

Applicazione nuova direttiva acque reflue UE 2024/3019: Tecniche analitiche per il monitoraggio dei microinquinanti organici

**Corso di Formazione
Confservizi CISPEL Lombardia
LAB Italia
17 Giugno 2025**

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



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 con il **DPR 236 del 1988**.

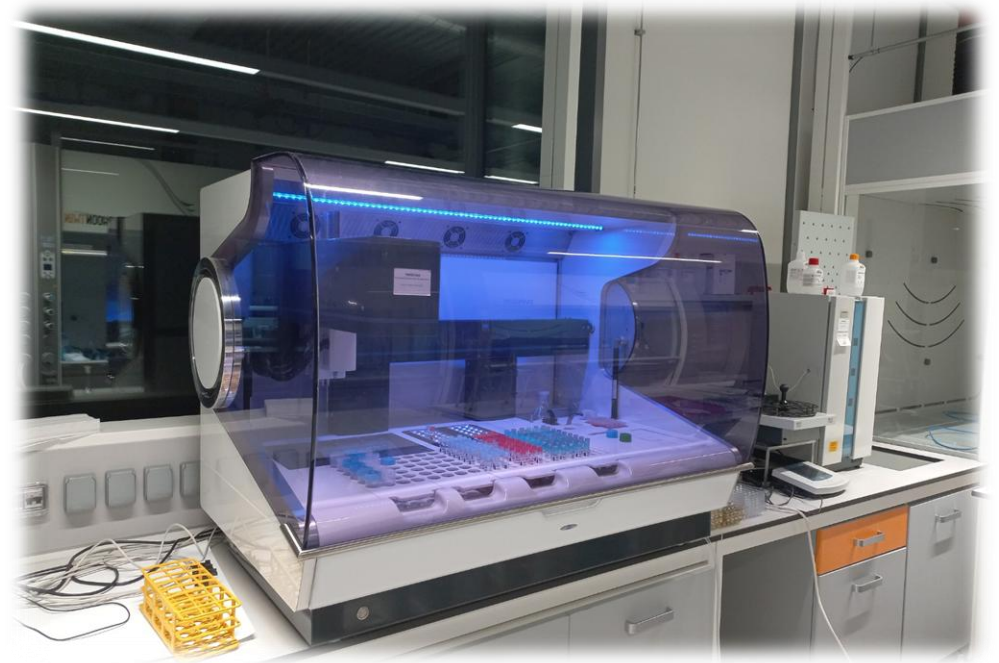


Il laboratorio di Padania Acque oggi

11 operatori (2 addetti al campionamento)

Numero parametri eseguiti annualmente: 385000

Numero campioni eseguiti annualmente: 15700



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

ACCREDIA
ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO



Il laboratorio di Padania Acque oggi



Strumentazione

- ICP-OES
- ICP-MS
- 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

- 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...



Nuova direttiva europea acque reflue



Gazzetta ufficiale
dell'Unione europea

IT
Serie L

2024/3019

12.12.2024

DIRETTIVA (UE) 2024/3019 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

del 27 novembre 2024

concernente il trattamento delle acque reflue urbane

(rifusione)

(Testo rilevante ai fini del SEE)



Nuova direttiva europea acque reflue

Articolo 8

Trattamento quaternario

1. Gli Stati membri provvedono affinché gli scarichi provenienti dagli impianti di trattamento delle acque reflue urbane che trattano acque reflue urbane con un carico di **150000 a.e.** o più soddisfino, prima dello scarico nei corpi idrici recettori, i requisiti pertinenti per il trattamento quaternario di cui all'allegato I, parte B e tabella 3, in conformità dei metodi di monitoraggio e valutazione dei risultati stabiliti nell'allegato I, parte C, entro il:

- a) 31 dicembre **2033** per gli scarichi provenienti dal 20 % di tali impianti di trattamento delle acque reflue urbane;
- b) 31 dicembre **2039** per gli scarichi provenienti dal 60 % di tali impianti di trattamento delle acque reflue urbane;
- c) 31 dicembre **2045** per tutti gli scarichi provenienti da tali impianti di trattamento delle acque reflue urbane.



