corrisponde a quella messa a punto da Vecchiato et al. (Vecchiato et al., 2016) ed utilizzata per lo studio condotto in Laguna di Venezia.

2.1 – Campionamento

I campionamenti sono stati effettuati tra l'1 e l'11 luglio 2016 nell'ambito della campagna oceanografica "BANSIC 2016" per la biodiversità nel Mediterraneo, condotta dal CNR, a bordo del *research vessel* Minerva 1. Durante il campionamento, effettuato tramite l'utilizzo di un campionatore multiplo (Rosette) munito di bottiglie Niskin (**Figura 9**), sono stati seguiti dei transetti sia parallelamente che perpendicolarmente alla linea di costa (alcuni di essi si estendono fino al mare aperto). Nella **Figura 10** sono visibili tutti i punti di campionamento che hanno interessato questa campagna oceanografica (puntini), compresi quelli da cui sono stati presi i campioni di questo lavoro (numeri), corrispondenti a 42 campioni superficiali.

Nella **Tabella 8** sono elencati nome, coordinate e giorno del prelievo di ciascun campione utilizzato nello studio, e le condizioni di salinità e temperatura al momento del prelievo.



Figura 9: per il campionamento è stata usata una Rosette munita di bottiglie Niskin

Tabella 8: nome, coordinate e giorno del prelievo di ciascun campione utilizzato nello studio. Sono state rilevate anche le condizioni di temperatura e salinità al momento del campionamento.

Stazione/ Campione	LAT (N)	LONG (E)	T (°C)	Salinità (‰)	Giorno
106	37° 39' 799"	12° 29' 615"	20.03	37.83	01/07/2016
107	37° 37' 519"	12° 34' 046"	21.06	37.87	01/07/2016
158	37° 36' 361"	12° 27' 157"	22.32	37.61	01/07/2016
266	37° 29' 455"	12° 22' 039"	22.84	37.22	01/07/2016
434	37° 19' 084"	12° 14' 346"	23.12	37.19	01/07/2016
605	37° 08' 697"	12° 06' 717"	21.46	37.08	01/07/2016
772	36° 58' 329"	11° 59' 117"	22.94	37.23	01/07/2016
939	36° 47' 906"	11° 51' 479"	21.91	37.37	01/07/2016
269	37° 23' 474"	12° 35' 118"	21.91	37.79	02/07/2016
215	37° 26' 832"	12° 37' 421"	21.73	37.69	02/07/2016
110	37° 27' 862"	12° 55' 929"	22.75	37.57	02/07/2016
164	37° 24' 421"	12° 53' 363"	20.70	37.55	02/07/2016
272	37° 11' 304"	12° 48' 505"	21.29	37.82	02/07/2016
440	37° 07' 077"	12° 40' 462"	22.34	37.85	02/07/2016
166	37° 20' 330"	13° 02' 076"	21.89	37.65	03/07/2016
112	37° 23' 864"	13° 04' 655"	22.34	37.61	03/07/2016
66	37° 27' 331"	13° 07' 245"	20.60	37.72	03/07/2016
113	37° 21' 858"	13° 09' 014"	21.91	37.63	03/07/2016
68	37° 22' 500"	13° 15' 298"	21.28	37.70	03/07/2016
114	37° 19' 866"	13° 13' 320"	20.92	37.62	03/07/2016
168	37° 16' 407"	13° 10' 772"	20.97	37.62	03/07/2016
70	37° 18' 749"	13° 23' 573"	20.70	37.67	04/07/2016
116	37° 15' 846"	13° 22' 047"	22.62	37.74	04/07/2016
172	37° 08' 400"	13° 28' 168"	22.80	37.75	04/07/2016
71	37° 14' 601"	13° 31' 885"	21.37	37.67	05/07/2016
118	37° 11' 868"	13° 30' 786"	22.73	37.71	05/07/2016
119	37° 09' 872"	13° 35' 126"	20.77	37.71	05/07/2016
122	37° 03' 875"	13° 48' 163"	22.53	37.65	05/07/2016

176	37° 00' 392"	13° 45' 537"	22.76	37.93	05/07/2016
284	36° 53' 469"	13° 40' 297"	23.26	37.41	05/07/2016
452	36° 43' 077"	13° 32' 459"	23.52	37.37	05/07/2016
623	36° 32' 682"	13° 24' 637"	23.56	37.35	05/07/2016
790	36° 22' 287"	13° 16' 836"	23.82	37.37	05/07/2016
957	36° 11' 893"	13° 09' 053"	23.93	37.27	05/07/2016
1059	36° 01' 509"	13° 01' 290"	23.23	37.34	05/07/2016
1119	35° 51' 068"	12° 53' 682"	23.11	37.38	05/07/2016
1179	35° 40' 730"	12° 45' 833"	24.47	37.70	05/07/2016
1239	35° 30' 316"	12° 38' 208"	23.10	37.44	06/07/2016
75	37° 03' 326"	13° 59' 487"	20.74	37.54	06/07/2016
77	36° 59' 331"	14° 08' 126"	23.85	37.70	06/07/2016
79	36° 55' 326"	14° 16' 830"	24.16	37.71	07/07/2016
81	36° 51' 324"	14° 25' 462"	24.83	37.85	07/07/2016

2.2- Preparazione dei campioni

Per la preparazione dei campioni è stato seguito il seguente schema, i cui dettagli sono poi stati discussi nei paragrafi seguenti:

1) Aggiunta dello standard interno:

Gli standard interni utilizzati sono il PHE ¹³C, ACE ¹³C e B(α)P ¹³C, aggiunti a ciascun campione nella quantità di 100 μ l e nella concentrazione di 1ng/ μ l. L'utilizzo degli standard marcati permette di determinare correttamente la concentrazione degli analiti nei campioni: lo standard infatti è soggetto allo stesso trattamento subito dalle sostanze analizzate e presenta caratteristiche chimico-fisiche simili, il che garantisce la confrontabilità dei segnali analitici del composto marcato e degli analiti, che passano attraverso la stessa procedura analitica. Il marcato di riferimento per le fragranze è il solo PHE ¹³C in quanto non esistono attualmente marcati di riferimento in commercio per questa classe di sostanze.

2) Condizionamento:

Il condizionamento delle cartucce per *Solid Phase Extraction* (SPE, si veda il paragrafo successivo) è stato effettuato facendo passare attraverso la fase polimerica 10 ml di diclorometano seguiti da 10 ml di esano e 10 ml di acqua ultrapura (ELGA), in modo da migliorare l'efficienza di estrazione degli analiti nei campioni.

3) Estrazione del campione:

Si è quindi proceduto all'estrazione del campione: la cartuccia per SPE viene collegata da una parte a una beuta, dove si raccoglie l'acqua privata degli analiti, e dall'altra a un tubo di vetro immerso a sua volta in un becher col campione. Tramite una pompa collegata alla beuta, che

crea il vuoto, il campione acquoso fluisce attraverso il tubo e quindi attraverso la cartuccia, dove gli analiti vengono trattiene.

4) Eluizione ed aggiunta del solfato di sodio:

Nella fase successiva di eluizione gli analiti vengono fatti passare nuovamente in fase liquida. Attraverso la fase polimerica della cartuccia con gli analiti intrappolati vengono fatti passare i solventi atti a ri-estrarre gli analiti (in successione 1ml di toluene, 15 ml di diclorometano, 10 ml di esano). All'eluato è stato poi aggiunto del solfato di sodio anidro (Na_2SO_4) in modo da eliminare l'acqua eventualmente eluita assieme agli analiti.

5) Concentrazione e trasferimento in vial da autocampionatore:

Ogni campione è stato trasferito in un ditale da Turbovap, e il solfato residuo nella vial è stato lavato con 5 ml di DCM che vengono a loro volta versati nel ditale.

A questo punto, i ditali vengono collocati nel Turbovap (**Figura 12**), che viene avviato; il flusso di azoto al suo interno permette l'evaporazione dei solventi, che procede finché non si raggiungono i 250 μl .

Infine, il contenuto del ditale viene trasferito con una pipetta in una vial da autocampionatore, successivamente inserita nel gascromatografo per l'analisi.

I solventi utilizzati (acetone, diclorometano, esano, toluene) sono di grado purezza pesticidi (*Romil Ltd, Cambridge, GB*). Il Fenantrene ^{13}C (CLM-2451) usato per la preparazione della soluzione standard è prodotto da CIL (*Cambridge Isotope Laboratories Inc., Andover, MA, USA*), e gli standard dei profumi sono stati forniti da Givaudan (Vernier, Svizzera).

2.2.1- SPE (estrazione solido-liquido)

Con la procedura di estrazione il campione viene trasformato in una matrice idonea alla tecnica strumentale individuata. Questa trasformazione permette altresì di concentrare l'analita, che dopo la procedura si trova così in un minore volume di solvente, e di effettuare una prima purificazione (si cerca di estrarre solo l'analita separandolo da altre sostanze presenti nel campione).

In particolare, la procedura di SPE (*Solid Phase Extraction*) permette di trasferire l'analita da una matrice liquida a una solida prima di effettuare l'eluizione, sfruttando la differente affinità dell'analita e degli interferenti rispetto alla fase solida utilizzata, con lo scopo di separare l'analita da questi ultimi.

Per questa tesi sono state utilizzate cartucce Oasis da 6 cc HLB (*Hydrophilic Lipophilic Balanced*) prodotte dalla Waters® (**Figura 11**), contenenti 200 mg di fase stazionaria (fase adsorbente polimerica) che sfruttano l'estrazione a fase inversa ottenuta grazie all'impiego di due monomeri: uno idrofilico, l'N-vinilpirrolidone e l'altro lipofilo, il divinilbenzene.



Figura 11: Cartuccia Oasis HLB

2.2.2- Turbovap (fase di concentrazione)

Si procede quindi alla riduzione del volume del campione prima dell'analisi strumentale. Un flusso di gas inerte viene spinto sulla superficie del campione eluito per favorire l'evaporazione del solvente e concentrare così l'analita.

Lo strumento utilizzato per questo scopo è un *Turbovap® II* (Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA) (**Figura 12**); questo è composto da:

- 1) Vano principale in cui è possibile riporre fino a sei ditali da 200 ml. Sopra ciascun ditale è presente un erogatore attraverso cui fluisce l'azoto con movimento elicoidale. I ditali sono immersi in un bagno termostato, tale che l'acqua sia ad una temperatura atta ad aiutare il processo di evaporazione del solvente.
- 2) Pulsantiera laterale che permette di impostare diverse modalità di funzionamento (regolazione della temperatura, della pressione, del tempo di funzionamento ecc..)

È possibile controllare manualmente l'operazione, controllando l'avanzamento dell'evaporazione oppure fare in modo che l'operazione si arresti automaticamente, mediante un sensore ottico, al raggiungimento del volume finale di 500 µL.



Figura 12: Evaporatore automatico Turbovap®

2.3- Analisi strumentale con HRGC/LRMS

I campioni concentrati sono stati trasferiti quindi in vial (*Agilent Technologies*). A questo punto si è proceduto all'analisi quali-quantitativa degli analiti mediante un gascromatografo (*Agilent Technologies 7890A GC System*) accoppiato ad un analizzatore di massa al quadrupolo (*Agilent Technologies 5975C inert MSD*) utilizzato in modalità SIM (*Single Ion Monitoring*) (**Figura 13**).

Un volume di 2 μL di campione è stato prelevato dalle vial ed iniettato mediante un'apposita siringa. La soluzione viene vaporizzata e fatta passare, grazie ad un flusso di He (fase mobile), attraverso una colonna capillare. Per l'analisi degli analiti considerati in questo lavoro è stata utilizzata una colonna capillare in silice fusa con fase stazionaria in (5% -fenil)-metilpolisilossano della lunghezza di 60 m (*Agilent Technologies HP-5ms*) (**Figura 14**).

In uscita dalla colonna il campione viene ionizzato mediante un fascio di elettroni prodotto dalla sorgente ad impatto elettronico (EI).



Figura 13: Sistema HRGC-LRMS

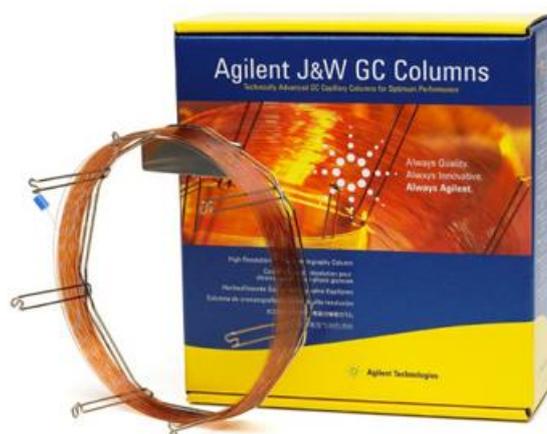


Figura 14: Colonna cromatografica (Agilent Technologies HP-5m)

Per gli analiti selezionati per le fragranze, sono stati monitorati due rapporti carica/massa (m/z) (**Tabella 9**), mentre per gli analiti selezionati per gli IPA è stata monitorata una singola massa (**Tabella 10**).

Le condizioni del GC per le analisi delle fragranze sono le seguenti:

Temperatura dell'iniettore:	280°C
Flusso in colonna:	1.2 ml/min
Programmata di temperatura:	90°C per 2 minuti Poi 3°C/min fino a 150°C per 3 minuti Poi 3°C/min fino a 180°C per 5 minuti Poi 20°C/minuto fino a 280°C per 1 minuto
Temperatura transfer line:	290°C
Temperatura sorgente:	250°C
Temperatura del quadrupolo:	150°C

Per l'analisi degli IPA invece le condizioni cromatografiche sono:

Temperatura dell'iniettore: 300°C
 Flusso in colonna: 1.2 ml/min
 Programmata di temperatura: 70°C per 1.5 minuti
 Poi 10°C/min fino a 150°C per 10 minuti
 Poi 3°C/min fino a 300°C per 15 minuti
 Temperatura transfer line: 300°C
 Temperatura sorgente: 250°C
 Temperatura del quadrupolo: 150°C

Tabella 9: ioni principali e di conferma degli analiti selezionati per le fragranze

Analita	Ione principale	Ione di conferma
Ultravanyl	124.1	152.1
Lemonile	148.1	162.1
Pelargene	129.1	188.1
Mefranal	91.1	176.1
Bourgeonal	175.1	190.1
Myraldene	192.1	149.1
Tridecene-2-nitrile	164.1	192.1
Amyl salicylate	120.1	208.1
Oranger Crystals	155.1	170.1
Dupical	135.1	120.1
Isobutavan	152.1	222.1
Hexyl salicylate	120.1	222.1
Ambrofix	221.1	236.4
Peonile	197.1	130.1
Okoumal	273.1	215.2
Benzyl salicylate	91.1	228.1
Amberketal	190.2	218.2
Fenantrene ¹³ C	184.1	

Tabella 10: ioni principali e di conferma per gli analiti selezionati per gli IPA

Analita	lone principale
Naftalene	128.1
Acenaftilene	152.1
Acenaftilene ¹³C	158.1
Acenaftene	154.1
Fluorene	166.1
Fenantrene	178.1
Antracene	178.1
Fenantrene ¹³C	184.1
Fluorantene	202.1
Pirene	202.1
Benzo(a)antracene	228.1
Crisene	228.1
Retene	234.1
Benzo(b)fluorantene	252.1
Benzo(k)fluorantene	252.1
Benzo(a)pirene	252.1
Benzo(a)pirene ¹³C	256.3
Benzo(ghi)perilene	276.1
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	276.1
Dibenzo(ah)antracene	278.1

2.4- Quantificazione

I risultati ottenuti dall'analisi strumentale sono stati corretti mediante i fattori di risposta strumentali, ottenuti sottoponendo all'analisi gascromatografica, nelle stesse condizioni degli analiti, delle soluzioni a concentrazioni note dei composti nativi e dei marcati ¹³C. Il fattore di risposta si ottiene dal confronto tra le aree dei picchi cromatografici dei nativi e dello standard marcato:

$$FR = [A_i \cdot C_{is}] / [A_{is} \cdot C_i]$$

dove

A_i = area del picco del composto nativo;

A_{is} = area del I picco del composto marcato;

C_i = concentrazione del composto nativo;

C_{is} = concentrazione del composto marcato.

