

# *ACEA Elabori – Identificazione e quantificazione di microplastiche in campioni di acqua*

Relatore: Valentina Gioia

Chi siamo



## QUALITÀ E CONOSCENZA

1.000

ANALITI ACCREDITATI –  
(UNI EN ISO 17025 – DAL 1997)



LAB N° 0910

150

Metodi ACCREDITATI –  
(UNI EN ISO 17025 – DAL 1997)

- ca. 500 APPARECCHIATURE per un valore di 7 milioni di euro
- più di 50 strumenti a elevata tecnologia (HRMS/TOF/MS-MS/ICP-MS/Microscopia Raman/Scintillazione Liquida, PCR,....)

## ANALISI

1.200.000



ACQUE  
POTABILI

500.000



ACQUE  
REFLUE

250.000

> 60.000 per

PROGETTI DI RICERCA



RIFIUTI

290.000

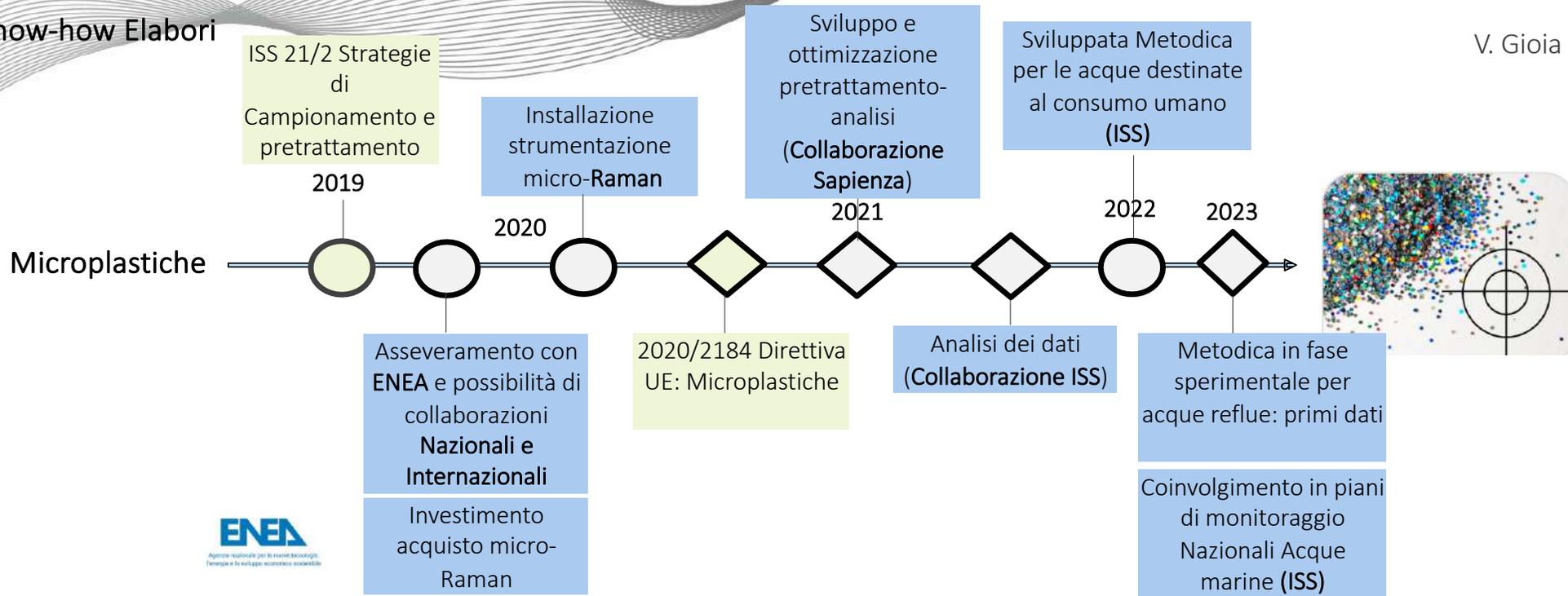


MONITORAGGI  
AMBIENTALI

40.000

# Know-how Elabori

V. Gioia 



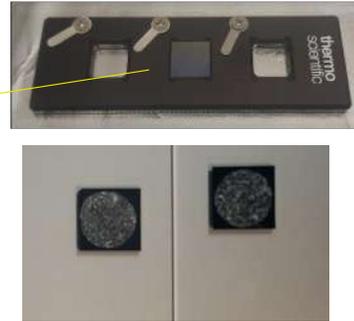
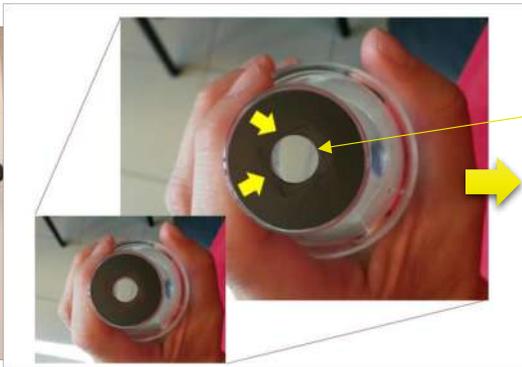
- ISO/CD 16094-2  
 Water quality — Analysis of microplastic in water — Part 2: Vibrational spectroscopy methods for waters with low content of suspended solids including drinking water.

- Nuova bozza "DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment " ex 91/271

# Il metodo analitico

V. Gioia 

