

Il monitoraggio degli impianti di depurazione: nuove prospettive

**Produrre il dato analitico: requisiti
di un laboratorio all'avanguardia**

68ª Giornata di Studio di
Ingegneria Sanitaria-Ambientale

22 novembre 2024

Padania Acque, gestore unico del SII della provincia di Cremona



Padania Acque è un'azienda di pubblica utilità

- Totalmente partecipata dai 113 comuni-soci;
- Opera in provincia di Cremona in qualità di gestore unico del Servizio Idrico Integrato;
- Nel 2014 i Comuni e la Provincia di Cremona hanno deliberato l'affidamento esclusivo con modalità diretta ("in house") del servizio a Padania Acque fino al 31 dicembre 2043
- In rete con Water Alliance, tredici aziende pubbliche che servono circa 8 milioni e mezzo di abitanti in tutta la Lombardia



Padania Acque in numeri

- Popolazione residente oltre 351.000 persone
- UtENZE circa 157.000



Il ciclo idrico integrato



- 35.500.000 mc/a di acqua distribuita attraverso la rete idrica (acquedotti)
- 43.800.000 mc/a di acque reflue trattate
- 2,233 km di rete dell'acquedotto
- 2,300 km di rete fognaria
- 241 Pozzi di prelievo
- 73 impianti di potabilizzazione
- 343 impianti di sollevamento di acque reflue
- 102 impianti di depurazione



La rete dei laboratori



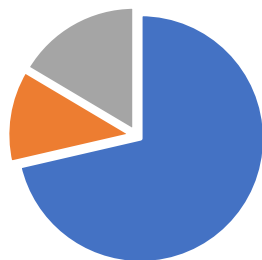
ELENCO SPECIALIZZAZIONI E TEAM DI SUPPORTO

13 laboratori

22 sedi

85% dei laboratori sono accreditati,
2 lo sono dal 1999

171 operatori totali



- Operatori addetti alle prove (anche parzialmente)
- Operatori addetti al campionamento
- Operatori addetti ad altre mansioni

Numero parametri eseguiti annualmente: 2860000

Numero campioni eseguiti annualmente: 145000



Water Alliance
Acque di Lombardia

LABORATORIO	PROVE ESEGUITE DI INTERESSE PER LA RETE	SPECIALIZZAZIONE
CAP	PESTICIDI – GLIFOSATE AMPA – PFAS – SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI – BISFENOLO-A – IPA – INTERFERENTI ENDOCRINI	RADIOATTIVITA'
AqA	SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI – PROVE DI TOSSICITA' – SBI	CARATTERIZZAZIONE RIFIUTI
BrianzAcque	PESTICIDI – GLIFOSATE AMPA – PFAS – SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI – MICROCISTINE - IPA	MICROPLASTICHE – ANALISI UNTARGET MICROINQUINANTI ORGANICI
SAL	PESTICIDI – PFAS - PROVE DI TOSSICITA'	MICROBIOLOGIA EVOLUTA
padania acque SpA	PESTICIDI – SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI – SBI – IPA - PFAS	ANALISI UNTARGET MICROINQUINANTI ORGANICI
LARIO RETI HOLDING	MICROCISTINE	
Acque Bresciane	MICROCISTINE	
alfa	IPA – SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI	
COMO ACQUA		MICROCISTINE
secam		
PAVIA ACQUE		
MM	PESTICIDI – PFAS – SOLVENTI AROMATICI E CLORURATI - IPA	77 METALLI - ANALISI SEMI QUANTITATIVA AI FINI DEL PSA
UniAcque		



Da dove siamo partiti: Primi anni 80

Tranne poche eccezioni, I laboratori esistenti sono nati a supporto della gestione degli impianti di depurazione costruiti tra la fine degli anni '70 e primi anni '80

Legge 319 del 1976 (Merli)