Infine, i picchi ottenuti dagli analiti vengono messi a confronto con quelli dei marcati aggiunti ai campioni inizialmente, permettendo così la quantificazione. Ciò è possibile in quanto i marcati presentano le stesse caratteristiche chimico-fisiche dei nativi. Di conseguenza anche le eventuali perdite di analita che si verificano dopo l'aggiunta delle soluzioni standard permettono ugualmente di risalire al risultato quantitativo.

Per quanto riguarda le fragranze, nelle tabelle seguenti in cui sono riportate le concentrazioni (paragrafo 3.1), è importante sottolineare che queste si riferiscono alla concentrazione della miscela commerciale poiché non sono disponibili attualmente degli standard per le fragranze pure. Ad esempio, le concentrazioni riportate per Oranger Crystals non si riferisce al 2-Acetonaphtone ma alla totalità della miscela commercializzata denominata Oranger Crystals.

Contestualmente ai campioni sono stati analizzati tre bianchi procedurali preparati utilizzando acqua ultrapura secondo la procedura sopra descritta (**Tabella 11 e 12**). I risultati finali sono stati corretti sottraendo il bianco medio alla quantità assoluta degli analiti nei campioni e considerando come limite di rilevabilità tre volte la deviazione standard del bianco.

Tabella 11: Valore medio dei tre bianchi e deviazione standard calcolati per le fragranze

	BIANCO MEDIO (ng/l)	Deviazione standard
Ultravanil	-	-
Lemonile	-	-
Pelargene	1,1	0,5
Mefranal	3,2	3,1
Bourgeonal	0,1	0,02
Myraldene	-	-
Tridecene-2-nitrile	-	-
Amyl salicylate	5,4	1,8
Oranger Crystals	1,4	0,6
Dupical	-	-
Isobutavan	-	-
Hexyl salicylate	5	1
Ambrofix	1,6	0,5
Peonile	2,5	0,3
Okoumal	0,1	0,1
Benzyl salicylate	5,3	0,2
Amberketal	-	-

Tabella 12: valore medio dei tre bianchi e deviazione standard calcolati per gli IPA

PAH	BM (ng/l)	DEV. ST.
Naftalene	19,4	5,0
Acenaftilene	0,03	0,01
Acenaftene	-	-
Fluorene	0,13	0,04
Fenantrene	0,95	0,08
Antracene	0,50	0,08
Fluorantene	0,19	0,08
Pirene	0,15	0,05
Benzo(a)Antracene	0,01	0,01
Crisene	0,03	0,00
Retene	0,08	0,06
Benzo(b)Fluorantene	0,22	0,10
Benzo(k)Fluorantene	-	-
Benzo(a)Pirene	1,32	0,17
Benzo(ghi)Perilene	0,06	0,07
Indeno(1,2,3-c,d)Pirene	0,01	0,03
Dibenzo(a,h)Antracene	0,03	0,01

3- RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1- Fragranze: concentrazione e distribuzione

Nella **Tabella 13-13b** sono riportati i risultati delle analisi sui campioni, meglio contestualizzati nelle **Figure 15-16**. Il range di concentrazione degli analiti si attesta a n.d.– 112 ng/l. Le fragranze selezionate sono state individuate in 27 campioni su 42 totali. I campioni in cui tali sostanze sono risultate essere più abbondanti, con un range di 22-112 ng/l, sono i seguenti: 266, 605, 772, 939, 164, 68, 114, 116, 118, 119, 176, 77, 79, 110 (il 79 in particolare si attesta a 112 ng/l). Negli altri campioni (106, 107, 434, 215, 269, 112, 166, 168, 70, 1119) le concentrazioni variano tra 3.3 e 19 ng/l.

Ultravanil, Lemonile, Mefranal, Myraldene, Tridecene-2-nitrile, Dupical, Isobutavan e Amberketal non sono stati riscontrati in nessun campione. Le concentrazioni più importanti rilevate a livello di singole fragranze e per il totale dei campioni, riguardano Benzil Salicilato (17 ng/l), Pelargene (62 ng/l), Ambrofix (72 ng/l), ma soprattutto Esil Salicilato (146 ng/l) e Amil Salicilato (385 ng/l). La **Figura 15** ben evidenzia l'abbondanza relativa di queste ultime due specie. Le concentrazioni delle altre fragranze variano invece tra 2.3 ng/l (Okoumal) e 10 ng/l (Oranger Crystals).

Tabella 13: risultati delle analisi delle concentrazioni delle 17 fragranze sintetiche nei campioni (ng/l)

	106	107	158	266	434	605	772	939	215	269	110	164	272	440	66	112	166	113	68	114	168	70	
Ultravanyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lemonile	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pelargene	nd	nd	ldl	3,7	ldl	4,0	6,1	3,9	ldl	nd	2,7	3,3	nd	nd	nd	3,2	2,5	3,2	3,4	3,7	ldl	nd	nd
Mefranal	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	nd	ldl	nd	ldl	nd	ldl	nd	nd	nd	ldl
Bourgeonal	nd	nd	nd	nd	ldl	ldl	0,2	0,2	2,0	nd	0,2	ldl	ldl	nd	ldl	0,25	nd	0,6	ldl	0,1	nd	nd	nd
Myraldene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Tridecene-2-nitrile	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amil salicilato	ldl	ldl	ldl	19	7,8	12	25	11	ldl	9,1	9,6	15	ldl	ldl	ldl	7,2	7,8	7,2	15	14	14	14	7,3
Oranger Crystals	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	2,0	2,0	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	2,6
Dupical	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Isobutavan	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Esil salicilato	5,0	3,3	ldl	4,6	8,1	6,1	19	5,2	4	6,3	5,5	7,6	ldl	ldl	ldl	3,5	3,2	3,5	ldl	6,8	4,1	ldl	ldl
Ambrofix	ldl	ldl	ldl	3,6	2,6	4,3	6,5	3,1	2,1	nd	3,0	4	ldl	ldl	ldl	2,4	1,8	2,4	3	3,5	ldl	ldl	ldl
Peonile	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	1,5	ldl	1,3	nd	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
Okoumal	nd	nd	ldl	nd	ldl	ldl	nd	nd	2,3	nd	ldl	nd	nd	nd	nd	ldl	nd	ldl	nd	nd	nd	nd	nd
Benzil salicilato	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	1,1	5,6	ldl	2,5	1,9	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0,8	0,7	ldl
Amberketal	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TOTALE	5,0	3,3	LDL	31	18	27	64	26	16	17	21	30	LDL	LDL	LDL	17	15	LDL	22	29	19	10	

Tabella 13b: risultati delle analisi delle concentrazioni delle 17 fragranze sintetiche nei campioni (ng/l)

	116	71	118	172	119	122	176	284	452	623	790	957	1059	1119	1179	1239	75	77	79	81	
Ultravaniil	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Lemonile	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Pelargene	2,3	ldl	3,6	2,1	3,7	ldl	ldl	nd	ldl	nd	ldl	nd	nd	ldl	nd	nd	2,0	5,6	6,3	nd	
Mefranal	ldl	ldl	ldl	ldl	nd	nd	nd	nd	ldl	nd	ldl	ldl	nd	nd	nd	ldl	ldl	nd	ldl	nd	
Bourgeonal	0,5	ldl	nd	nd	ldl	ldl	0,1	nd	ldl	ldl	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	0,1	ldl
Myraldene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Tridecene-2-nitrile	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Amil salicilato	21	ldl	19	7,0	13	ldl	17	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	8,3	ldl	ldl	10	59	56	ldl	
Oranger Crystals	ldl	nd	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	3,5	ldl	ldl									
Dupical	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Isobutavan	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Esil salicilato	ldl	ldl	ldl	ldl	4,0	ldl	4,1	ldl	ldl	ldl	3,4	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	4,5	37	ldl
Ambrofix	2,0	ldl	2,9	1,5	3,7	ldl	2,4	ldl	ldl	ldl	2,5	ldl	ldl	2,0	ldl	ldl	2,4	7,2	5,3	ldl	
Peonile	nd	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	3,7	ldl											
Okoumal	nd	ldl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd										
Benzil salicilato	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	1,4	3,3	ldl												
Amberketal	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
TOTALE	26	LDL	26	11	25	LDL	24	LDL	LDL	LDL	6	LDL	LDL	10	LDL	LDL	15	81	112	LDL	

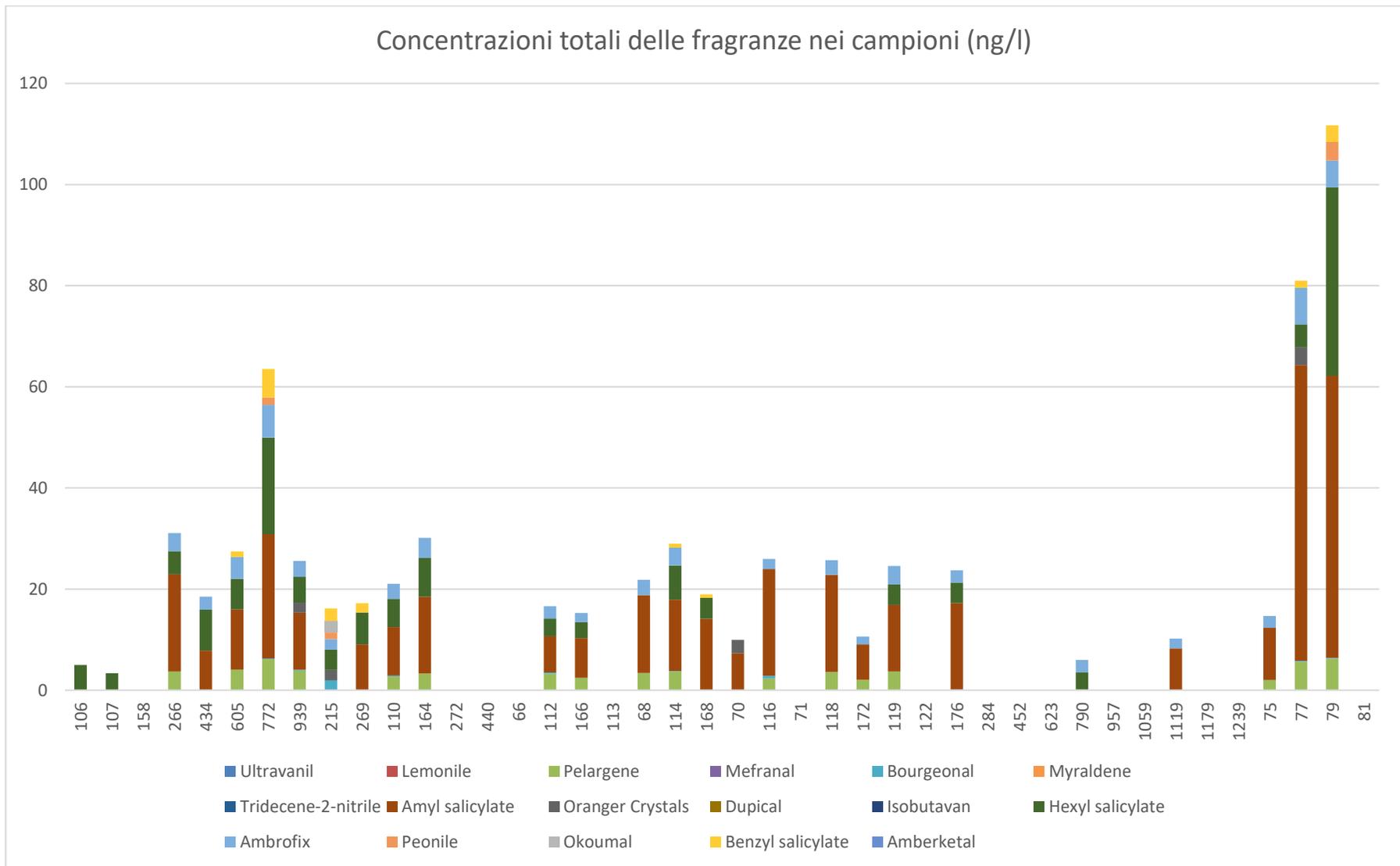


Figura 15: concentrazioni totali delle fragranze nei campioni

Si consideri ora l'area di campionamento come divisa in 3 transetti principali, di cui il primo si estende da Mazara del Vallo fino all'Isola di Pantelleria, il secondo da Mazara del Vallo fino a all'estremità est del Golfo di Gela, e il terzo dalla zona di Palma di Montechiaro all'isola di Linosa (Figura 17):

- 1) Si può notare, nella prima zona, la presenza pressoché costante degli analiti; tuttavia, è altrettanto evidente una zona di maggiore concentrazione in mare aperto, e invece una diminuzione della concentrazione a ridosso della costa. La diminuzione della concentrazione delle fragranze sembra essere estesa a tutta la costa e la spiegazione potrebbe essere data dalla presenza, ben documentata in letteratura, di upwelling costiero estivo (Bonanno et al., 2014) e quindi dall'apporto costante di acqua più fredda e meno densa da strati inferiori. Il grafico relativo alla temperatura sembra rafforzare quest'ipotesi: si nota infatti una diminuzione della temperatura rilevata in prossimità della costa. L'acqua in risalita permetterebbe così la diluizione del carico inquinante a ridosso della costa. Le maggiori concentrazioni in mare aperto, invece, potrebbero essere legate alla presenza di vortici (*gyres*), anch'essi abbondantemente documentati, la cui presenza potrebbe costituire una sorta di "trappola" per varie specie chimiche, impedendone la dispersione e aumentandone la concentrazione in loco. Non è da escludere comunque un apporto del carico inquinante dato dalla vicina isola di Pantelleria.
- 2) Nel secondo transetto è ancora più evidente l'effetto dell'upwelling costiero; le concentrazioni degli analiti nei campioni immediatamente vicini alla costa sono visibilmente più basse o pari a zero. A maggiore distanza dalla costa, i relativi campioni presentano infatti concentrazioni abbastanza elevate e omogenee, fino alla zona antistante il Golfo di Gela, dove avviene notevole aumento della concentrazione degli analiti (campioni 77 e 79). Tale apparente contraddizione potrebbe essere spiegata dal fatto che i campioni prelevati in quella zona si trovano al confine dell'area soggetta all'influsso dell'upwelling: come mostrano i grafici relativi alla temperatura infatti non vi è una diminuzione, bensì un aumento della temperatura in corrispondenza del Golfo. Ciò è in accordo con quanto descritto da Piccioni et al. (1988), che affermano che la zona del Golfo funge da barriera naturale per tale fenomeno. È plausibile quindi che l'interruzione dell'upwelling costiero renda visibile, attraverso i grafici di salinità e temperatura, il contributo dell'inquinamento costiero.