## Aspetti generali relativi a campionamento e filtrazione



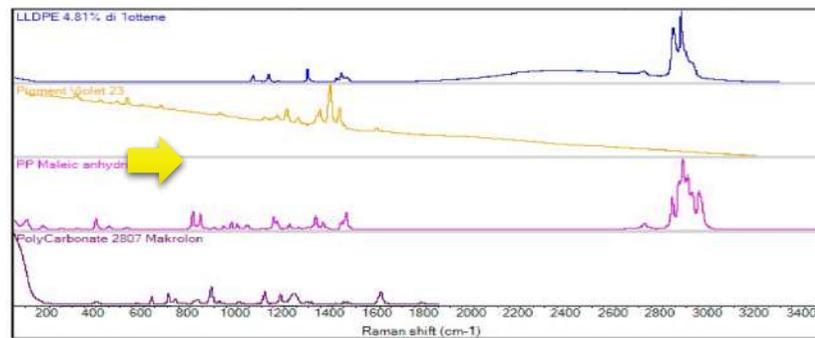
### Materiale campionamento

- Acqua (sample)
- Acqua ultra-pura
- Matracci in vetro con tappo in vetro

- Sistema filtrante con setto poroso
- Guarnizioni in gomma

- Filtri in silicio
- 1cm x 1cm
- Porosità 1  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$

- DX3 Thermo-Fisher\_Software OMNIC  
Laser 532 nm 0.1-10mW



- Tempi
- Fragilità del filtro
- Inquinamento degli accessori filtranti
- Inquinamento indumenti e mascherine
- Necessità vetreria apposita
- Gestione dei volumi sotto cappa a flusso laminare



## Ottimizzazione pretrattamento

V. Gioia 



### Acque da destinare al consumo umano:

- 1) 10X screening routine ( $> 30 \mu\text{m}$ )
- 2) 20X specialistica ( $10\text{-}30\mu\text{m}$ )
- 3) 50X altamente specialistica ( $5\text{-}10\mu\text{m}$ )

### Pretrattamento:

HCl  $\rightarrow$  pH3 15min.



### Acque marine:

- 1) 10X screening ( $> 106 \mu\text{m}$ )

### Pretrattamento:

- HCl pH 3 \15min.
- Pre-filtrazione
- Sonicazione e digestione filtro a caldo
- Filtrazione su filtro macroporus silicon membrane  $5\mu\text{m}$  ( $10\text{x}10\text{mm}$ ).