Per gli acquedotti ci si arriva dopo: DPR 236 del 1988

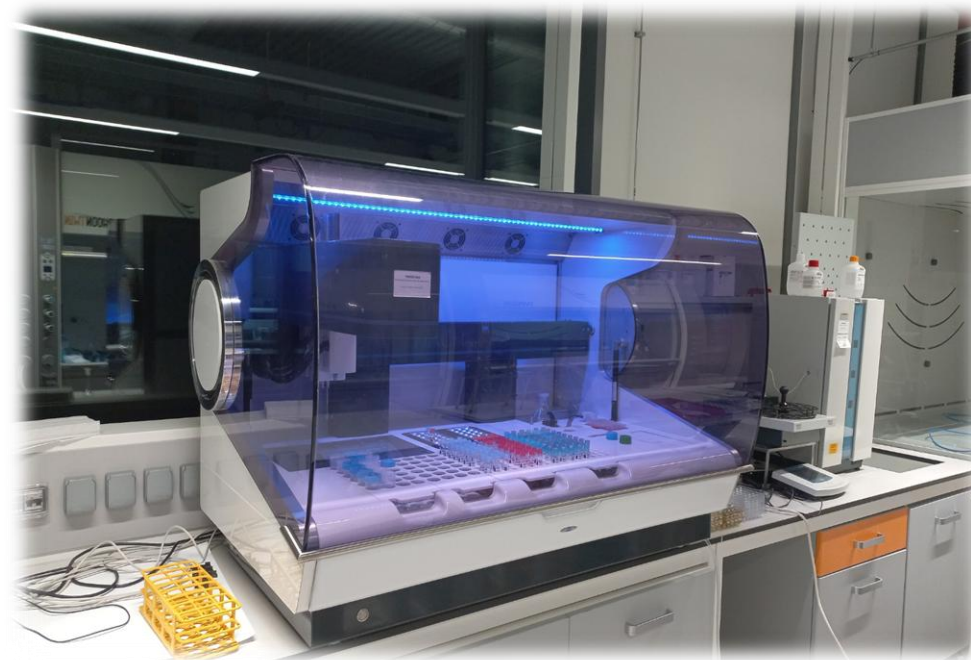


Il laboratorio di Padania Acque oggi

11 operatori (2 addetti al campionamento)

Numero parametri eseguiti annualmente: 342000

Numero campioni eseguiti annualmente: 14700



Accreditato dal 1999 per la quasi totalità dei parametri previsti dal D.lgs. 152/2006 e D.lgs. 18/2023.

ACCREDIA



Il laboratorio di Padania Acque oggi

Strumentazione



- Sezione attrezzata per le prove microbiologiche
- Sistema PCR real time
- Sistemi HPLC con rivelatore UV, Fluorimetro, MS e HRMS
- Stazioni robotizzate per estrazioni SPE
- Robot analitico per analisi COD e Ptot
- Analizzatore termogravimetrico
- Strumentazione varia, tra cui bilance analitiche e tecniche, pHmetri, conduttimetri, apparecchiature per test di cessione e per la preparazione dei campioni, ecc...

- ICP-OES
- ICP-
- Spettrofotometro UV-Visibile
- Spettrofotometro FT-IR
- Cromatografi ionici
- Analizzatori automatici di Fosforo e Azoto
- Gascromatografi con rivelatori MSD e NPD
- Analizzatore di TOC
- Sistemi automatici per analisi volumetriche e potenziometriche



Verifica e validazione dei metodi analitici

Metodo:

Metodo: **ISS.CAC.015.REV01 (PARTE B)**

Analita: **Carbamazepine LC-HRMS**

9 - VALUTAZIONE SCARTO TIPO DI RIPETIBILITÀ IN FUNZIONE DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE e CONFRONTO SCARTO TIPO DEL LABORATORIO CON I DATI DEL METODO