3) Il terzo transetto è forse quello la cui interpretazione risulta più difficoltosa: tale transetto comprende una massa d'acqua superficiale molto estesa (meno salata, quindi meno densa). Solo in corrispondenza di due campioni (790, 1119) sono state rilevate basse concentrazioni di fragranze; l'aumento di concentrazione relativa al campione 1119 potrebbe essere comunque spiegata dalla presenza della vicinissima isola di Linosa.

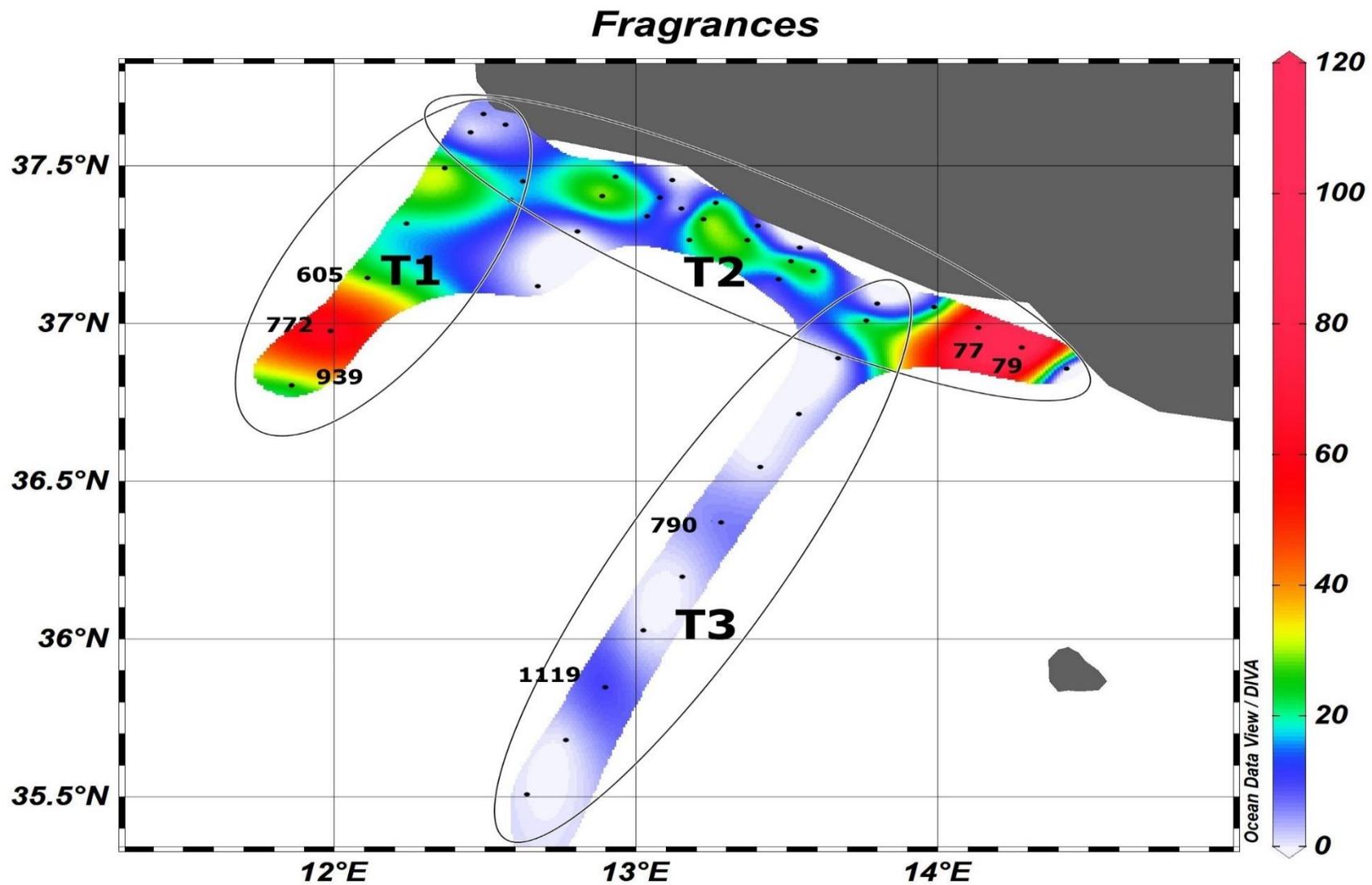


Figura 17: Distribuzione delle fragranze studiate nell'area di interesse

Analizzando i grafici relativi alla salinità e alla temperatura dell'area in esame (**Figura 18**), si può notare una certa concordanza tra gli andamenti di tali parametri: temperature più basse sembrano cioè essere associate a densità maggiori, e quindi ad acqua profonda, facente parte di strati inferiori, in risalita verso la superficie. I fenomeni di upwelling lungo la costa sono infatti accompagnati da una diminuzione della temperatura. Nelle immediate vicinanze del primo transetto è possibile poi notare due zone di acqua più calda e meno densa (**Figura 18**), legate anche probabilmente alla maggiore concentrazione di IPA e fragranze nei campioni vicini (939, 72, 605). È lecito ipotizzare che tali fenomeni siano associabili a strutture semipermanenti vorticosi (*gyres*), in accordo anche con la letteratura vigente, secondo la quale tali fenomeni presentano una certa variabilità nella forma e nelle dimensioni (Bonanno et al., 2014; Lermusiaux & Robinson, 2001).

Le alte concentrazioni rilevate presso il Golfo di Gela, infine, sono associate a temperature notevolmente alte; nella stessa area però, la salinità rimane piuttosto elevata, per cui la massa d'acqua sembra essere differente da quelle caratterizzate da upwelling. Ciò rende probabile che le concentrazioni rilevate derivino da inquinamento diretto di origine costiera.

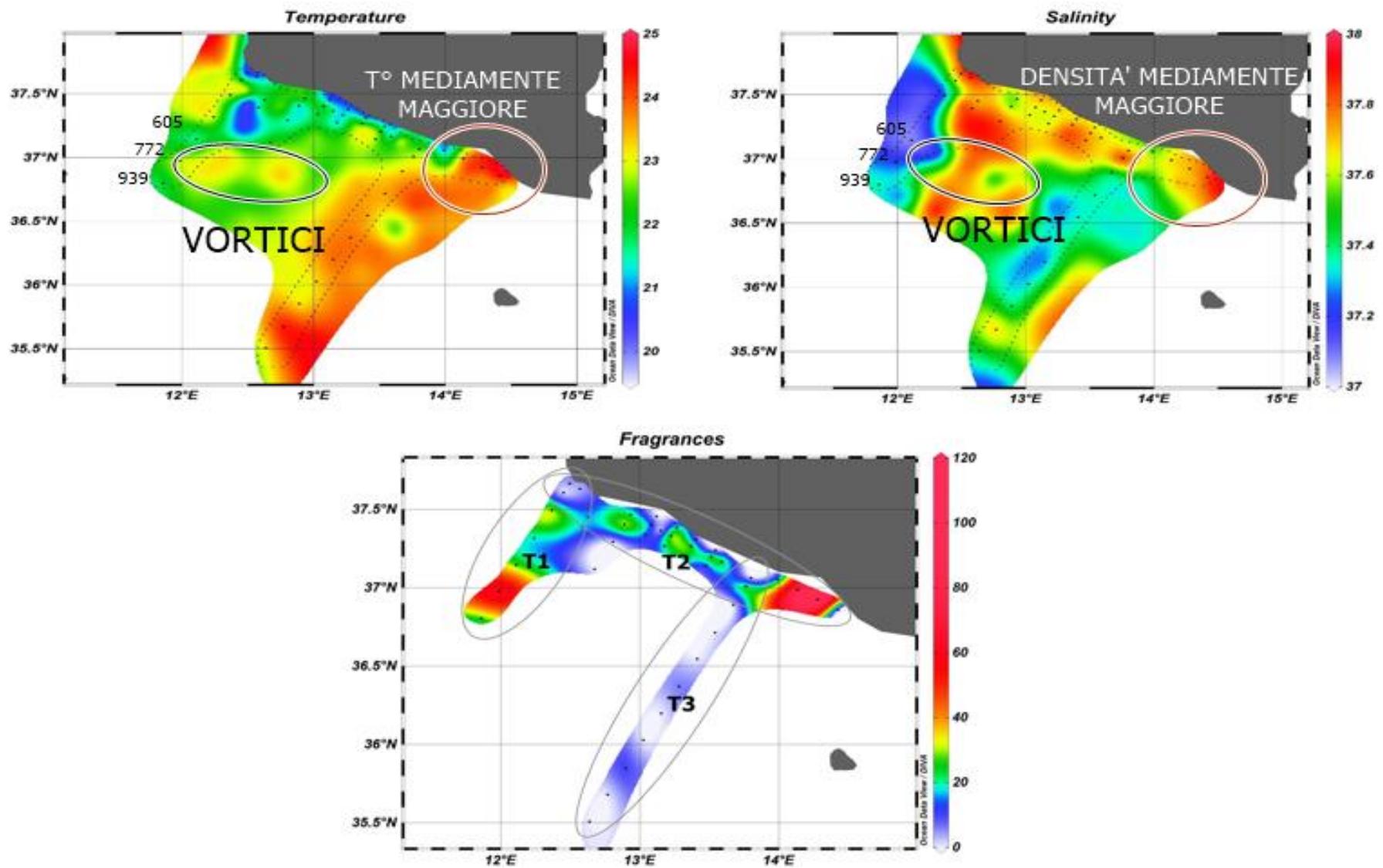


Figura 18: Confronto tra dati di temperatura, salinità e concentrazione degli analiti

Per una efficace contestualizzazione dei risultati si è deciso di istituire un confronto con la letteratura esistente su tre livelli, considerando cioè le pubblicazioni dove sono stati analizzati gli stessi analiti, quelle dove sono state considerate le stesse specie di salicilati (che si distinguono come specificato nell'introduzione per la quantità prodotta e per il fatto che il rischio tossicologico è stato appurato), e infine quelle dove sono stati trattati altri tipi di fragranze e di prodotti per la cura personale (essenzialmente filtri UV) nell'area del Mar Mediterraneo. Nella **Tabella 14** sono riassunte le informazioni delle pubblicazioni scientifiche ritenute rilevanti ai fini della discussione. Le concentrazioni sono riportate in ng/l per la fase acquosa (disciolta e particolata) e in ng/g per la fase solida (ng/g DW indica che la concentrazione è relativa al peso secco del campione).

- Esistono attualmente solo due pubblicazioni in cui sono state analizzate le stesse specie di fragranze di questo lavoro:
 - Dal confronto con Vecchiato et al. (2017) emergono diverse similitudini qualitative: molte delle sostanze non individuate coincidono (Ultravanil, Myraldene, Tridecene-2-nitrile, Amberketal e Dupical), così come quelle identificate, fatta eccezione per il Lemonile, rilevato in Antartide e non nello Stretto di Sicilia. In particolare Okoumal è stato rilevato occasionalmente in entrambi gli studi e con livelli di concentrazioni simili. Il trend dei salicilati è assolutamente simile (Amil ed Esil salicilato sono stati trovati in concentrazioni maggiori del Benzil salicilato, che è presente comunque in concentrazioni elevate rispetto alle altre fragranze).
I range di concentrazione totale sono paragonabili (n.d.-156 ng/l rispetto al range di n.d.-112 ng/l in questo lavoro). In entrambi i lavori infine la matrice studiata è l'acqua marina.
 - Il particolare contesto ambientale al centro della ricerca pubblicata da Vecchiato et al. (2016) fa emergere delle differenze, che, soprattutto a livello quantitativo, sono notevoli, ma non inaspettate. Globalmente in tale studio sono stati rilevati

tutti gli analiti; in 2 campagne di campionamento su 3, tuttavia, alcuni di essi sono risultati essere assenti, come anche in questo lavoro: Dupical, Trideceno-2-nitrile, Ultravanil e Mefranal. Viceversa le sostanze trovate in grande quantità in Laguna di Venezia e assenti in questo lavoro sono Lemonile, Myraldene, Isobutavan, Amberketal.

Il Pelargene nello studio condotto nella Laguna di Venezia risulta presente in soli due campioni anche se in quantità notevole (53.7 ng/l e 353 ng/l), mentre è stato individuato con molta più frequenza in questo lavoro (range di n.d.-6.25 ng/l). Al contrario il Benzil Salicilato, tra i composti più frequenti e abbondanti in Vecchiato et al. (è assente in soli 4 campioni e presenta un range totale di n.d.-2400 ng/l) risulta invece assente da quasi tutti i 42 campioni di acqua analizzati in questa tesi (range di n.d.-5.64 ng/l relativo a 8 campioni).

Il range di concentrazione delle fragranze totali è notevolmente diverso (30 ng/l-10 µg/l) ma ciò è spiegabile attraverso una serie di fattori: molti campioni sono stati infatti prelevati in acqua di canali del tessuto urbano di Venezia e di Burano, inoltre le concentrazioni più elevate (ppm) sono legate alla bassa marea e quindi all'effetto di concentrazione in gioco.

- I salicilati sono stati riscontrati in concentrazioni inferiori a quelle minime per avere effetti ecotossicologici su fasi larvali di *Daphnia magna* ed altre specie (0.7-10 mg/l) (Belsito et al., 2007). Tuttavia rimangono tra le specie più abbondanti individuate e non sono da escludere, data la frequenza di immissione e le capacità estrogeniche delineate precedentemente, effetti di tossicità cronica.
 - Amil Salicilato è il più abbondante tra i salicilati (ldl-58.5 ng/l), seguito da Esil Salicilato (ldl-37.2 ng/l) e Benzil Salicilato (ldl-5.64 ng/l). La letteratura riguardante Amil Salicilato è estremamente scarsa: la presenza di tale sostanza in ambiente è riportata solo da Vecchiato et al. (2016) (10-6750 ng/l) e Vecchiato et al. (2017) (4.2-29 ng/l).

- Simonich et al. hanno rilevato e quantificato Benzil salicilato ed Esil salicilato durante i vari step di impianti di trattamento europei e statunitensi, incluse le concentrazioni in ingresso e in uscita (Simonich et al., 2000); le concentrazioni all'effluente delle due specie di Salicilati si attestano a 117 ± 23 e 15 ± 4 ng/l dopo il trattamento a fanghi attivi. In uno studio simile (Simonich et al., 2002), gli autori hanno evidenziato concentrazioni simili di Benzil Salicilato ed Esil Salicilato relative a 17 impianti di trattamento europei e statunitensi; le quantità rilevate relative agli effluenti e ai soli step di decantazione primaria gravitazionale e fanghi attivi sono pari a 91 ± 50 ng/l e 9 ± 4 ng/l per gli impianti statunitensi e a 40 ng/l e 20 ng/l per quelli europei.