### Effluente impianto depurazione:

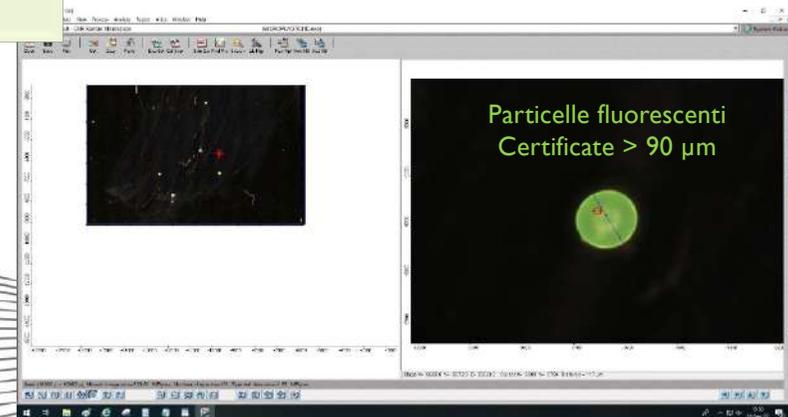
- 1) 10X screening ( $> 106 \mu\text{m}$ )

### Pretrattamento:

1. Attacco in  $\text{H}_2\text{O}_2$ / agitazione/ a caldo.
2. Attacco in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ / agitazione.

### Criticità generali e soluzioni

- RECUPERI
- RIPETIBILITÀ
- RIPRODUCIBILITÀ
- OMOGENEITÀ DEL CAMPIONE
- VOLUME RAPPRESENTATIVO?