Nuova direttiva europea acque reflue

Articolo 8

Trattamento quaternario

4. Fatto salvo il paragrafo 1, gli Stati membri provvedono affinché gli scarichi di acque reflue urbane provenienti dagli agglomerati con **10000 a.e.** o più soddisfino, prima dello scarico in un'area inclusa nell'elenco di cui al paragrafo 2, i requisiti pertinenti per il trattamento quaternario di cui all'allegato I, parte B e tabella 3, in conformità dei metodi di monitoraggio e valutazione dei risultati stabiliti nell'allegato I, parte C, entro il:

- a) 31 dicembre **2033** per il 10 % di tali agglomerati;
- b) 31 dicembre **2036** per il 30 % di tali agglomerati;
- c) 31 dicembre **2039** per il 60 % di tali agglomerati;
- d) 31 dicembre **2045** per il 100 % di tali agglomerati.



Nuova direttiva europea acque reflue

Allegato I

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.**

I campioni su 24 ore proporzionali alla portata o basati sul tempo sono raccolti nel medesimo punto, esattamente definito, ai punti di scarico e, se necessario, ai punti di ingresso dell'impianto di trattamento delle acque reflue urbane. Tuttavia, se per il monitoraggio dei microinquinanti si utilizza la campionatura basata sul tempo, i campioni sono su 48 ore.



Elenco degli inquinanti proposti nella direttiva

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

FARMACO

ANTIBIOTICO

APPLICAZIONI
INDUSTRIALI



Nuova direttiva europea acque reflue

Articolo 21

Controlli

3. Per tutti gli agglomerati con oltre **10000 a.e.** o più gli Stati membri provvedono affinché le autorità competenti o gli organismi abilitati monitorino, ai punti di ingresso e ai punti di scarico degli impianti di trattamento delle acque reflue urbane, la concentrazione e il carico in tali acque degli elementi seguenti:

b) i parametri che figurano nell'allegato III, parte B, della direttiva (UE) 2020/2184, se le acque reflue urbane sono scaricate in un bacino idrografico di cui all'articolo 8 di detta direttiva; conformemente ai quali le sostanze per- e polifluoroalchiliche (per- and polyfluoroalkyl substances — PFAS) gli Stati membri possono scegliere di utilizzare uno o entrambi i parametri «**PFAS Totale**» e «**Somma di PFAS**» quando è disponibile una metodologia conformemente all'atto di esecuzione di cui al paragrafo 5;