Concentrazioni assai simili di Benzil salicilato (2.2-4.5 ng/l) ed Esil salicilato (2.1-28 ng/l) sono state rilevate da Vecchiato et al. (2017), mentre sono risultate decisamente maggiori in Vecchiato et al. (2016) (<11-2400 ng/l e 5.2-3390 ng/l) (secondo gli autori, tali concentrazioni sono da attribuirsi alle condizioni eccezionali della zona studiata, con particolare riferimento alla mancanza di un efficiente sistema fognario del tessuto urbano veneziano).

Livelli simili di Benzil Salicilato sono stati riscontrati in Spagna: (Negreira et al., 2010) hanno rilevato, in campioni di diversi tipi di matrici acquose (fiumi, piscine, acqua in entrata e in uscita di impianti di depurazione) concentrazioni pari a nd-79 ng/l. Un range simile (10-59 ng/l) è stato riportato da Vila et al. (Vila et al., 2016), relativamente a campioni di acqua di diversa origine (rubinetto, Milli-Q, piscine, acquaparchi e fiumi).

Concentrazioni maggiori sono state rilevate in Giappone, nella zona della Prefettura di Saitama; in particolare il Benzil Salicilato è stato rilevato in 2/2 fiumi e 2/4 effluenti di impianti di trattamento acque, mentre non è stato rinvenuto in fiumi moderatamente o pesantemente inquinati, risultando nel complesso in un range di n.d.- 197 ng/l (Kameda et al., 2011).

Le concentrazioni di Benzil ed Esil Salicilato dunque risultano mediamente minori di quelle riportate da altri autori; va comunque considerato che la letteratura vigente si incentra essenzialmente su corpi d'acqua dolce superficiale.

- Secondo i dati riportati nella **Tabella 14** riguardanti le molecole diverse dagli analiti studiati è possibile notare che:
 - Per le acque superficiali, i range di concentrazione delle diverse sostanze sembrano essere paragonabili a quelli di questo lavoro, con l'eccezione di HHCB (Villa et al., 2007; Martínez Bueno et al., 2012), BP e derivati (Gracia-Lor et al., 2012; Celano et al., 2014), AHTN (Martínez Bueno et al., 2012), triclosan; tali molecole comunque presentano una notevole variabilità in concentrazione.
 - Nelle acque sotterranee (Cabeza et al., 2012) la concentrazione massima rilevata è di 42.9 ng/l (HHCB).
 - Nel biota (Cunha et al., 2015; Trabalòn et al., 2015) si hanno concentrazioni molto simili con l'eccezione di HHCB, che presenta valori maggiori (17.1-367.3 ng/l). Tali valori sono legati comunque a campioni di pesce "grasso" e quindi sono legati a un maggiore fattore di bioaccumulo (Trabalòn et al., 2015).
 - Nel sedimento (Combi et al., 2016; Pintado-Herrera et al., 2016) la massima concentrazione di una singola sostanza arriva a 50 ng/g. I valori più alti, ancora una volta, sono riconducibili a HHCB.

I discostamenti maggiori rispetto ai risultati precedentemente esposti riguardano BP e derivati e HHCB. Quest'ultimo in particolare mostra una grande variabilità del range di concentrazione. Tale variabilità seppure in misura minore è evidente anche per le altre sostanze oggetto di studio e potrebbe essere riconducibile al fatto che gli studi sono relativi a matrici diverse tra loro (acque superficiali, acque sotterranee, biota...). Molte concentrazioni sono relative ad

effluenti di impianti di trattamento, i quali servono numeri anche molto diversi di Abitanti Equivalenti e non hanno medesime caratteristiche (diverse tipologie di processi applicati in impianto). Inoltre non è ancora possibile stimare adeguatamente gli effetti dei processi di degradazione, biotica e abiotica, di queste sostanze.

Si può inoltre notare osservando la **Tabella 14** che le sostanze analizzate coprono una vasta area del Mediterraneo e sono presenti in diverse matrici: ciò indicherebbe una certa ubiquitarietà e confermerebbe così la tendenza descritta in letteratura da altri autori.

Tabella 14: Presenza di fragranze sintetiche in forma disciolta e particolata nelle acque del Mar Mediterraneo e in acque superficiali della zona mediterranea

Autore	Tipologia di campione	Luogo di campionamento	Periodo di campionamento	Molecole analizzate	Concentrazione	
					Fase acquosa (ng/l) (D+P)	Fase solida (ng/g – ng/g DW)
Questo Lavoro	Acqua superficiale	Acqua marina costiera e di mare aperto del canale di Sicilia	Luglio 2016	Amberketal, Ambrofix, Amyl Salicylate, Benzyl Salicylate, Bourgeonal, Dupical, Hexyl Salicylate, Isobutavan, Lemonile, Mefranal, Myraldene, Okoumal, Oranger Crystals, Pelargene, Peonile, Tridecene-2-Nitrile, Ultravanil	n.d-112	
(Vecchiato et al., 2016)	Acqua superficiale	Laguna di Venezia	Maggio - Giugno 2015	Le stesse di questo lavoro	30- 10 000	
(Vecchiato et al., 2017)	Acqua superficiale	Baia di Terranova	Novembre - Dicembre 2015	Le stesse di questo lavoro	n.d-156	
(Cabeza et al., 2012)	Acquifero sotterraneo	Delta del fiume Llobregat (Spagna)	Gennaio 2008 - Maggio 2010	Range Totale	7.2-43	
				BP-3	7.2	
				OC	8.4	
				AHTN	7.5	
				HHCB	43	
				EHMC	35	
(Negreira et al., 2010)	Acqua di fiume, di piscina e di scarico da	Spagna	---	Range Totale	7-63	
				EHS	60	

	impianti di trattamento			BzS	55	
				BP-3	42	
				4-MBC	7	
				OC	63	
(Martínez Bueno et al., 2012)	Acque di impianti di trattamento	Almeria e Barcellona	Gennaio 2007- Ottobre 2008	Range Totale	2-25947	
				HHCB	10-25947, 233-9669	
				ABDI	2-26, 5-10	
				AHTN	4-2151, 27-1107	
				MK	99-181, 67-157	
				MX	59-71	
				BP-3	42-239, 21-88	
				EHMC	6-126 e 12-20	
				OC	10-56, 7-17	
(Combi et al., 2016)	Sedimento superficiale	Mare Adriatico (dalla foce del Po al mare aperto di Otranto)	Ottobre 2014	Range Totale		0.02-16
				HHCB		1.9-4
				AHTN		3-6.2
				OC		6.8-16
				EHMC		1-4.5
				BP-3		0.02-0.06

(Cunha et al., 2015)	Acqua superficiale (zona estuarina di tre fiumi)	Estuario del fiume Po, delta del fiume Ebro ed estuario del fiume Tagus (Italia, Spagna, Portogallo)	Settembre-Dicembre 2013	Range Totale		3.6-64
				HHCB		8.7-35
				AHTN		3.6-13
				HHCB-Lattone		64
				DPMI		6.1-7.7
(Kosma et al., 2014)	TWW effluente	Impianti di trattamento di 5 città greche	2010-2011	Triclosan	n.d.-452 ²²	
(Gracia-Lor et al., 2012)	SW ed EWW	Area mediterranea spagnola di Valencia		Range Totale:	n.d.-2032	
				BP, BP-1, BP-2, BP-3, BP-4	SW: n.d.-952 EWW: 8-2032	
				MPB, EPB, PPB, BPB	SW: n.d.-208 EWW: <LOQ-66	
(Trabalón et al., 2015)	Biota (ittiofauna)	Tarragona (Catalogna, Spagna)		Range Totale		<mql-367
				DPMI		11
				ATII		6-7.9
				AHTN		6.6-15, <mql-31
				HHCB		16-147, 17-367
				HHCB-Lattone		n.d.-34, n.d.-91

²² Il valore massimo riportato si riferisce alla media dei valori massimi rilevati nei 5 campionamenti

(Villa et al., 2012)	Acqua superficiale	Fiume Molgora (Italia, Lombardia)	2010-2011	Totale	<0.02-1141	<3.5-17793
				HHCB	<0.05-1141	<3.5-17993
				AHTN	<0.25-364	<3.5-4321
				ABDI	<0.02 -23	<3.5-249
(Celano et al., 2014)	IWW + EWW + RW ²³	Avellino (Italia, Campania)	Gennaio 2014	BP-1	EWW:18 RW: 19	
				BP-3	EWW: 18 RW: 9.9	
				BP-4	EWW: 309 RW: 133	
				4-HB	EWW: <MDL RW: 2.6	
(Pintado-Herrera et al., 2016)	Sedimenti superficiali	Costa Andalus (sud della Spagna)	2012	Range Totale		0.75-50
				HHCB		50
				AHTN		11
				ABDI		2.7
				BP-3		0.75
				OC		9.2
				EHMC		16

²³ Considerati, ai fini di questo lavoro, solo i campioni relativi a EWW (effluente da impianto di trattamento) e RW (river water)

3.2- Idrocarburi policiclici aromatici: concentrazione e distribuzione

I risultati delle analisi sui campioni per gli idrocarburi policiclici aromatici sono mostrati nella **Tabella 15-15b**. Il range di concentrazione di IPA tra tutti i campioni varia tra 1,7 e 43 ng/l. I campioni più abbondanti (>10 ng/l) risultano essere il 434, 605, 772, 215, 269, 110, 164, 440, 112, 114, 790, 1119, 81. In particolare si distinguono (>20 ng/l) il 434, 772, 269, 164 e 114 (**Figura 19**).

Nessun campione è risultato esente dalla presenza di IPA.

I composti più abbondanti, considerando la totalità dei campioni, sono Fenantrene (115 ng/l), Fluorantene (54 ng/l), Benzo(*a*)pirene (53 ng/l), Pirene (30 ng/l), Retene (22 ng/l), Acenaftene (21 ng/l), Fluorene (20 ng/l). Seguono in ordine, in un range di 17-2 ng/l: Antracene, Crisene, Benzo(*b*)fluorantene, Benzo(*k*)fluorantene, Acenaftilene e Benzo(*a*)antracene.

Naftalene, Benzo(*ghi*)perilene, Indeno(*1,2,3-cd*)pirene e Dibenzo(*ah*)antracene sono risultati al di sotto del limite di quantificazione in tutti i campioni (**Figura 20**).

Tabella 15: risultati delle analisi delle concentrazioni dei 16 IPA prioritari e del retene nei campioni (ng/l)

	106	107	158	266	434	605	772	939	215	269	110	164	272	440	66	112	166	113	68	114	168	
Naftalene	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
Acenaftilene	0,0	0,1	0,0	nd	0,4	0,1	0,8	0,1	0,4	0,3	0,4	0,6	nd	0,2	0,2	0,4	nd	nd	0,0	0,7	nd	
Acenaftene	nd	0,1	nd	nd	3,0	nd	1,0	1,8	0,3	4,1	1,1	0,5	nd	1,1	0,1	1,2	nd	nd	0,0	0,4	nd	
Fluorene	0,5	0,3	0,2	0,3	1,2	0,6	1,8	0,4	0,5	1,6	1,0	1,5	0,2	1,0	0,6	0,3	0,2	0,2	0,3	1,2	0,4	
Fenantrene	1,3	1,0	0,5	1,6	6,2	4,2	12	1,4	5,4	8,6	4,6	9,2	0,6	4,3	2,5	3,1	0,8	0,6	1,4	8,2	2,2	
Antracene	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0,8	7,4	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0,3	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	1,1	ldl	0,5	
Fluorantene	0,3	ldl	0,3	0,4	4,7	3,5	7,2	0,4	2,1	2,3	3,9	3,7	ldl	0,7	1,1	2,0	ldl	ldl	0,5	3,5	0,8	
Pirene	0,2	ldl	ldl	0,6	2,8	0,6	3,8	0,8	0,7	1,8	2,2	1,4	0,2	0,8	0,9	1,0	0,3	ldl	0,3	2,7	0,7	
Benzo(a)antracene	ldl	ldl	0,3	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	nd	nd	0,1	nd	ldl	nd	0,1	nd	0,0	0,1	0,0	nd	0,1	
Crisene	0,1	0,1	0,5	0,1	3,0	0,7	1,8	0,2	0,9	nd	0,6	2,2	0,0	nd	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	2,4	0,1	
Retene	ldl	ldl	ldl	ldl	1,5	0,4	3,7	0,2	1,4	1,0	1,8	3,5	ldl	0,9	ldl	0,8	ldl	ldl	0,3	2,1	ldl	
Benzo(b)fluorantene	nd	0,5	1,9	0,5	1,1	2,4	1,0	0,7	nd	ldl	0,4	0,4	ldl	ldl	1,4	ldl	nd	nd	ldl	0,7	0,3	
Benzo(k)fluorantene	nd	nd	1,5	nd	1,2	0,3	1,2	nd	nd	0,8	0,7	0,7	nd	0,3	nd	0,4	nd	nd	0,1	0,6	0,1	
Benzo(a)pirene	1,0	0,8	3,0	1,0	1,9	2,0	1,7	0,9	1,9	2,1	2,2	1,4	0,9	1,4	1,0	1,4	0,9	1,1	0,9	1,3	0,8	
Benzo(ghi)perilene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(ah)antracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TOTALE	3,4	2,8	8,3	4,6	27	16	43	7,0	14	23	19	25	2,2	11	8,1	11	2,4	2,1	5,2	24	6	

Tabella 15b: risultati delle analisi delle concentrazioni dei 16 IPA prioritari e del retene nei campioni (ng/l)

	70	116	71	118	172	119	122	176	284	452	623	790	957	1059	1119	1179	1239	75	77	79	81	
Naftalene	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl													
Acenaftilene	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	ldl	nd	0,2	nd	nd	0,2	0,1	0,2	ldl	0,1	0,1	nd	nd
Acenaftene	0,6	nd	0,1	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	3,9	nd	0,1	0,3	0,6	0,2	0,1	nd	0,3	nd	nd
Fluorene	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,5	0,2	ldl	0,5	0,2	0,3	0,1	0,3	1,2	0,2	0,2
Fenantrene	1,8	1,0	1,3	1,1	0,9	1,0	0,8	0,6	1,6	ldl	1,1	4,6	0,7	0,6	3,0	0,6	3,5	0,3	1,7	3,3	5,6	5,6
Antracene	0,8	ldl	0,4	0,6	ldl	ldl	0,4	0,5	0,4	ldl	0,3	0,3	0,3	0,9	ldl	ldl	ldl	0,3	ldl	0,6	1,0	1,0
Fluorantene	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	ldl	ldl	0,4	ldl	0,3	1,7	ldl	ldl	1,6	ldl	0,6	ldl	0,6	0,5	1,3	1,3
Pirene	0,5	0,8	0,3	0,3	0,7	0,4	ldl	0,2	0,3	ldl	0,3	1,6	ldl	ldl	1,0	0,2	0,4	ldl	0,3	0,2	1,0	1,0
Benzo(a)antracene	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	ldl	0,2	ldl	0,0	nd	0,0	0,0	nd	ldl	nd	ldl	0,1	ldl	0,5	0,5
Crisene	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	nd	0,1	0,0	0,5	0,1	nd	0,1	0,2	0,1	0,9	0,9
Retene	ldl	ldl	0,3	0,3	ldl	0,2	ldl	ldl	0,3	ldl	ldl	0,8	ldl	ldl	1,2	ldl	0,7	ldl	0,3	ldl	0,2	0,2
Benzo(b)fluorantene	0,4	0,3	ldl	ldl	ldl	ldl	0,4	ldl	1,2	0,4	0,5	ldl	ldl	0,5	ldl	ldl	ldl	ldl	0,3	ldl	ldl	ldl
Benzo(k)fluorantene	0,1	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,5	nd	nd	0,7	nd	nd	0,3	nd	0,2	0,1	0,1	nd	0,1	0,1
Benzo(a)pirene	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	1,6	0,9	0,9	2,8	0,9	1,1	1,6	0,8	1,5	0,8	0,9	0,9	1,1	1,1
Benzo(ghi)perilene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
Dibenzo(ah)antracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd													
TOTALE	6,1	3,6	4,3	3,9	3,3	3,2	2,7	2,5	7,2	1,6	3,7	17	2,1	3,3	10	2,5	7,4	1,7	5	7,3	12	12