# Influenza dei parametri di acquisizione

# Il metodo analitico

V. Gioia 

Filtro macroporus silicon membrane 5µm: acqua potabile

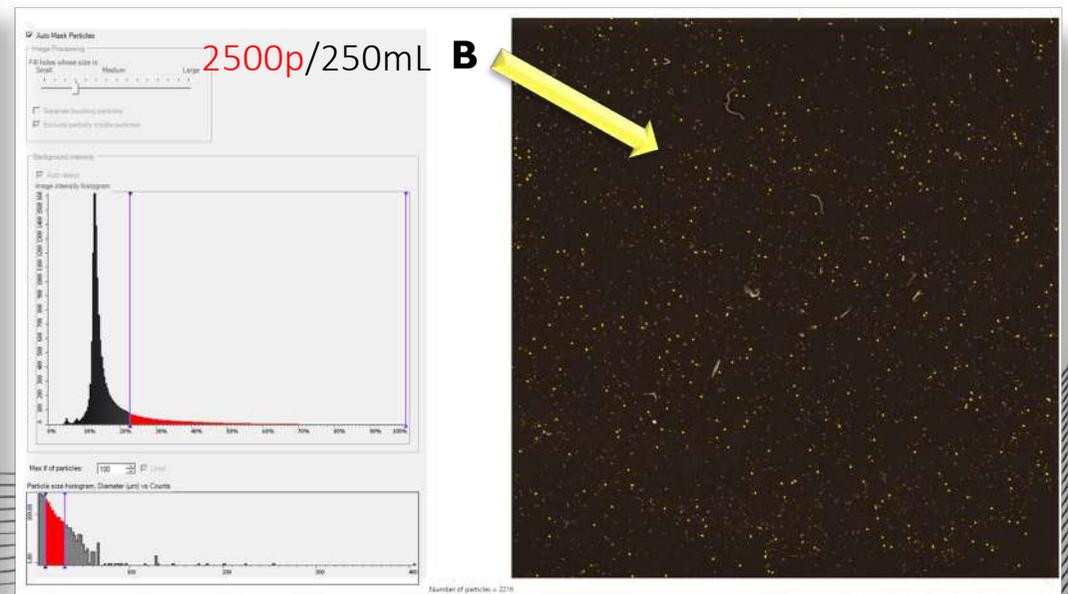
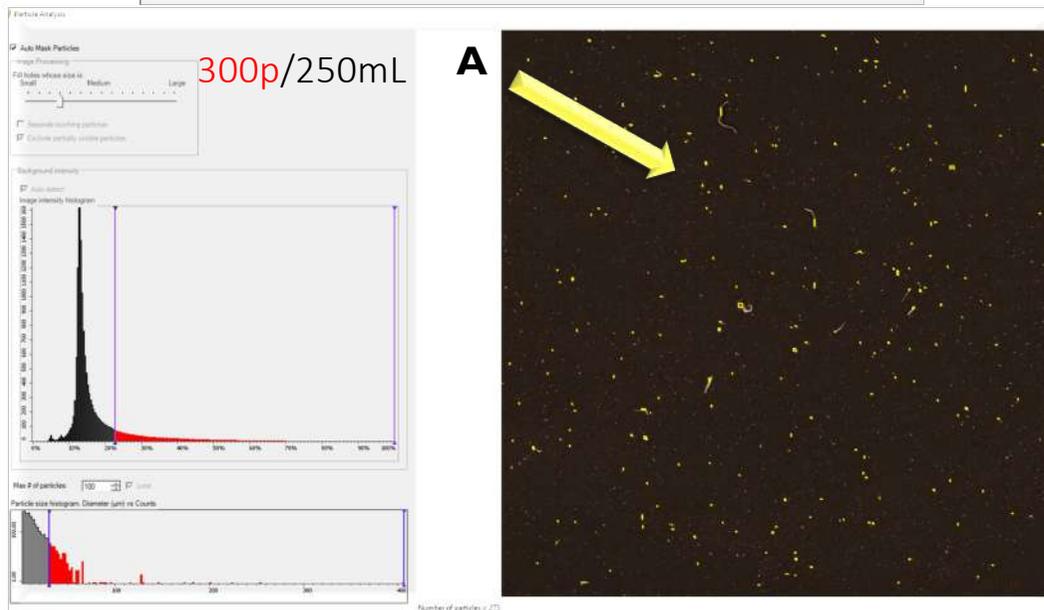
- *Image Intensity' range*
- *intervallo dimensionale*
- *tempo acquisizione*
- *ripetizioni acquisizione*
- *potenza laser*



INGRANDIMENTO	NO AF	AF
10x	4 min	20 min
20x	8 min	2 ½ h
50x	43 min	8-9 h

- 20X
- Area 7x7mm ~ 2h → Particelle >30µm
- 1.5h analisi spettri

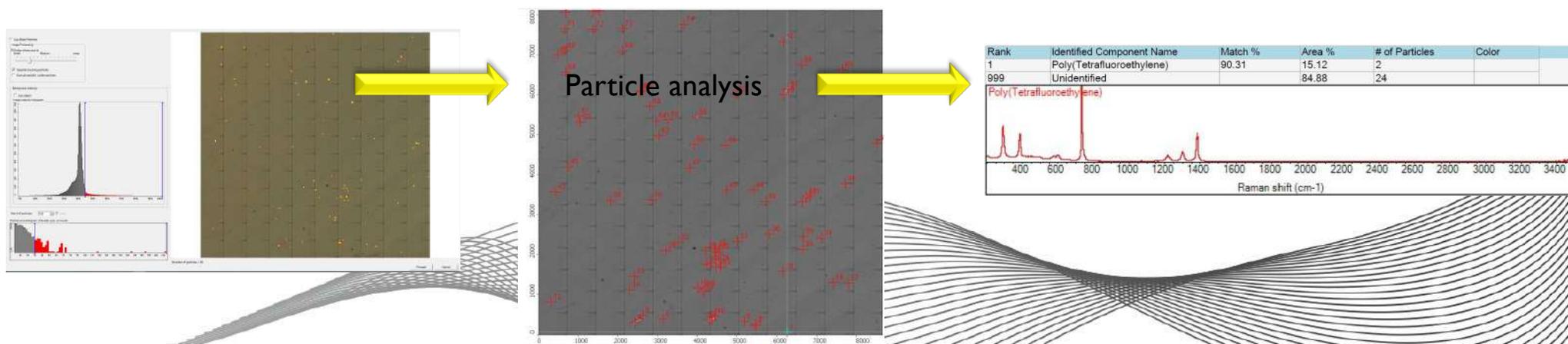
- 20X
- Area 7x7mm ~ 2h → Particelle 10-30µm
- 10h analisi spettri