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

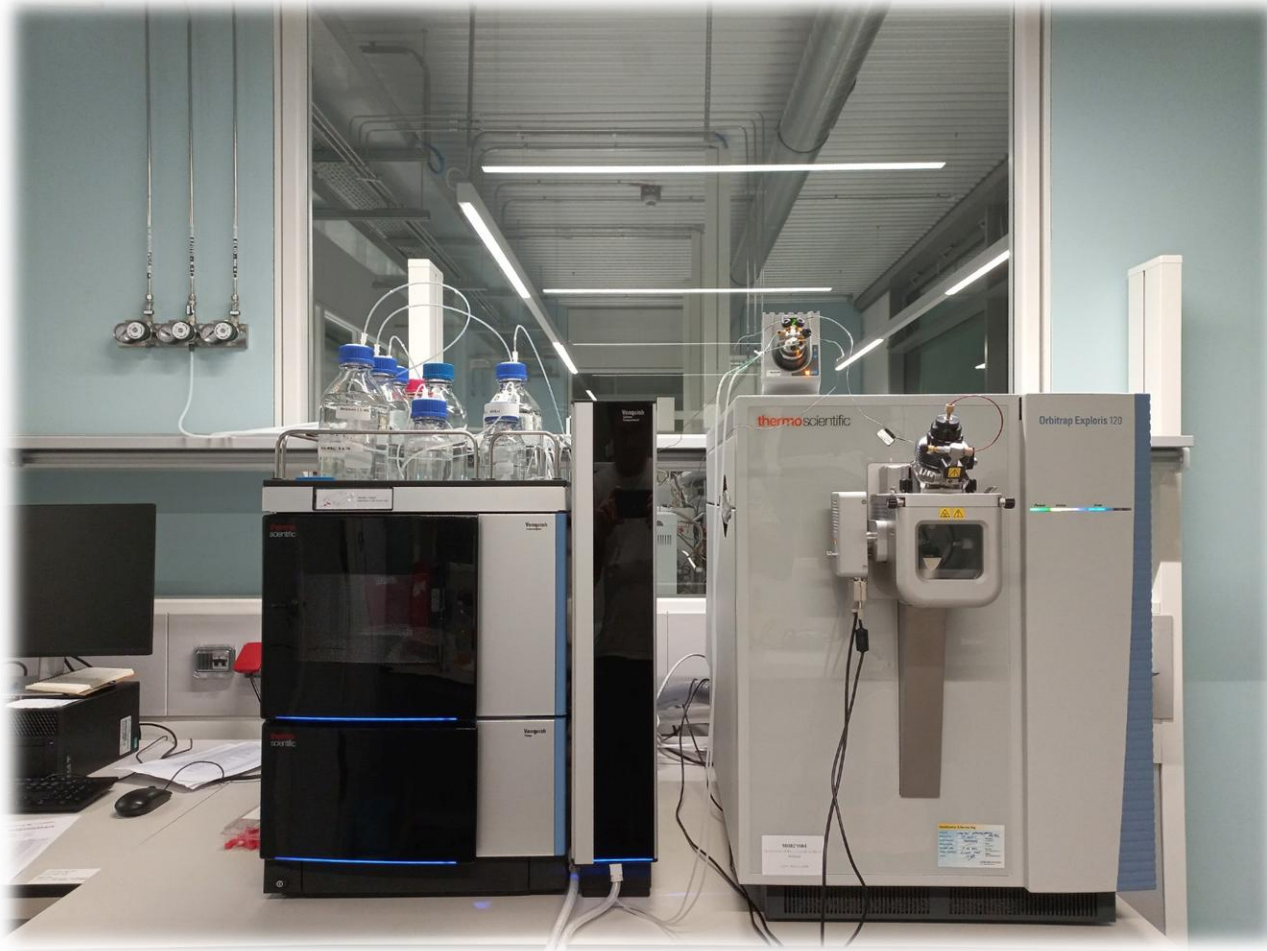
LC-HRMS

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 Direttiva UE 2024/3019.



Esempio di applicazione analisi untarget

Analisi effettuata sull'ingresso di un depuratore

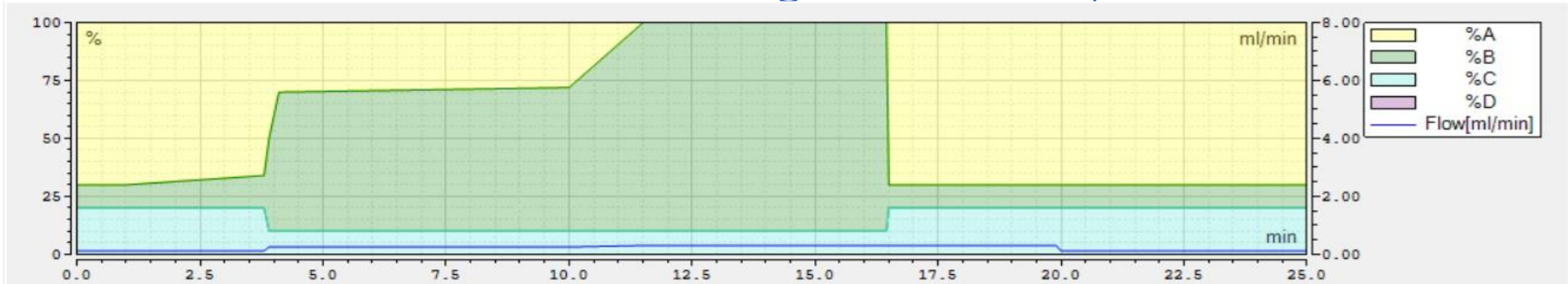
Compounds										
Compounds per File										
Features per File										
mzVault Results										
mzCloud Results										
ChemSpider Results										
Neutral Losses										
Input Files										
Specialized Traces										
Study Information										
	Tags	Checked	Name	Formula	Annot. Source	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 Direttiva sulle acque reflue senza che questi fossero stati prestabiliti come analiti di interesse nel metodo di acquisizione.



Esempio di applicazione analisi untarget

Analisi effettuata sull'ingresso di un depuratore



No	Time	Flow [ml/min]	%B	%C	%D	Curve
1	0.000		Run			
2	0.000	0.110	10.0	20.0	0.0	5
3	1.000	0.110	10.0	20.0	0.0	5
4	3.800	0.110	14.0	20.0	0.0	5
5	3.900	0.250	40.0	10.0	0.0	5
6	4.100	0.250	60.0	10.0	0.0	5
7	10.000	0.250	62.0	10.0	0.0	5
8	11.500	0.300	90.0	10.0	0.0	5
9	16.450	0.300	90.0	10.0	0.0	5
10	16.500	0.300	10.0	20.0	0.0	5
11	19.900	0.300	10.0	20.0	0.0	5
12	20.000	0.110	10.0	20.0	0.0	5
13	New Row					
14	25.000		Stop Run			

Colonna: Hypersil GOLD (Thermo Scientific) 150 mm x 2,1 mm
– 1,9 μ m Particle Sz.