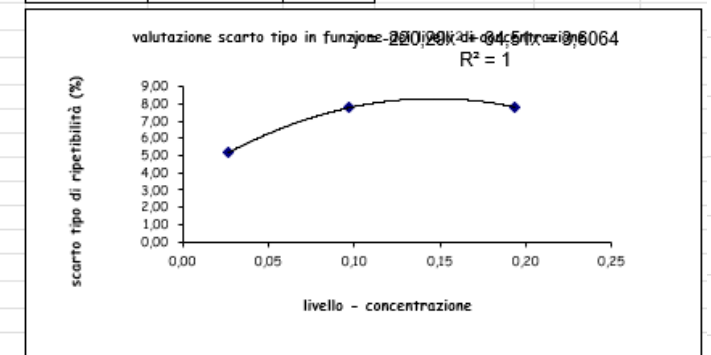
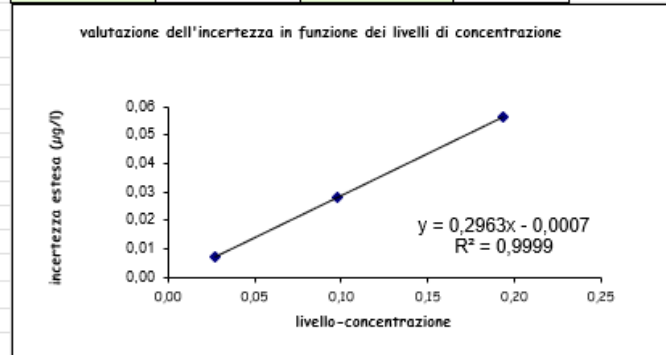
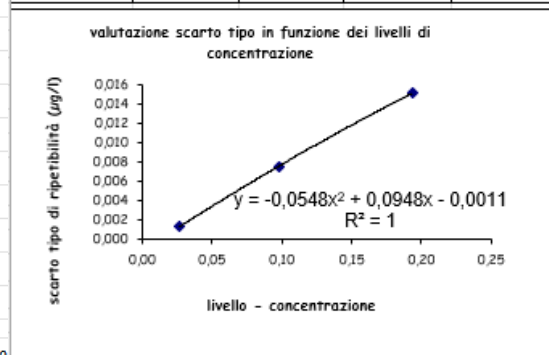
7- CALCOLO DE

Dati del metodo:

livello - concentrazione		scarto tipo di ripetibilità (Sr)	incertezza estesa	incertezza estesa %
0,0269	µg/L	0,0014	0,0071	26,55
0,0974		0,0076	0,0284	29,18
0,1934		0,0152	0,0565	29,22

livello - concentrazione		scarto tipo di ripetibilità (SR)	scarto tipo di ripetibilità (cv%)
	µg/L		#DIV/0!
			#DIV/0!
			#DIV/0!

livello - concentrazione		scarto tipo di ripetibilità %
0,0269	µg/L	5,1826
0,0974		7,8003
0,1934		7,8430



L'incertezza tipo

INC. tipo compos

INC.tipo compos

Data l'equazione della retta sopra indicata, in cui

a = -0,054831
b = 0,094808
c = -0,001117

Data l'equazione della retta sopra indicata, in cui

b = 0,2963
c = -0,0007

Data l'equazione della retta sopra indicata, in cui

a = -220,289723
b = 64,509584
c = 3,606406

onatore/diluitore)



Evoluzione – Criticità: fattori esterni

- Cogenza dell'ACCREDITAMENTO: D.Lgs. 18/2023 e R.R. Lombardia 6/2019.
- Attività di monitoraggio sostitutiva dell'Ente di controllo (SireAcque): se da un lato aumentano l'importanza e la responsabilità, anche legale, dell'attività del laboratorio, dall'altro si riducono le risorse per altre attività prettamente gestionali (supporto alla gestione, sperimentazioni, collaudi, ricerca applicata, ecc...).
- Attività di campionamento e analisi di tipo tariffario per gli insediamenti produttivi allacciati alla fognatura.
- Delega da parte di ATO ad effettuare i controlli di tipo fiscale per gli insediamenti produttivi allacciati alla fognatura.