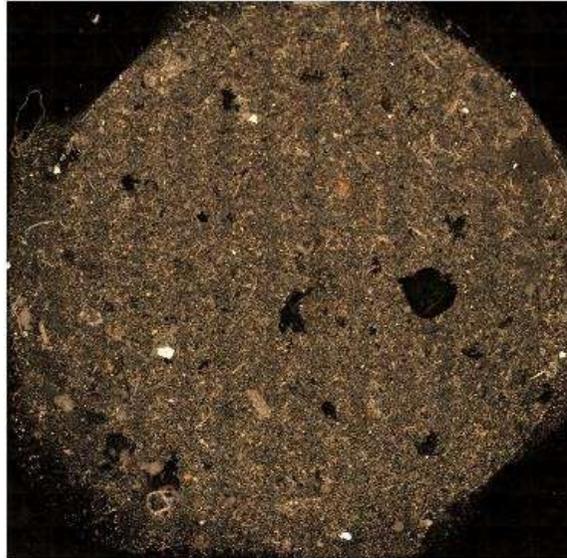
# Alcuni dati: omogeneità campione

Filtro macroporus silicon membrane 5µm: acqua di falda

Matrice	Aliquote da 250 mL	N.particelle	Tipologia	Particelle/ 1L
Acqua di falda A	Aliquota 1	5	3 PET, 2 PTFE	
	Aliquota 2	0		3 PET
	Aliquota 3	0		2 PTFE
	Aliquota 4	0		
Acqua di falda B	Aliquota 1	0		
	Aliquota 2	0		
	Aliquota 3	1	1 PP	1 PP
	Aliquota 4	0		
Acqua di falda C	Aliquota 1	0		
	Aliquota 2	0		/
	Aliquota 3	0		
	Aliquota 4	0		



Filtro macroporus silicon membrane 5µm: acqua di mare

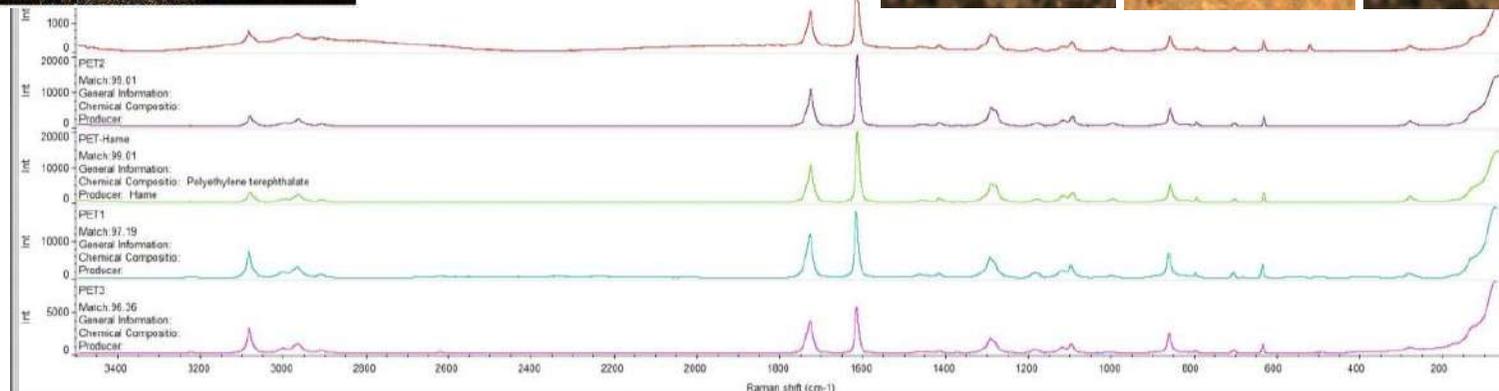
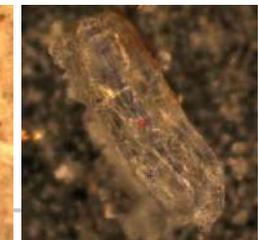
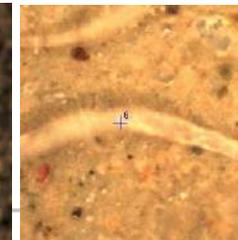
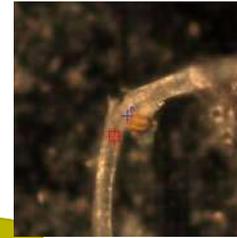