Eluente A: Acqua

Eluente B: Metanolo

Eluente C: Acqua-Metanolo 50:50, Tampone Ammonio
Formiato 50 mmol/L, Acido Formico 1%

V iniezione: 100 μ L



Candesartan

Benzotriazole

Carbamazepine

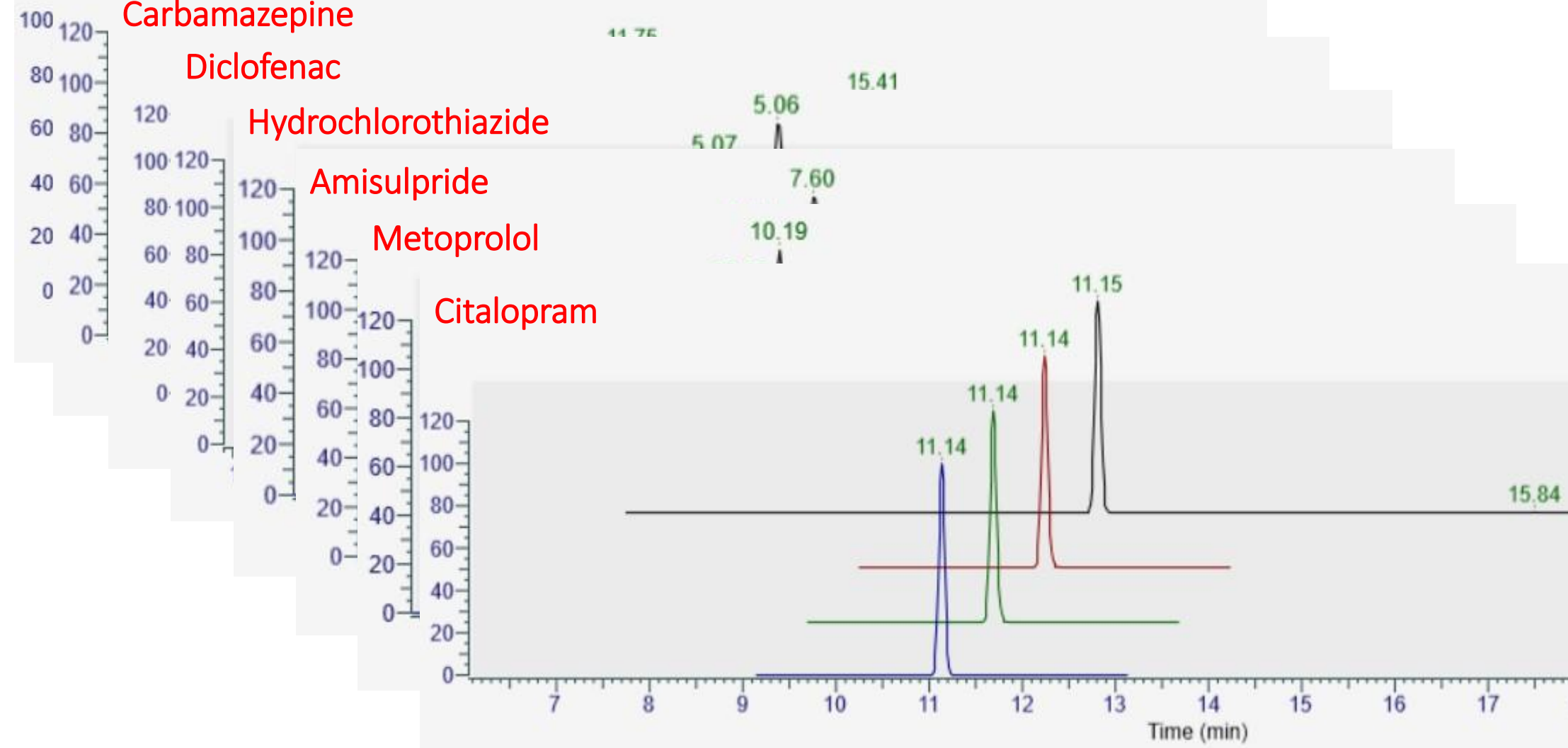
Diclofenac

Hydrochlorothiazide

Amisulpride

Metoprolol

Citalopram





GRAZIE!

*Matteo Dal Conte - Responsabile Laboratorio Padania Acque S.p.A.
m.dalconte@padania-acque.it*