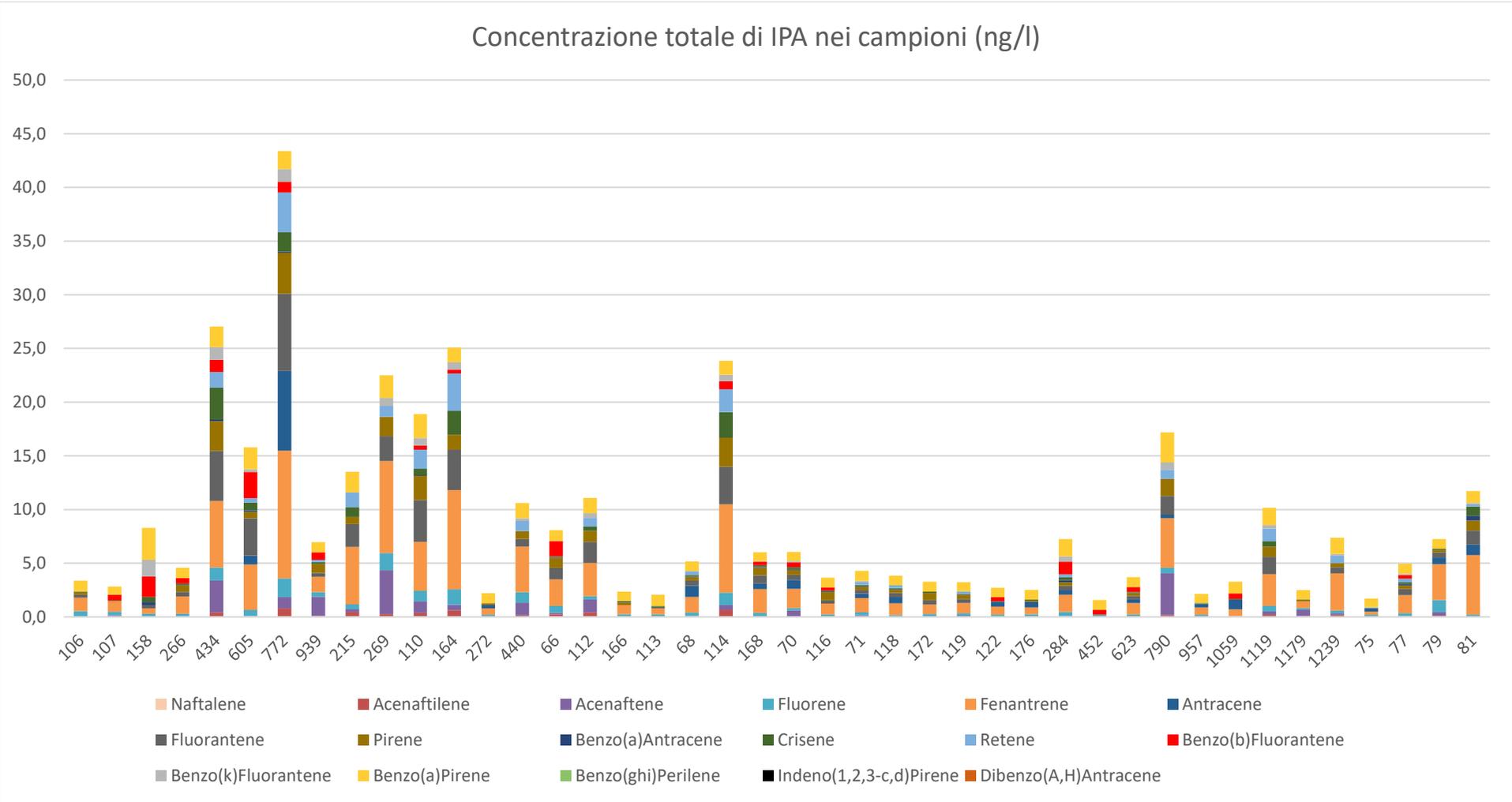


Figura 19: Concentrazioni totali degli IPA analizzati nei campioni

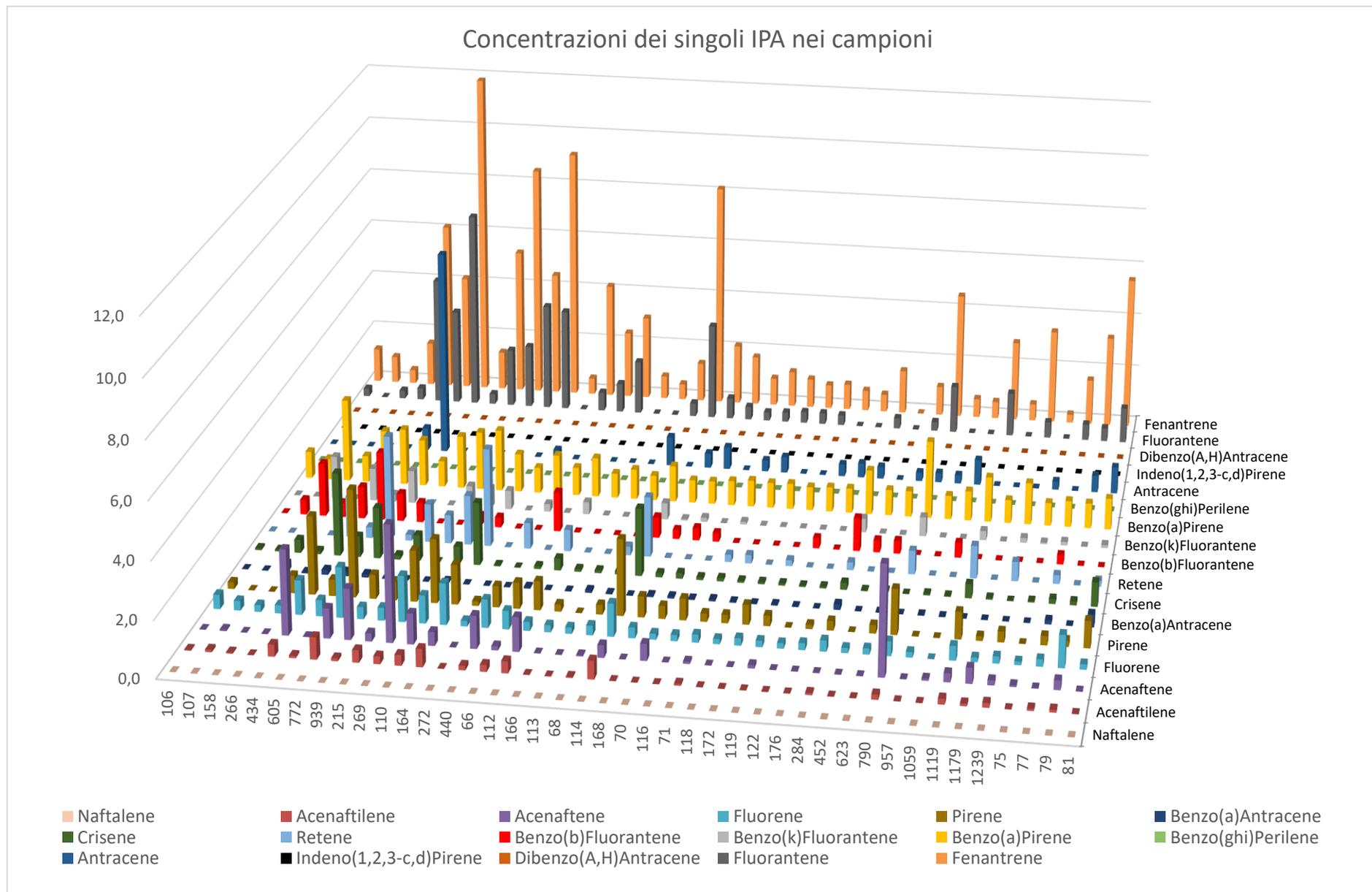


Figura 20: Concentrazione dei singoli IPA nei campioni

L'andamento delle concentrazioni degli IPA (**Figura 21**) sembra seguire quello delle fragranze, in accordo anche con le variazioni di salinità e temperatura (**Figura 22**). Anche l'andamento delle concentrazioni relative al terzo transetto sembra essere paragonabile a quello delle fragranze, in quanto, sebbene in tale transetto siano stati rilevati IPA in ciascun campione, è evidente un aumento della concentrazione in corrispondenza dei campioni 790 e 1119, analogamente a quanto avviene per le fragranze sintetiche. Si può notare però un cambiamento di tale andamento nei campioni prelevati presso il Golfo di Gela, in cui le concentrazioni totali di IPA risultano minori di 20 ng/l.

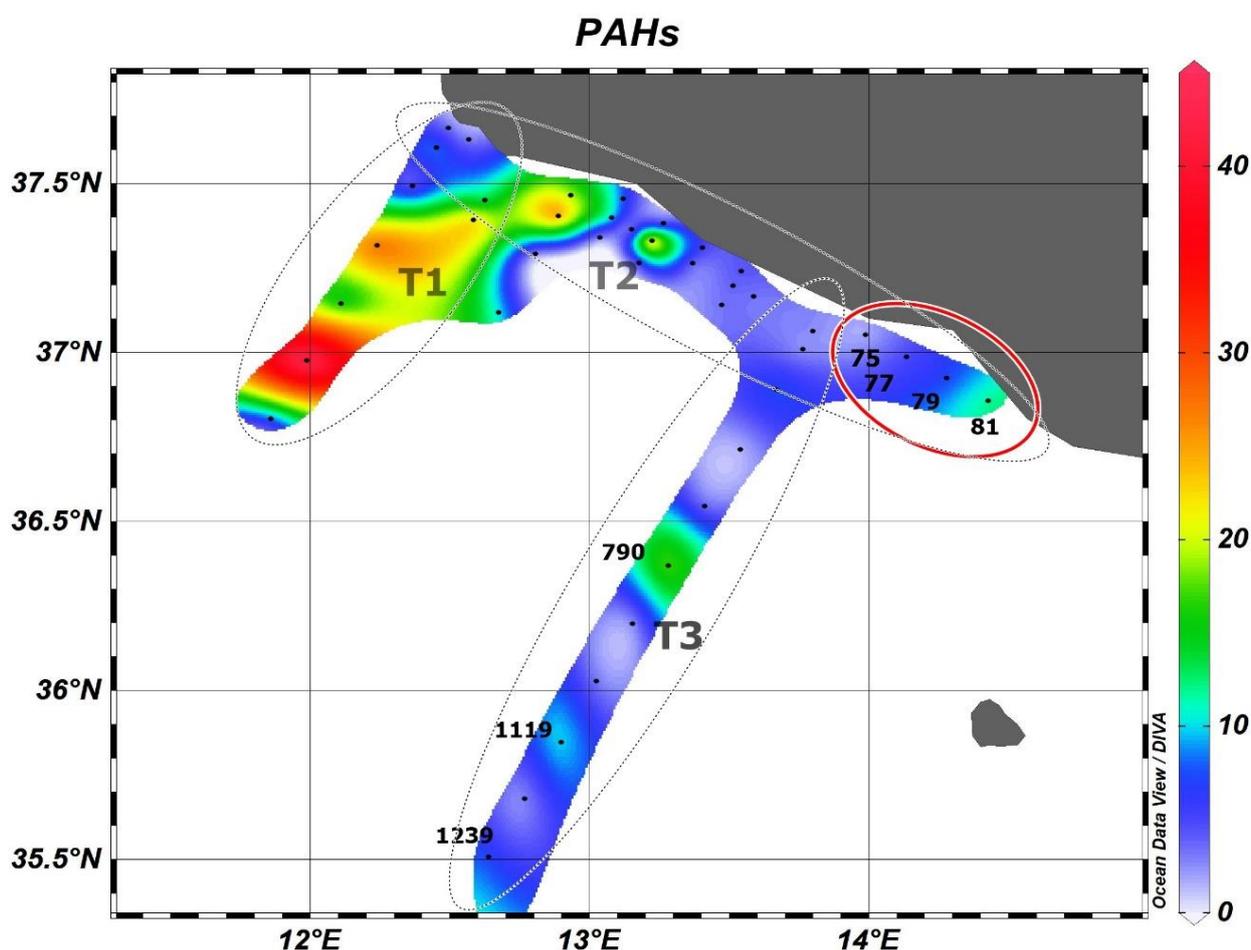


Figura 21: Distribuzione degli idrocarburi policiclici aromatici studiati nell'area di interesse