Parametri di acquisizione automatica (10x)

- Collect exposure time (sec): 5.0
- Preview exposure time (sec): 5.0
- Sample exposure: 2
- Desired S/N: 100
- Maximum collect time (min): 2
- Laser Power (max 10mW): 1.0

Acquisizione manuale particelle sospette punta e spara 10x

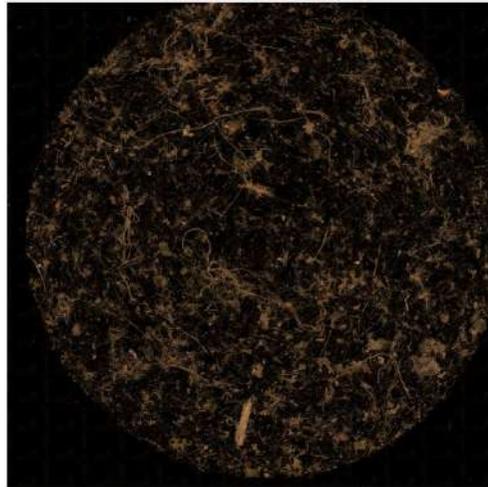
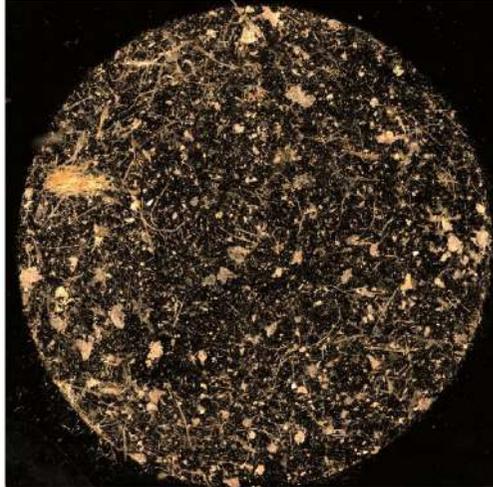
- Collect exposure time (sec): 5.0
- Preview exposure time (sec): 5.0
- Sample exposure: 2 o 12
- Desired S/N: 300
- Maximum collect time (min): 2
- Laser Power (max 10mW)



Index	Match	Compound Name	Library Name
1	97.01	PET2	Polymers&Additives Packaging
2	99.01	PET-Hame	Polymers&Additives Packaging
3	97.19	PET1	Polymers&Additives Packaging
4	96.36	PET3	Polymers&Additives Packaging



Effluente impianto, pretrattamento a base  $H_2O_2$



Si nota:

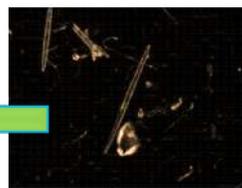
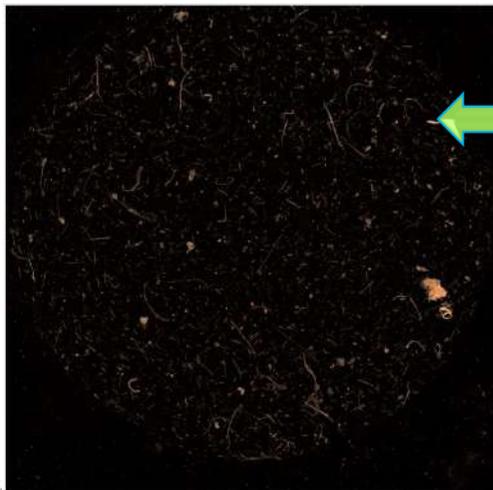
- Sovrapposizione
- Agglomerazione
- Presenza di fiocchi



Analisi a  $\mu$ -Raman non conclusiva



Effluente impianto, pretrattamento a base  $H_2O_2 + H_2SO_4$



N. particelle: 2318 con algoritmo automatico  $\rightarrow$  Tempi analisi > 12h  $\rightarrow$   
**Non sostenibile**

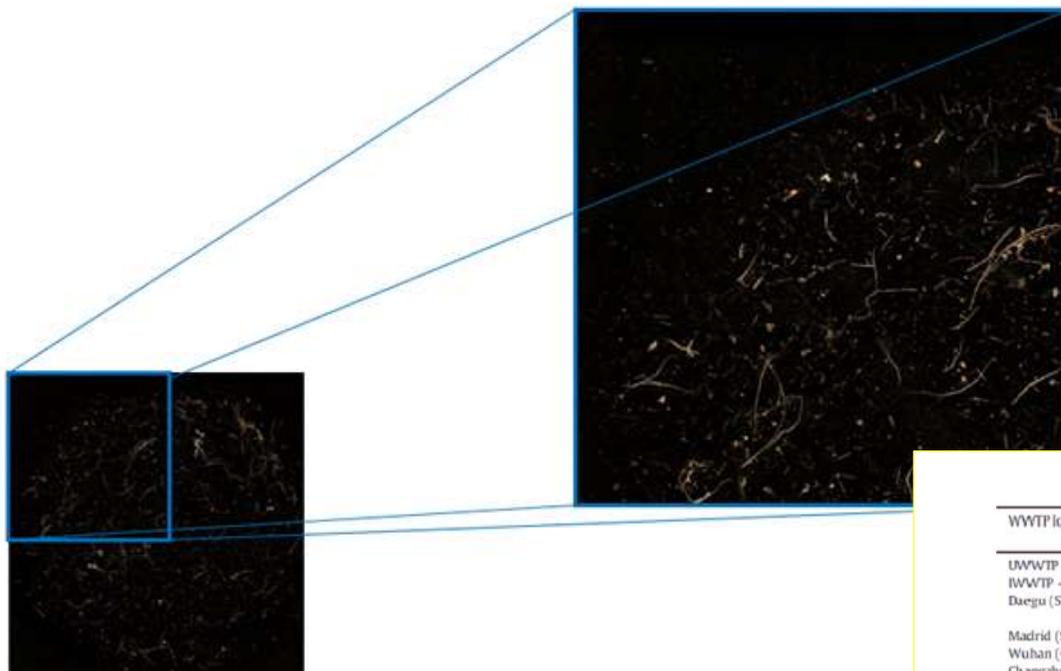
Criticità: influenza dei pretrattamenti sulle fibre sintetiche

## Alcuni dati: effluente

Effluente impianto, pretrattamento a base H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → Analisi ¼ di filtro

L'analisi di ¼ del filtro mediante riconoscimento automatico permette di ridurre i tempi di acquisizione spettri (ca. 2 ore)