Evoluzione – Criticità: fattori esterni

Nuova direttiva europea acque reflue

(documento ancora in fase di definizione)



UNIONE EUROPEA

IL PARLAMENTO EUROPEO

IL CONSIGLIO

**Bruxelles, 16 ottobre 2024
(OR. en)**

2022/0345(COD)

PE-CONS 85/24

**ENV 483
SAN 260
COMPET 505
CONSOM 178
AGRI 389
CODEC 1227**

ATTI LEGISLATIVI ED ALTRI STRUMENTI

Oggetto: DIRETTIVA DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO
concernente il trattamento delle acque reflue urbane (rifusione)



Evoluzione – Criticità: fattori esterni

Nuova direttiva europea acque reflue

(documento ancora in fase di definizione)

Tabella 3: Requisiti per il trattamento quaternario degli scarichi provenienti dagli impianti di depurazione delle acque reflue urbane di cui all'articolo 8, paragrafo 1, e/o dagli impianti di trattamento delle acque reflue urbane che servono gli agglomerati di cui all'articolo 8, paragrafo 4.

Viene proposto un elenco di indicatori suddivisi in due categorie, per i quali verrà richiesta una riduzione minima percentuale in rapporto al carico dell'affluente dell'80%:

La percentuale di **rimozione è calcolata** sulla portata in condizioni di tempo asciutto **per almeno sei sostanze**. Il numero di sostanze di categoria 1 è il doppio del numero di sostanze di categoria 2. Se possono essere misurate meno di sei sostanze in concentrazione sufficiente, l'autorità competente ne designa altre per calcolare la percentuale minima di rimozione all'occorrenza. Per valutare se è raggiunta la percentuale minima di rimozione richiesta dell'80% **si considera la media delle percentuali specifiche di rimozione di tutte le singole sostanze che intervengono nel calcolo.**



Elenco degli inquinanti proposti nella direttiva

Categoria 1:		Categoria 2:	
1) amisulpride n. CAS 71675-85-9	5) diclofenac n. CAS 15307-86-5	1) benzotriazolo n. CAS 95-14-7	
2) carbamazepina n. CAS 298-46-4	6) idroclorotiazide n. CAS 58-93-5	2) candesartano n. CAS 139481-59-7	
3) citalopram n. CAS 59729-33-8	7) metoprololo n. CAS 37350-58-6	3) irbesartano n. CAS 138402-11-6	
4) claritromicina n. CAS 81103-11-9	8) venlafaxina n. CAS 93413-69-5	4) 4-metilbenzotriazolo e 5-metilbenzotriazolo (miscela) n. CAS 29878-31-7 e 136-85-6	

FARMACO

ANTIBIOTICO

APPLICAZIONI
INDUSTRIALI



Analisi dei microinquinanti

L'analisi dei microinquinanti organici viene effettuata mediante sistema LC-MS

Due tipologie di LC-MS a disposizione per questo tipo di analisi:

LC-MS/MS

Rivelatore spettrometro di massa a triplo quadrupolo

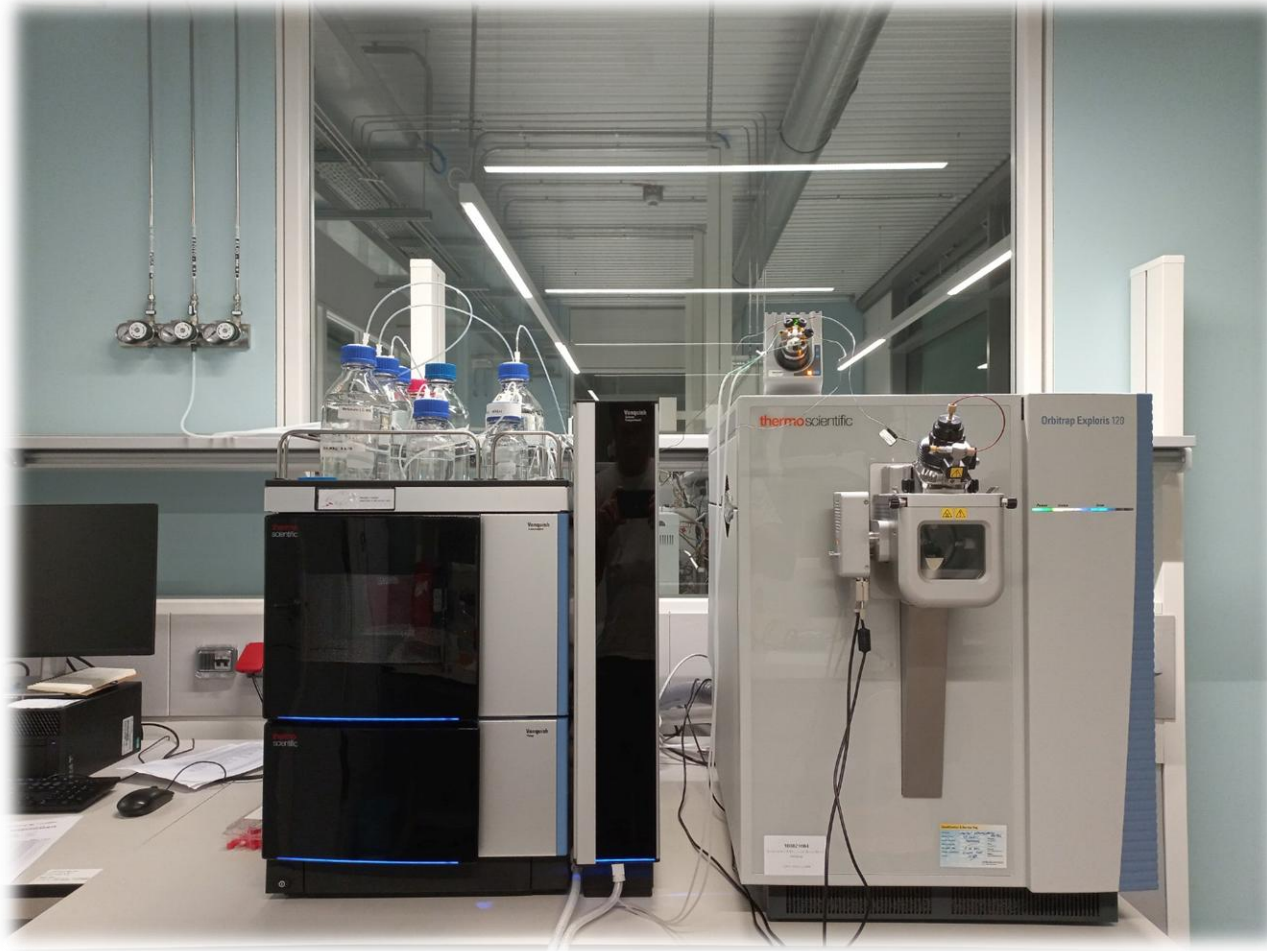
LC-HRMS

Rivelatore spettrometro di massa ad alta risoluzione
(Orbitrap - TOF)



Il laboratorio di Padania Acque: analisi dei microinquinanti

Sistema LC-HRMS in dotazione al laboratorio



Spettrometro di massa
Orbitrap Exploris 120



Il laboratorio di Padania Acque: analisi dei microinquinanti

Sistema LC-HRMS in dotazione al laboratorio

Possibilità di effettuare analisi in modalità “target” e “untarget”

Analisi “target”:

analisi fondata sull'identificazione e quantificazione univoca di determinati metaboliti, per i quali esiste uno standard di riferimento. Si basa, quindi, sulla ricerca di specifici parametri, già noti e stabiliti a priori.