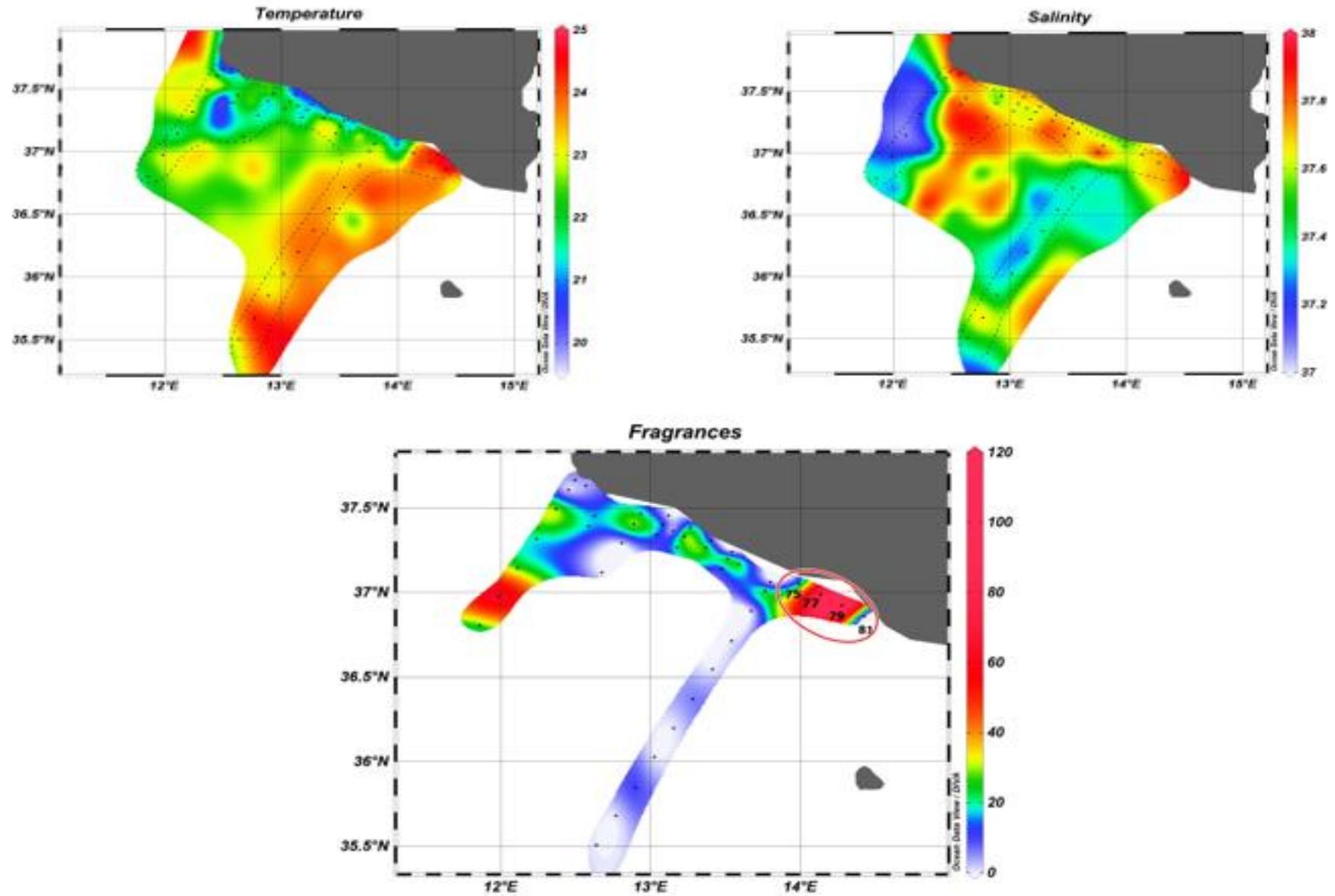


Figura 22: dati di temperatura, salinità e distribuzione delle fragranze, con particolare riferimento ai campioni prelevati presso il Golfo di Gela

Vista l'apparente discrepanza nell'andamento degli IPA rispetto alle fragranze nei campioni prelevati presso il Golfo di Gela, si è ipotizzato che gli idrocarburi identificati nei campioni del Golfo di Gela potessero provenire da fonti diverse. Nel cercare di confermare questa ipotesi, si sono voluti applicare dei rapporti diagnostici (*diagnostic ratio*) relativi agli idrocarburi policiclici aromatici. Tali rapporti vengono usati come strumento per identificare e valutare fonti di emissione di inquinanti, e sono applicati a diverse categorie di molecole. Per quanto riguarda gli IPA, la letteratura esistente indica diversi rapporti diagnostici utilizzabili, sebbene spesso vi sia similarità e/o sovrapposizione tra profili di diverse "categorie di fonti" (Gregoris et al., 2014)²⁴. Con particolare riferimento a Gregoris et al. (2014), i rapporti diagnostici applicati (**Figura 23**) vogliono aiutare a distinguere l'origine petrogenica o da combustione degli IPA nei campioni. In particolare, i congeneri di massa molecolare compresa tra 178-202 sono usati comunemente per distinguere tra fonti da combustione e petrogeniche.

Per la massa 178, il rapporto $[ANT/(ANT+PHE)] > 0.10$ è solitamente usato come indicatore di origine petrogenica, mentre un rapporto < 0.10 indica una dominanza di fonti da combustione. Per la massa 202 viene utilizzato il rapporto $[FLA/(FLA+PYR)]$, dove il valore 0.5 indica la transizione da origine petrogenica verso quella da combustione, sebbene sia meno affidabile rispetto al rapporto $[ANT/(ANT+PHE)]$ ³¹.

²⁴ Riferimenti all'interno

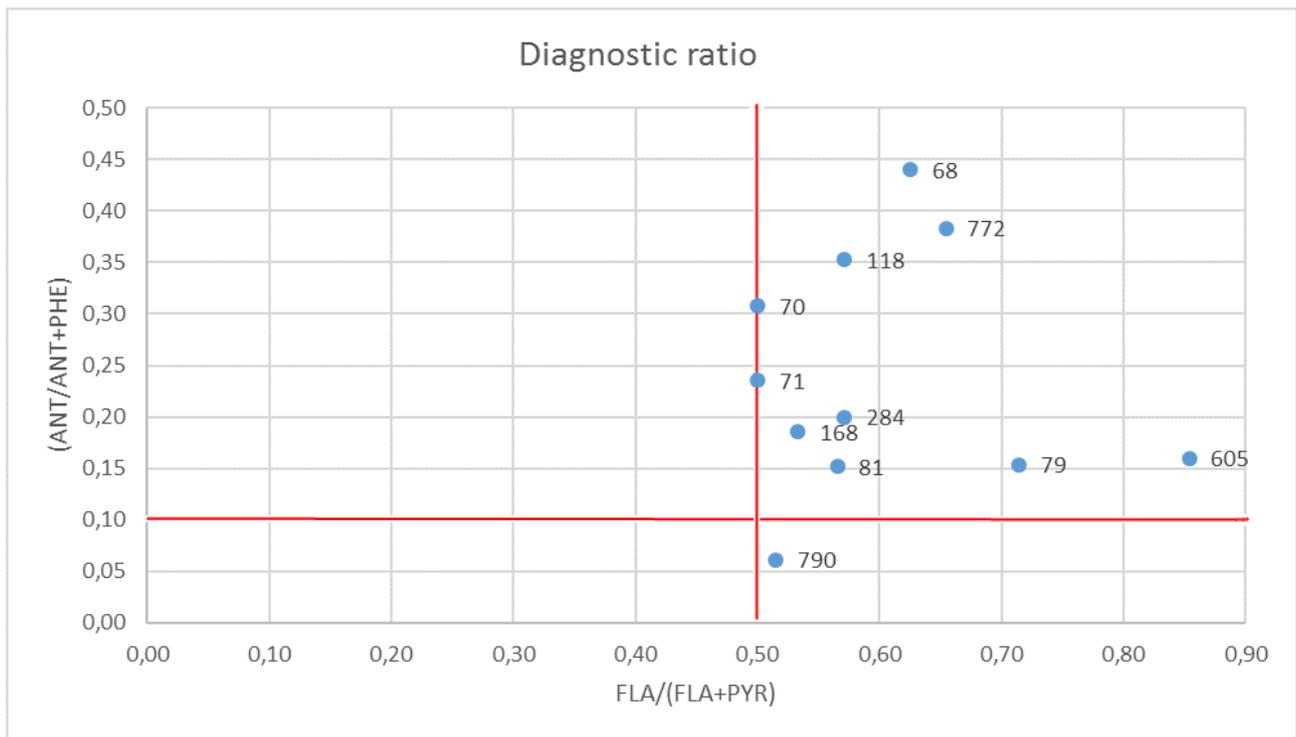


Figura 23: plottaggio dei rapporti diagnostici $ANT/(ANT+PHE)$ contro $FLA/(FLA+PYR)$

I risultati ottenuti per i campioni per cui entrambi i rapporti diagnostici sono diversi da 0, indicano abbastanza marcatamente che gli IPA analizzati sono stati originati da processi di combustione.

I campioni 68, 71 e 772, appartenenti ai transetti 1 e 3, mostrano risultati simili: è quindi ragionevole concludere che la differenza nelle concentrazioni degli IPA nelle due aree non sia da attribuirsi a una differente origine.

Si vuole comunque sottolineare il fatto che i campionamenti relativi alle due sub-aree sono avvenuti a molti giorni di distanza: i campioni dal 106 al 939, che costituiscono il primo transetto ad ovest, sono stati prelevati il 1 Luglio 2016, mentre i campioni dal 75 all'81 sono stati prelevati il 6-7 Luglio.

I range di concentrazione di varie specie di IPA nella zona del Mediterraneo risultano essere molto eterogenei (**Tabella 16**). Ciò è imputabile sia alla diversa natura delle zone di campionamento (da mare aperto a estuari di fiumi a zone portuali) che alla diversa quantità e qualità di IPA considerati nello studio.

In effetti come riportato da alcuni autori (Bihari et al., 2007) le concentrazioni degli IPA nell'acqua di mare variano molto, dipendentemente da fattori quali la prossimità del corpo d'acqua alla fonte, il tipo di fonte, e la stagione.

Per poter istituire un confronto il più possibile oggettivo con la letteratura vigente si è cercato di separare dove possibile il contributo degli IPA parentali dai loro derivati alchilati, escludendo questi ultimi.

- Dall'osservazione della **Tabella 16** dunque, si evince che in molti studi le concentrazioni di IPA rilevate nell'area del Mediterraneo sono simili a quelle trovate in questo lavoro; complessivamente si ha un range di concentrazione di n.d.-459 ng/l (Boulobassi & Saliot, 19991; Guigue et al., 2014; Guitart et al., 2010; Guitart et al., 2004; Karacick et al., 2013; Fourati et al., 2017; Bihari et al., 2007; Pane et al., 2005).

In altri lavori si hanno concentrazioni simili, ma valori massimi molto più alti, relativi solitamente a un esiguo numero di campioni legati a condizioni particolari: eventi di inondazione nell'area del delta di un fiume (Sicre et al., 2008), matrici particolarmente adatte all'accumulo di inquinanti come il microlayer superficiale (Guigue et al., 2011), o campioni prelevati esclusivamente in ambiente costiero (Valavandis et al., 2008).

È significativo il dato riportato da Ehrardt et al. (1993), dove è stato campionato un transetto dal Mar Tirreno al Mar Ionio passando per la zona di mare aperto a sud della Sicilia: la concentrazione media calcolata tra i campioni di tale transetto è di 22.5 ng/l, coincidendo di fatto con la concentrazione media di IPA nei campioni di questo lavoro. Non sono comunque stati misurati IPA ad alto peso molecolare, e sarebbe poco corretto affermare che la concentrazione di queste sostanze nei campioni vicini alla costa sia paragonabile a quella di mare aperto.

- Similmente, le concentrazioni più alte presenti nella tabella trovano ragione nella peculiarità del contesto del singolo studio:
 - In due studi (Montuori et al., 2016; Montuori & Triassi, 2012) i campionamenti sono avvenuti in acqua di fiume, dove il carico di IPA è maggiore; in particolare il secondo lavoro di ricerca è stato svolto nel fiume Sarno, che come riportato dagli autori è considerato il più inquinato d'Europa.
 - L'enorme quantità di IPA rilevata da Er-Raioui et al. (2009) è invece legata alla baia e al porto di Tangeri (Marocco), un'area estremamente inquinata.
 - Yilmaz et al. (1998) riportano concentrazioni fino a 4140 ng/l; i campioni sono stati prelevati nella parte est del Mediterraneo, verso la zona costiera continentale compresa all'incirca tra l'isola di Rodi e di Cipro. I 4 range riportati si riferiscono ad anni diversi, mostrando ampie fluttuazioni (in ordine temporale dal meno recente: 100-770 ng/l, 60-4140 ng/l, 10-1360 ng/l, 10-1000 ng/l). Va notato che nessuno dei campioni è stato prelevato in mare aperto e che, a detta degli autori, in zona costiera vi è una notevole presenza di scarichi domestici, commerciali e industriali che costituiscono fonti puntuali di inquinamento. Inoltre, non è menzionato quali IPA sono stati studiati, facendo presupporre che ne siano state quantificate un gran ventaglio di specie.
 - In Dachs et al. (1997) i range di concentrazione di IPA totali rilevati nelle 19 stazioni di campionamento variano tra 203 e 1104 ng/l per la fase particolata, e tra 400 e 2170 ng/l per la fase disciolta. I campioni in cui sono state riscontrate le concentrazioni maggiori (considerando arbitrariamente un range di 516-1104 ng/l) sono geograficamente ubicati, come prevedibile, vicino alle foci dei fiumi (Ebro e Turia), al tratto di mare di fronte alle città di Barcellona e Valencia, ma soprattutto nello stretto di Gibilterra (1 campione, 810 ng/l) e nel Canale di Sicilia (1 campione, 1104 ng/l). Va sottolineato che, secondo il metodo descritto, le fasi particolata e disciolta sono state ottenute mediante sistemi di filtrazione *in situ*; inoltre, non è

possibile, dai dati forniti nella pubblicazione, discernere il contributo dei numerosi derivati alchilati degli IPA studiati

- Nell'ambito dello studio condotto da Tigano et al. (2009), i campioni sono stati prelevati a ridosso della costa est della Sicilia (vicino a Catania). È stata confermata la presenza di sole 5 specie di IPA, ossia NP (58-285 ng/l), PHE (6-230 ng/l), acenaftilene (Idl-343 ng/l), ACE/FL (Idl-6 ng/l) e FLA (Idl-29 ng/l). Il range è così 117-667 ng/l. Le alte concentrazioni sono da attribuirsi ai risultati relativi a uno in particolare dei tre siti di campionamento (Ognina) che è l'unico a far parte del tessuto urbano di Catania. Considerando infatti i soli altri due siti di campionamento (uno all'interno di un'area marina protetta, uno influenzato da scarichi agricoli ma comunque poco urbanizzato) il range risulterebbe simile a quello trovato in questo lavoro (Idl-144 ng/l).
- Infine, anche negli studi in cui la concentrazione di IPA è notevolmente più bassa, la minore presenza di IPA è riconducibile a situazioni particolari, quali campionamento in acque profonde di mare aperto (Parinos & Gogou, 2016) od un esiguo numero di specie idrocarburiche analizzate (Lammel et al., 2015; Tsapakis et al., 2003).