V. Gioia 



Identified Component Name	Match %	Length (µm)	Width (µm)
LLDPE	98,44	78,8	38,2
PP	88,79	31,4	26,9
PolyCarbonate	78,59	42,2	32,7
Polyethylene	69,05	178	106,6
Polypropylene, Isotactic	67,81	65,7	34,5
Polycarbonate	66,6	116	56
Polycarbonate	62,69	33,8	24,2

WWTP location	Treatment	Influent (MP/L)	Effluent (MP/L)	Removal efficiency (%)	MPs per day released	References
UWWTP - Cádiz	Secondary (AS)	645.03 ± 182.24	16.40 ± 7.85	97.20	1.49–1.94 · 10 <sup>9</sup>	Present study
IWWTP – Cádiz	Secondary (AS)	1567.49 ± 413.18	131.35 ± 95.36	91.62	1.07–2.64 · 10 <sup>7</sup>	Present study
Daegu (South Korea)	Tertiary (C–F)	4200–31,400	33–297	98	0.88–139 · 10 <sup>9</sup>	(Hidayaturrahman and Lee, 2019)
Madrid (Spain)	Tertiary (D–N)	171 ± 43	10.7 ± 5.2	93.7	3 · 10 <sup>8</sup>	(Edo et al., 2019)
Wuhan (China)	Secondary (AS)	79.9 ± 9.3	28.4 ± 7	64.4	5.7 · 10 <sup>8</sup>	(Liu et al., 2019)
Changzhou (China)	Secondary (AS)	79.3 ± 0.94–342.67 ± 73	3.63 ± 0.46–13.63 ± 2.63	89.17–97.15	N.A.	(Xu et al., 2019)
Kenkaveronniemi (Finland)	Tertiary (MBR)	57.6 ± 12.6	0.4	98.3	N.A.	(Lares et al., 2019)
Paris (France)	Secondary (BIO)	260–320	14–50	83–95%	8.4 · 10 <sup>8</sup>	(Dris et al., 2018)
Vancouver (Canada)	Secondary (trickling filters)	31.1 ± 6.70	0.5 ± 0.2	97.1–99.1	3.2–9.7 · 10 <sup>7</sup>	(Gies et al., 2018)

Tabella 4: MPs rilasciate in ambiente in differenti studi (Franco et al., 2021)

## Obiettivi futuri

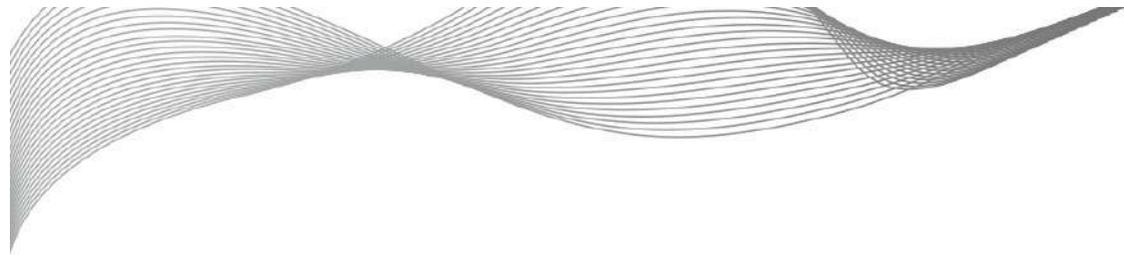
- Migliorare il processo di digestione/trattamento per matrici più complesse
- Continuare partecipazione a Proficiency Test/ Partecipare al miglioramento dei PT sul mercato
- Ricercare soluzioni filtranti più innovative
- Valutazione abbattimento negli impianti



DIRECTIVE OF THE  
EUROPEAN  
PARLIAMENT AND OF  
THE COUNCIL  
concerning urban  
wastewater treatment  
(recast)

### Microinquinanti organici

Indicators	Minimum percentage of removal
Substances that can pollute water even at low concentrations	80 %



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