Analisi “untarget”:

analisi qualitativa che permette di eseguire uno screening ad ampio spettro di tutto ciò che è presente nel campione sotto indagine. Non devo conoscere o decidere a priori gli analiti che voglio andare a ricercare.



Il laboratorio di Padania Acque: analisi dei microinquinanti

Sistema LC-HRMS in dotazione al laboratorio

Possibilità di effettuare analisi in modalità “target” e “untarget”

“Gli impianti di trattamento delle acque reflue urbane ricevono anche acque reflue non domestiche, comprese quelle industriali, che possono contenere una serie di inquinanti non espressamente disciplinati dalla direttiva 91/271/CEE (...). Tali acque reflue non domestiche possono provenire, per esempio, da industrie, stabilimenti commerciali, ospedali o altre strutture mediche. Nella maggior parte dei casi la comprensione di questo tipo di inquinamento e le conoscenze al riguardo sono carenti, il che può non solo portare a compromettere il funzionamento del processo di trattamento e contribuire all'inquinamento dei corpi idrici recettori, ma anche impedire il recupero dei fanghi e il riutilizzo delle acque reflue trattate.”

Dalla bozza di Direttiva del Parlamento Europeo concernente il trattamento delle acque reflue urbane.



Esempio di applicazione analisi untarget

Analisi effettuata sull'ingresso di un depuratore

Comounds											
Comounds per File											
Features per File											
mzVault Results											
mzCloud Results											
ChemSpider Results											
Neutral Losses											
Input Files											
Specialized Traces											
Study Information											
	Tags	Checked	Name	Formula	Annot. Source	Annot. ΔMass [ppm]	Calc. MW	m/z	RT [min]		
1	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	tolytriazole	C7 H7 N3	■ ■ ■ ■ ■	0.40	133.06405	134.07133	10.630		
2	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Citalopram	C20 H21 F N2 O	■ ■ ■ ■ ■	1.28	324.16421	325.17148	11.143		
3	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Clarithromycin	C38 H69 N O13	■ ■ ■ ■ ■	-0.13	747.47679	748.48407	13.140		
4	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Diclofenac	C14 H11 Cl2 N O2	■ ■ ■ ■ ■	0.55	295.01684	296.02415	15.418		
5	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Amisulpride	C17 H27 N3 O4 S	■ ■ ■ ■ ■	0.00	369.17223	370.17950	7.513		
6	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Hydrochlorothiazide	C7 H8 Cl N3 O4 S2	■ ■ ■ ■ ■	-0.56	296.96431	295.95703	5.040		
7	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Metoprolol	C15 H25 N O3	■ ■ ■ ■ ■	0.40	267.18355	268.19083	10.192		
8	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Venlafaxine	C17 H27 N O2	■ ■ ■ ■ ■	-0.05	277.20417	278.21144	10.983		
9	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	1,2,3-Benzotriazole	C6 H5 N3	■ ■ ■ ■ ■	0.01	119.04835	120.05563	9.405		
10	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Carbamazepine	C15 H12 N2 O	■ ■ ■ ■ ■	-0.03	236.09496	237.10223	11.747		
11	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Irbesartan	C25 H28 N6 O	■ ■ ■ ■ ■	-0.32	428.23232	429.23961	13.463		
12	● ○ ○ ○ ○ ○	<input type="checkbox"/>	Candesartan	C24 H20 N6 O3	■ ■ ■ ■ ■	-0.62	440.15941	441.16672	12.248		

Mediante l'approccio untarget sono stati identificati anche gli analiti previsti dalla proposta di Direttiva sulle acque reflue senza che questi fossero stati prestabiliti come analiti di interesse nel metodo di acquisizione.