Tabella 16: Presenza di idrocarburi policiclici aromatici in forma disciolta e particolata nelle acque del Mar Mediterraneo

Autore	Tipologia di campione	Luogo di campionamento	Periodo di campionamento	Molecole analizzate	Concentrazione (ng/l)		
					TOTALE	Fase particolata	Fase disciolta
Questo lavoro	Acqua superficiale	Zona costiera e di mare aperto a sud della Sicilia	1-11 Luglio 2016	16 IPA prioritari + retene	1.7-117		
(Bouloubassi & Saliot, 1991)	Acqua superficiale	Delta del fiume Rodano	Gennaio-Giugno 1987	PHE, ANT, FLA, PYR, CHR, Trifenilene, B(a)A, benzofluoranteni, B(a)P, B(e)P, IcdP, BghiP		1.1-19	n.d-120
(Ehrhardt & Petrick, 1993)	Acqua superficiale	Mar Tirreno-Mar Ionio		NP, ACE, FL, FLA, PHE, ANT, PYR, CHR	23		
(Sicre et al., 2008)	Acqua superficiale	Fiume Rodano	Giugno 1994- Maggio 1995	PHE, C1-PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)A, CHR, benzofluoranteni, B(e)P, B(a)P, PER, IcdP, DahA	12-554 ²⁵		
(Guigue et al., 2014)	Acqua superficiale	Area costiera di Marseille	Febbraio 2011- Febbraio 2012	16 IPA prioritari + dibenzotiofene	4.8-151, 4.7-80, 7.2-119, 4.7-80		

²⁵ Range di concentrazione se si escludono gli eventi meteorologici estremi; il range totale riportato nella pubblicazione è di 12-3765 ng/l

(Guitart et al., 2004)	SML + SSW	Zona costiera di Banyuls-sur-Mer (Francia) e di Barcellona	Marzo- Settembre 2001 (Barcellona); Settembre 2001 (Banyuls-sur-Mer)	PHE, ANT, FLA, PYR, CHR, B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(e)P, B(a)P, PER, IcdP, DahA, BghiP	SML: 9.8-93 SSW: 4.9-20		
(Guitart et al., 2010)	SML+SSW	Zona costiera di Banyuls-sur Mer (Francia) e di Barcellona	2002	PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, B(a)P, IcdP, DahA, BghiP, C1-PHE, C2-PHE, B(e)P, PER		0.4-17	2.4-18
(Guigue et al., 2011)	SML+SSW	Zona costiera di Marsiglia (Francia)	2009-2010	16 IPA prioritari + dibenzotiofene		SML: 6-1597 SSW: 1.9-137	SML: 50-217 SSW: 1.9-98
(Karacik et al., 2013)	Acqua superficiale	Stretto di Istanbul e Mar di Marmara (Mar Nero)	Marzo 2009	16 IPA prioritari	13-112		
(Fourati et al., 2017)	Acqua superficiale	Golfo di Gabès (Tunisia)		16 IPA prioritari + dibenzotiofene, B(e)P e PER			3.5-26; 3.6-56 ²⁶
(Pane et al., 2005)	Acqua superficiale	Golfo di Genova (Mar Ligure)	Novembre 1997- Giugno 1998	FLA, B(b)F, B(k)F, B(a)P, BghiP, IcdP	1-60		
(Bihari et al., 2007)	Acqua superficiale	Golfo di Rijeka (Croazia)		ACY, PHE, ANT, FL, PYR, CHR, B(a)P, B(b,k)F, B(a)A, IcdP	195-305		

²⁶ A seconda se si considerano i soli 16 IPA prioritari o tutti i 19 IPA parentali

(Valavanidis et al., 2008)	Acqua superficiale	Golfo di Salonicco (Grecia)	Marzo-Giugno 2005	16 IPA prioritari + PER	425-459, 103-124		
(Montuori et al., 2016)	Acqua superficiale	Fiume Tevere ed estuario	Agosto-Novembre 2014, Febbraio-Maggio 2015	16 IPA prioritari	10.3-952		
(Er-raioui et al., 2009)	Acqua superficiale	Zona costiera del Marocco	Marzo-Aprile 2002	Non specificato	4000000-28000000		
(Montuori & Triassi, 2012)	Acqua superficiale	Fiume Sarno e Golfo di Napoli (Italia, Campania)	2008	16 IPA prioritari + PER		6.1-778	12-2321
(Yilmaz et al., 1998)	Acqua superficiale	Zona costiera continentale compresa tra gli abitati di Marmaris e Iskenderun (Turchia)	1985-1986	Non specificato	100-770 60-4140 10-1360 10-1000		
(Dachs et al., 1997)	Acqua superficiale	Mare Catalano	Giugno 1993- Aprile 1994	metil e dimetil PHE, dibenzotiofene, metil e dimetil dibenzotiofene, ANT, FLA, PYR, B(<i>a</i>)A, CHR, idrocrisene, benzofluoranteni, B(<i>e</i>)P, B(<i>a</i>)P, PER, IcdP, BghiP, DahA		203-1104	400-2170
(Tigano et al., 2009)	Acqua superficiale	Zona costiera a est della Sicilia	2006	NP, ACY, ACE+FL, PHE, FLA	117-667		
(Parinos & Gogou, 2016)	Acque profonde e sub superficiali	Mare Ionio e zona nord-ovest del Mar Levantino	Gennaio 2007	FLA, PHE, ANT, FL, PYR, CHR/Trifenilene, B(<i>a</i>)A, B(<i>b/j/k</i>)F, B(<i>e</i>)P, B(<i>a</i>)P,	SSW: 0.09-0.52		

				PER, IcdP, DahA, BghiP + metil/dimetil PHE	DW: 0.09-0.91		
(Lammel et al., 2015)	Acqua superficiale	Mar Egeo (Golfo di Thermaikos e spiaggia di Selles)	Estate 2012	ACE, FLN, PHE, FLT e PYR	0.9-5.2 ²⁷		
(Tsapakis et al., 2003)	Acqua superficiale	Isola di Finokalia	Luglio 2001	FL, PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)P, CHR/trifenilene	1.4		
(Berrojalbiz et al., 2011)	Acqua superficiale	Mar Mediterraneo Occidentale e Orientale, Mare di Marmara e Mar Nero	Giugno 2006- Maggio 2007	FL, PHE, ANT, FLA, PYR, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, B(a)P, BghiP, IcdP, DahA, dibenzotiofene, metil-dibenzotiofene, metil/dimetil PHE, B(e)P, PER		WM ²⁸ : 0.16-0.81 EM : 0.16-8.8 MS/BS : 0.56-2.5	WM : 0.033-0.37 EM : 0.033-0.38 MS/BS : 0.11-0.12

²⁷ È stato effettuato 1 campionamento per sito; le concentrazioni (ng/l) rilevate si attestano a: 0.9/2.3/4.3/5.2

²⁸ WM= Mar Mediterraneo Occidentale; EM: Mar Med. Orientale; MS/BS= Mar di Marmara/Mar Nero

4- CONCLUSIONI

- Attraverso questo lavoro di tesi si è voluto analizzare la presenza di fragranze sintetiche e IPA in acqua di mare nell'area del Canale di Sicilia, cercando di contestualizzare i risultati in chiave della loro distribuzione, e quindi dei processi naturali e degli input antropici dell'area oggetto di studio. I dati hanno rivelato la presenza di entrambe le classi di contaminanti e gli andamenti pressochè concordanti delle concentrazioni delle due categorie di sostanze nell'area considerata suggeriscono un possibile legame rispetto alla loro dinamica ambientale. La natura puntuale dei campioni tuttavia non rende possibile stabilire ciò con certezza.

Il confronto con salinità e temperatura rispetto agli analiti mostrerebbe l'importanza dell'influenza dell'upwelling e dei fenomeni di mesoscala descritti in letteratura nella distribuzione di tali sostanze.

La diversità dell'andamento delle concentrazioni di IPA e fragranze nella zona del Golfo di Gela è presumibilmente dovuta a un effetto locale dato che ci si trova in un'area contemporaneamente soggetta ad upwelling e a fenomeni di scarichi diretti costieri ed è quindi possibile che la non concordanza delle concentrazioni delle due classi di contaminanti rilevate sia imputabile ad un evento episodico.

- I dati ottenuti hanno confermato la presenza delle fragranze selezionate anche in aree di mare aperto e ciò suggerirebbe che queste sostanze possano essere trasportate a grande distanza dalla fonte di contaminazione.

Le proporzioni delle specie identificate all'interno di ogni campione si mantengono abbastanza costanti, dalla costa al mare aperto. Ciò potrebbe indicare se non una fonte comune di contaminazione, un processo ambientale generale che ne determina la presenza e la distribuzione in ambiente: è ad esempio possibile ipotizzare il ruolo del trasporto atmosferico seguito dalla deposizione superficiale sulle acque, date anche le proprietà intrinseche dei composti studiati. Non è comunque da escludere un contributo dalla costa per i campioni più vicini ad essa.

L'ipotesi del trasporto a lungo raggio è ulteriormente avallata dalla diversità e lontananza geografica delle aree in cui le 17 fragranze sono state ricercate e individuate (Laguna di Venezia, Antartide, Stretto di Sicilia); l'ubiquitarietà di queste sostanze sembra essere un'ipotesi plausibile.

D'altra parte i risultati ottenuti potrebbero anche indicare una persistenza di tali molecole, e, vista l'affinità delle fragranze con altre sostanze facenti parte degli ingredienti per prodotti per la cura personale, delle caratteristiche di stabilità chimica che non possono fare escludere dei possibili problemi ambientali.

In entrambi i casi ciò conforta la tesi dell'importanza del ruolo del trasporto ambientale delle fragranze sintetiche, che quindi potrebbero essere utilizzati in qualità di traccianti ambientali: la relazione evidenziata tra le fragranze e i vortici del Canale di Sicilia ne sono un esempio.

- È stata confermata anche la presenza, di idrocarburi policiclici aromatici nel Canale di Sicilia secondo quanto già riportato in letteratura. Una maggiore quantità di studi sugli IPA in fase disciolta e nel Mediterraneo meridionale è comunque auspicabile: come detto precedentemente, la maggior parte delle pubblicazioni scientifiche sulla presenza di questa classe di sostanze nella matrice acquosa sono incentrate sul particolato sospeso nella colonna d'acqua.

Quantità variabili di IPA sono state rilevate in tutti i campioni: è interessante il fatto che similmente alle fragranze anche la distribuzione di queste sostanze sia determinata dall'influenza delle correnti marine.

La diffusione e la frequenza di rilevamento di questa classe di sostanze non era inaspettata, dato l'intenso traffico navale della zona.

Sebbene non sia stato possibile determinare la discrepanza tra l'andamento delle concentrazioni di IPA e delle fragranze, il rapporto diagnostico applicato suggerisce che la combustione di carburante possa essere una delle fonti principali di questi composti.

- Il numero di abitanti delle aree costiere mondiali è destinato, secondo le stime, a crescere da 1.2 miliardi (1990) a 5.2 miliardi nel 2080 (Sánchez-Quiles & Tovar-sánchez, 2015)²⁹. È prevedibile quindi un aumento della concentrazione sia delle fragranze sintetiche che degli IPA nelle acque marine e quindi anche nella zona del Mediterraneo. Ciò è particolarmente plausibile per le fragranze sintetiche, la cui produzione, secondo i dati riportati in letteratura, ha subito un significativo aumento di anno in anno negli ultimi due decenni.
- Per i contaminanti emergenti, la cui presenza in matrici biotiche e abiotiche sembra sia destinata ad aumentare (Zhang et al., 2013), la sfida più importante negli anni futuri verterà sulla maggiore comprensione del loro trasporto e destino in ambiente, nonché della loro tossicità nei confronti degli organismi viventi. In particolare, per le fragranze sintetiche, è ragionevole ritenere che si debba approfondire lo studio di sedimento, aria e biota in quanto potenziali serbatoi e vettori di queste sostanze.

²⁹ Riferimenti all'interno

5- BIBLIOGRAFIA

- Abdel-shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons : Source , environmental impact , effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Aoshima, H., & Hamamoto, K. (1999). Potentiation of GABAA receptors expressed in *Xenopus* oocytes by perfume and phytoncid. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 63:4, 743–748. <https://doi.org/10.1271/bbb.63.743>
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-hordern, B., & Wolfaardt, G. M. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Siri, K., & Subedi, B. (2017). A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137(October 2016), 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>
- Belsito , D. Bickers , M. Bruze , P. Calow , H. Greim , J.M. Hanifin , A.E. Rogers , J.H. Saurat , I.G. Sipes, H. T. (2007). A toxicologic and dermatologic assessment of salicylates when used as fragrance ingredients. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 318–361. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.066>
- Béranger, K; Mortier, L.; Crépon, M. (2005). Seasonal variability of water transport through the Straits of Gibraltar , Sicily and Corsica , derived from a high-resolution model of the Mediterranean circulation. *Progress in Oceanography*, 66(December 2001), 341–364. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2004.07.013>
- Béranger, K., Mortier, L., Gasparini, G., & Gervasio, L. (2004). The dynamics of the Sicily Strait : a comprehensive study from observations and models. *Deep-Sea Research Part II*, 51, 411–440. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.08.004>

- Berrojalbiz, N., Dachs, J., Ojeda, M. J., Valle, M. C., Jiménez, J. C., Wollgast, J., Ghiani, M., Hanke, G., Zaldivar, J. M. (2011). Biogeochemical and physical controls on concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and plankton of the Mediterranean and Black Seas. *Global Biogeochemical Cycles*, 25, 1–14. <https://doi.org/10.1029/2010GB003775>
- Bihari, N., Fafandel, M., & Piskur, V. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Ecotoxicological Characterization of Seawater, Sediment, and Mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Rijeka, the Adriatic Sea, Croatia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52, 379–387. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0259-5>
- Boberg, J., Taxvig, C., Christiansen, S., & Hass, U. (2010). Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reproductive Toxicology*, 30(2), 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2010.03.011>
- Bonanno, A., Placenti, F., Basilone, G., Mifsud, R., Genovese, S., Patti, B., Di Bitetto, M., ... Mazzola, S. (2014). Variability of water mass properties in the Strait of Sicily in summer period of 1998 – 2013. *Ocean Science*, 10, 759–770. <https://doi.org/10.5194/os-10-759-2014>
- Bouloubassi, I., Saliot, A. (1991). Composition and Sources of Dissolved and Particulate PAH in Surface Waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 22 (12), 588-594.
- Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518–1532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>
- Bridges, B. (2002). Fragrance: emerging health and environmental concerns. *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 361–371. <https://doi.org/10.1002/ffj.1106>
- Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., & Teijon, G. (2012). Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 239–240, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- Cadby, P. A., Troy, W. R., Middleton, J. D., & Vey, M. G. H. (2002). Fragrances: are they safe? *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 472–477. <https://doi.org/10.1002/ffj.1191>

- Castro-jiménez, J., Berrojalbiz, N., Wollgast, J., & Dachs, J. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea : Atmospheric occurrence , deposition and decoupling with settling fluxes in the water column. *Environmental Pollution*, *166*, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.003>
- Celano, R., Piccinelli, A. L., Campone, L., & Rastrelli, L. (2014). Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid – liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatograph. *Journal of Chromatography A*, *1355*, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.06.009>
- Charles, A. K., & Darbre, P. D. (2009). Oestrogenic activity of benzyl salicylate , benzyl benzoate and butylphenylmethylpropional (Lilial) in MCF7 human breast cancer cells in vitro. *Journal of Applied Toxicology*, *29*, 422–434. <https://doi.org/10.1002/jat.1429>
- Ciappa, A. C. (2009). Surface circulation patterns in the Sicily Channel and Ionian Sea as revealed by MODIS chlorophyll images from 2003 to 2007. *Continental Shelf Research*, *29*(17), 2099–2109. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.08.002>
- Combi, T., Pintado-herrera, M. G., Lara-martin, P. A., Miserocchi, S., Langone, L., & Guerra, R. (2016). Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea : A comparative study *. *Environmental Pollution*, *218*, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.057>
- Crane, M., Watts, C., & Boucard, T. (2006). Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, *367*(1), 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.010>
- Cunha, S. C., Fernandes, J. O., Vallecillos, L., Cano-sancho, G., Domingo, J. L., Pocurull, E., ... Kotterman, M. (2015). Co-occurrence of musk fragrances and UV- filters in seafood and macroalgae collected in European hotspots. *Environmental Research*, *143*, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.003>
- Dachs, J., Bayona, J. M., Raoux, C., & Albaigés, J. (1997). Spatial , Vertical Distribution and Budget of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Western Mediterranean Seawater. *Environmental Science and Technology*, *31*(3), 682–688.

- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. *Environmental Toxicology*, 28(12), 2663–2670. <https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791>
- Díaz-Cruz, M. S., Gago-Ferrero, P., Llorca, M., & Barceló, D. (2012). Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(7), 2325–2333. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5560-8>
- Ehrhardt, M., & Petrick, G. (1993). On the composition of dissolved and particle-associated fossil fuel residues in Mediterranean surface water. *Marine Chemistry*, 42, 57-70.
- Er-raioui, H., Bouzid, S., Marhraoui, M., & Saliot, A. (2009). Ocean & Coastal Management Hydrocarbon pollution of the Mediterranean coastline of Morocco. *Ocean and Coastal Management*, 52(2), 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2008.10.006>
- Falcini, F., Palatella, L., Cuttitta, A., Buongiorno Nardelli, B., Lacorata, G., Lanotte, A.S., Patti, B., Rosalia, S. (2015). The Role of Hydrodynamic Processes on Anchovy Eggs and Larvae Distribution in the Sicily Channel (Mediterranean Sea): A Case Study for the 2004 Data Set. *PLoS ONE*, 10(4). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123213>
- Farré, M., Pérez, S., Gajda-Schranz, K., Osorio, V., Kantiani, L., Ginebreda, A., & Barceló, D. (2010). First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Hydrology*, 383(1–2), 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.016>
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Fourati, R., Tedetti, M., Guigue, C., Goutx, M., Garcia, N., Zaghden, H., Sayadi, S., Elleuch, B. (2017). Sources and spatial distribution of dissolved aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal waters of the Gulf of Gabès. *Progress in Oceanography*. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.02.001>
- García Lafuente, J., García, A., Mazzola, S., Quintanilla, L., Delgado, J., Cuttita, A., & Patti, B. (2002). Hydrographic phenomena influencing early life stages of the Sicilian Channel anchovy. *Fisheries Oceanography*, 11(1), 31–44.

- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Ploeg, M. Van Der, ... Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment : A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Geissen, V., Ramos, F. Q., Bastidas-Bastidas, P. D. J., Díaz-González, G., Bello-Mendoza, R., Huerta-Lwanga, E., & Ruiz-Suárez, L. E. (2010). Soil and water pollution in a banana production region in tropical Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(4), 407–413. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0077-y>
- Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Penuela, G., & Hernández, F. (2012). Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 1011–1023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.091>
- Gregoris, E., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., De Pieri, S., Donateo, A., Contini, D., Piazza, R., Barbante, C., Gambaro, A. (2014). Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols. *Science of the Total Environment*, 476–477, 393–405. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.036>
- Guigue, C., Tedetti, M., Ferretto, N., Garcia, N., Méjanelle, L., & Goutx, M. (2014). Science of the Total Environment Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea : Results from one year intensive sampling. *Science of the Total Environment*, 466–467, 650–662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.082>
- Guigue, C., Tedetti, M., Giorgi, S., & Goutx, M. (2011). Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles , Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2741–2752. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.013>
- Guitart, C., García-Flor, N., Dachs, J., Bayona, J. . M., & Albaiges, J. (2004). Evaluation of sampling devices for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface microlayer coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 961–968. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.12.002>

- Guitart, C., García-flor, N., Miquel, J. C., Fowler, S. W., & Albaigés, J. (2010). Effect of the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer on their coastal air – sea exchanges. *Journal of Marine Systems*, 79(1–2), 210–217.
<https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2009.09.003>
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H. C., & Jorgensen, S. E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemosphere*, 36(2), 357–393.
- Hopkins, Z. R., & Blaney, L. (2016). An aggregate analysis of personal care products in the environment : Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. *Environment International*, 92–93, 301–316. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.04.026>
- IARC. (2010). Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 92.
- Käfferlein, H. U., & Angerer, J. (2001). Trends in the musk xylene concentrations in plasma samples from the general population from 1992/1993 to 1998 and the relevance of dermal uptake. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74(7), 470–476.
<https://doi.org/10.1007/s004200100257>
- Kameda, Y., Kimura, K., & Miyazaki, M. (2011). Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution*, 159(6), 1570–1576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055>
- Kanally, R. A., & Harayama, S. (2000). Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *Journal of Bacteriology*, 182(8), 2059–2067.
<https://doi.org/10.1128/JB.182.8.2059-2067.2000.Updated>
- Karacık, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Pfister, G., & Schramm, K. (2013). Water concentrations of PAH , PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 70(April 2009), 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2), 363–380.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>

- Klaschka, U., & Kolossa-gehring, M. (2007). Fragrances in the Environment : Pleasant Odours for Nature ?*. *Environmental Science and Pollution Research*, 1(1), 44–52.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece : Occurrence , removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 466–467, 421–438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>
- Lammel, G., Besis, A., Efstathiou, C., Eleftheriadis, K., Kuku, P., & Mulder, M. D. (2015). Air and seawater pollution and air – sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea : spatial trends of PAHs , PCBs , OCPs and PBDEs. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 11301–11313. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4363-4>
- Lermusiaux, P. F. J. (1999). Estimation and study of mesoscale variability in the Strait of Sicily. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 29(2–4), 255–303. [https://doi.org/10.1016/S0377-0265\(99\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0377-0265(99)00008-1)
- Lermusiaux, P. F. J., & Robinson, A. R. (2001). Features of dominant mesoscale variability, circulation patterns and dynamics in the strait of sicily. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(9), 1953–1997. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00114-X)
- Liebl, B., Mayer, R., Ommer, S., Sonnichsen, C., & Koletzko, B. (2000). Transition of nitro musks and polycyclic musks into human milk. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 478, 289–305. https://doi.org/10.1007/0-306-46830-1_26
- Lipiatou, E., & Saliot, A. (1991). Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 32, 51–71.

- Luo, Y., Guo, W., Hao, H., Duc, L., Ibney, F., Zhang, J., ... Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mackay, D., & Barnthouse, L. (2010). Integrated risk assessment of household chemicals and consumer products: Addressing concerns about triclosan. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6(3), 390–392. <https://doi.org/10.1002/ieam.73>
- Marrucci, A., Marras, B., Campisi, S. S., & Schintu, M. (2013). Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 75(1–2), 69–75.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.004>
- Martínez Bueno, M. J., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in fi ve sewage treatment plants of Spain : Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V. K., & Taneja, A. (2012). Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 515–525.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.11.0192>
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., & Triassi, M. (2016). Science of the Total Environment Distribution , sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary , Italy. *Science of the Total Environment*, The, 566–567, 1254–1267.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>
- Montuori, P., & Triassi, M. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea : Estimate of Sarno River inputs. *Marine Pollution Bulletin*, 64(3), 512–520.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.003>

- Negreira, N., Rodríguez, I., Rubí, E., & Cela, R. (2010). Dispersive liquid – liquid microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, 995–1004. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4009-9>
- Pane, L., Boccardo, S., Bonfiglioli, F., Mariottini, G. L., Priano, F., & Conio, O. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, seston and copepods in a harbour area in the Western Mediterranean (Ligurian Sea). *Marine Ecology*, 26, 89–99. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0485.2005.00042.x>
- Parinos, C., & Gogou, A. (2016). Suspended particle-associated PAHs in the open eastern Mediterranean Sea : Occurrence, sources and processes affecting their distribution patterns. *Marine Chemistry*, 180, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.001>
- Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 4, 907–939. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0728-3>
- Piccioni, A., Gabriele, M., Salusti, E., & Zambianchi, E. (1988). Wind-induced upwellings off the southern coast of Sicily. *Oceanologica Acta*, 11(4), 309–321.
- Pintado-Herrera, M. G., González-mazo, E., & Lara-martín, P. A. (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography – tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A*, 1429, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- Robinson, A. R., Sellschopp, J., Warn-Varnas, A., Leslie, W. G., Lozano, C. J., Haley, P. J., ... Lermusiaux, P. F. J. (1999). The Atlantic Ionian stream. *Journal of Marine Systems*, 20(1–4), 129–156. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00079-7)
- Sánchez-Quiles, D., & Tovar-sánchez, A. (2015). Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism ? *Environment International*, 83, 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(15).

- Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., & Lichtensteiger, W. (2001). In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. *Environmental Health Perspectives*, *109*(3), 239–244. <https://doi.org/10.1289/ehp.109-a359>
- Schramm, K. W., Kaune, A., Beck, B., Thumm, W., Behechti, A., Kettrup, A., & Nickolova, P. (1996). Acute toxicities of five nitromusk compounds in *Daphnia*, algae and photoluminescent bacteria. *Water Research*, *30*(10), 2247–2250. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(96\)00101-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00101-7)
- Sicre, M.-A., Fernandes, M. B., & Pont, D. (2008). Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle : Impact of floods. *Marine Pollution Bulletin*, *56*(11), 1935–1942. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.07.015>
- Simonich, S. L., Federle, T. W., Eckhoff, W. ., Rottiers, A., Webb, S., Sabaliunas, D., & De Wolf, W. (2002). Removal of Fragrance Materials during U. S. and European Wastewater Treatment. *Environmental Science and Technology*, *36*, 2839–2847.
- Simonich, S. L., William, M. B., Debaere, G., & Eckhoff, W. S. (2000). Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater. *Environmental Science and Technology*, *34*(6), 959–965.
- Tigano, C., Tomasello, B., Pulvirenti, V., Ferrito, V., Copat, C., Carpinteri, G., ... Renis, M. (2009). Ecotoxicology and Environmental Safety Assessment of environmental stress in *Parablennius sanguinolentus* (Pallas , 1814) of the Sicilian Ionian coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *72*, 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.028>
- Trabalón, L., Cano-sancho, G., Pocerull, E., Nadal, M., & Domingo, J. L. (2015). Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption : Risk assessment. *Environmental Research*, *143*, 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.04.007>
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G., & Karakassis, I. (2003). Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry*, *80*, 283–298.

- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Triantafyllaki, S., Dassenakis, M., Androutsos, F., & Scoullou, M. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *79*, 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.06.018>
- Vandermeersch, G., Maria, H., Alvarez-muñoz, D., Cunha, S., Diogène, J., Cano-sancho, G., ... Robbens, J. (2015). Environmental contaminants of emerging concern in seafood – European database on contaminant levels. *Environmental Research*, *143*, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011>
- Vecchiato, M., Cremonese, S., Gregoris, E., Barbaro, E., Gambaro, A., & Barbante, C. (2016). Fragrances as new contaminants in the Venice lagoon. *Science of the Total Environment*, *566–567*, 1362–1367. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.198>
- Vecchiato, M., Gregoris, E., Barbaro, E., Barbante, C., Piazza, R., & Gambaro, A. (2017). Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica. *Science of The Total Environment*, *593*, 375–379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.197>
- Veldhoen, N., Skirrow, R. C., Brown, L. L. Y., Van Aggelen, G., & Helbing, C. C. (2014). Effects of acute exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen on the developing North American bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpole. *Environmental Science and Technology*, *48*(17), 10439–10447. <https://doi.org/10.1021/es502539g>
- Vila, M., Lamas, J. P., Garcia-jares, C., Dagnac, T., & Llompарт, M. (2016). Ultrasound-assisted emulsion microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry and gas chromatography – tandem mass spectrometry for the analysis of UV filters in water. *Microchemical Journal*, *124*, 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.023>
- Villa, S., Assi, L., Ippolito, A., Bonfanti, P., & Finizio, A. (2012). First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy : Spatial and temporal trends in the Molgora River. *Science of the Total Environment*, *416*, 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.027>
- Winkler, M., Kopf, G., Hauptvogel, C., & Neu, T. (1998). Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the river Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants. *Chemosphere*, *37*(6), 1139–1156.

- Yilmaz, K., Yilmaz, A., Yemenicioglu, S., Sur, M., Salihoglu, I., Karabulut, Z., ... Hewan, A. (1998). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 36(11), 1994–1997.
- Zhang, X., Kaur, S., Yan, S., Dayal, R., & Surampalli, R. Y. (2013). Fate and transport of fragrance materials in principal environmental sinks. *Chemosphere*, 93(6), 857–869.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.055>
- Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812–819.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>
- Zhang, Z., Jia, C., Hu, Y., Sun, L., Jiao, J., Zhao, L., ... Hu, J. (2012). The estrogenic potential of salicylate esters and their possible risks in foods and cosmetics. *Toxicology Letters*, 209(2), 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.12.004>

5.1- Sitografia

<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>

<https://ec.europa.eu/jrc/en/news/first-watch-list-emerging-water-pollutants>

<https://academic.oup.com/endocrinesociety>

www.thegoodscentcompany.com

<http://www.ifraorg.org/>

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:02009R1223-20160812&from=EN>

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

<https://www.google.it/intl/it/earth/>

<http://www.waters.com/>

5.2- Tesi di laurea consultate

Elena Argiriadis, *Determinazione di composti organici persistenti (POPs) in campioni di aerosol provenienti da aree urbane e remote*, Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM.FF.NN. Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2009/2010

Giovanni Rizzato, *Studio dell'ambiente litoraneo veneto attraverso la caratterizzazione chimica di microcontaminanti in campioni d'acqua*. Università Ca' Foscari Venezia, Dipartimento di Scienze Ambientali e Informatica, Anno Accademico 2011/2012.

Simone Cremonese, *Diffusione di fragranze sintetiche nel sistema acquatico lagunare veneziano*. Università Ca' Foscari Venezia, Anno Accademico 2014/2015.

RINGRAZIAMENTI

Spesso come sappiamo le parole non sono sufficienti ad esprimere totalmente ciò che si prova. In un momento in cui si accavallano emozioni diversissime, guardandomi indietro in questo lungo percorso, rendo volentieri omaggio alle persone che mi sono state a fianco e che ho sentito vicine:

Ringrazio, innanzitutto, la mia famiglia, per il sostegno infinito e incondizionato che mi hanno dato in questi anni.

Ringrazio i miei amici di una vita, per esserci sempre stati, e i miei amici dell'Università per aver condiviso questo percorso insieme

Ringrazio di cuore il mio relatore, il Professor Gambaro, e il mio correlatore, Marco Vecchiato, per ciò che mi hanno insegnato e per il modo in cui l'hanno fatto: spero che la loro passione per la ricerca possa essere di ispirazione per tutti i laureandi futuri.

Ringrazio l'intero gruppo di ricerca del professor Barbante per la gentilezza e la disponibilità dei suoi componenti.

Ringrazio Patrizia Gobbo per essere un esempio di come si fornisce aiuto a uno studente con professionalità, pazienza e gentilezza.

Ringrazio il professor Perin, per essere la prova che l'umiltà dovrebbe sempre essere qualità fondamentale di uno scienziato.

Ringrazio il professor Conti, per avermi sempre ricordato che la vita è un ciclo che va chiuso.

Ringrazio la mia amata Chiara, che è il motivo principale per cui ritorno volentieri, più soddisfatto che mai, con lo sguardo al presente.