Candesartan

Benzotriazole

Carbamazepine

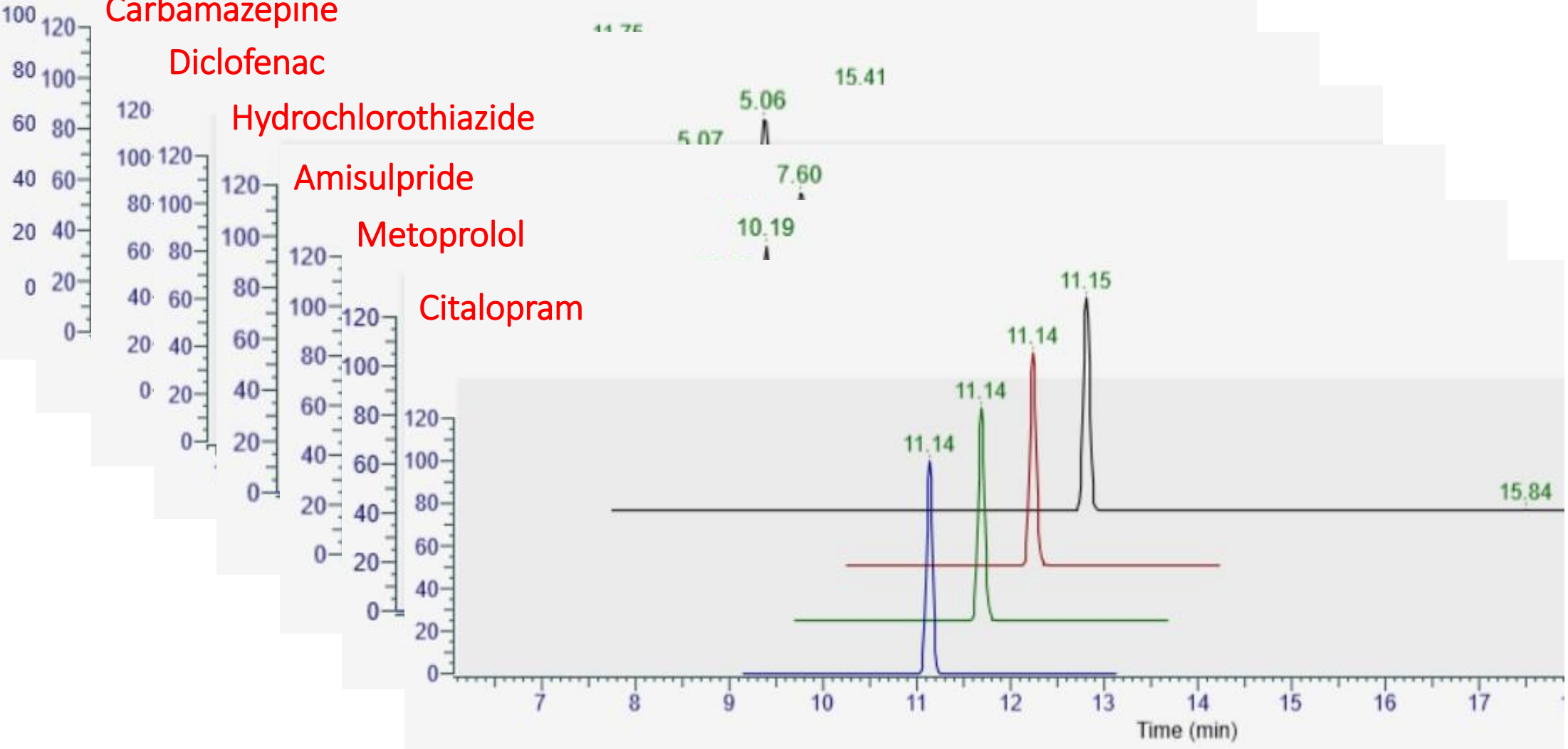
Diclofenac

Hydrochlorothiazide

Amisulpride

Metoprolol

Citalopram





GRAZIE!

Paolo Vicentini - Responsabile Qualità, Sostenibilità, Sicurezza e Ambiente Padania Acque SpA
p.vicentini@padania-acque.it

Matteo Dal Conte - Responsabile Laboratorio Padania Acque SpA
m.dalconte@padania-acque.it