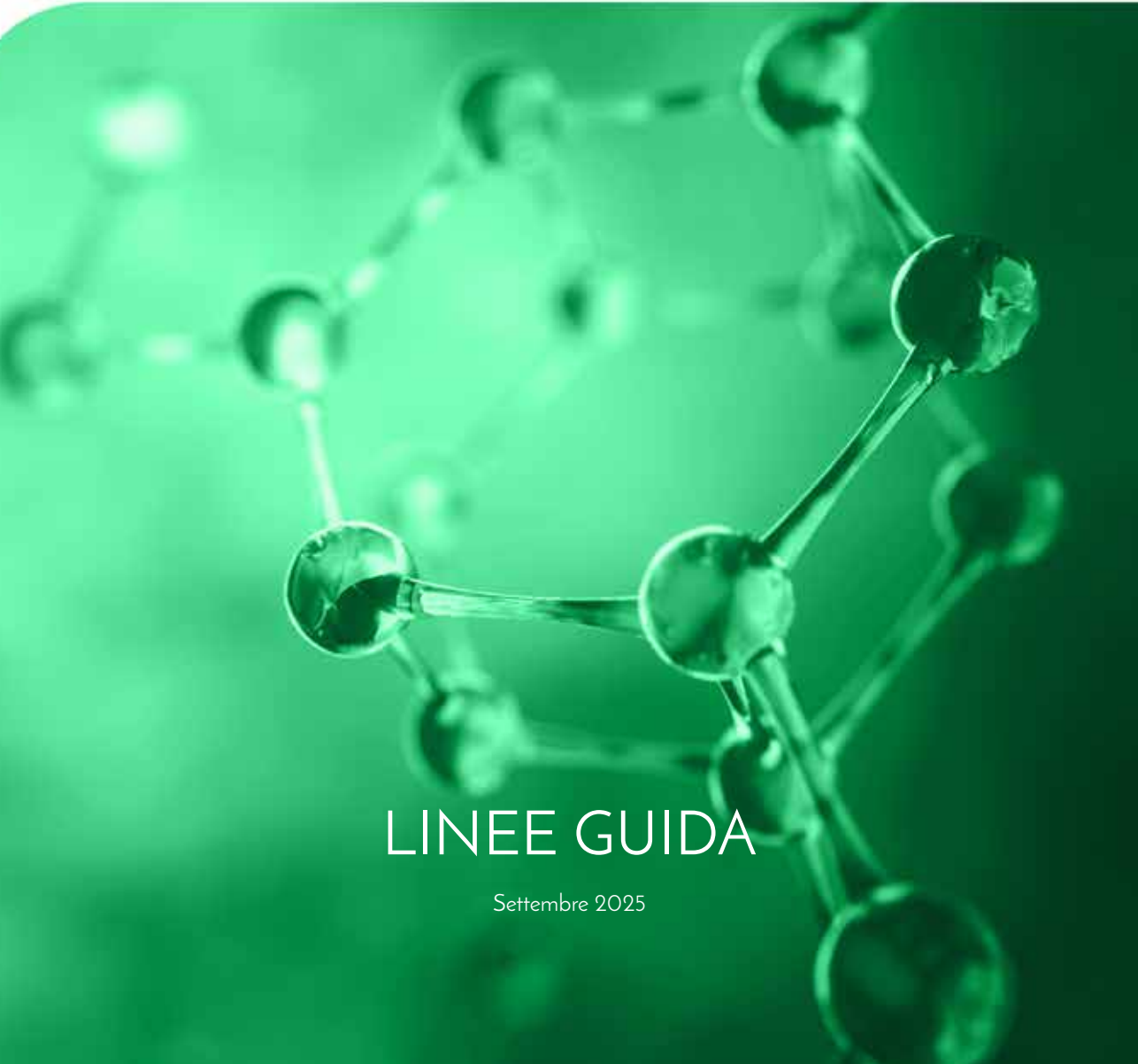


FRAGRANZE SINTETICHE IN AMBIENTE ACQUATICO



LINEE GUIDA

Settembre 2025

© LE2C - Lombardy Energy Cleantech Cluster - 2025

ISBN: 9788894555745



Il contenuto del documento è di proprietà di Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C).

Il documento è distribuito nei termini e nelle condizioni relativi alla licenza Creative Commons Attribuzione 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Progettazione grafica a cura di creative-farm.it

Stampato nel mese di ottobre 2025 presso il Centro Stampa di Neri Cristiano, Milano, Italia

PUBBLICAZIONE

Le linee-guida sulle fragranze sintetiche in ambiente acquatico sono state sviluppate nell'ambito delle attività del **Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE)**, coordinato da Gianni Tartari e Giovanni Bergna per conto di Lombardy Energy Cleantech Cluster, attivo da febbraio 2018.

Data pubblicazione: **settembre 2025**.

CURATORI DEL VOLUME

L'edizione del volume è stata curata, per conto del Lombardy Energy Cleantech Cluster da Gianni Tartari (LE2C), Giovanni Bergna (Lariana Depur), Luca Penserini (Politecnico di Milano).

AUTORI DELLA GUIDA

Alla stesura delle Linee Guida hanno contribuito come autori:

Stefano Tasselli, Istituto di Ricerca Sulle Acque, CNR-IRSA, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB)

Licia Guzzella, Istituto di Ricerca Sulle Acque, CNR-IRSA, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB)

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano tutti i partner dei progetti di ricerca che hanno collaborato alla raccolta dei dati sulle fragranze sintetiche in Lombardia. In particolare, per la presenza nelle acque reflue, si ringraziano tra i partner del progetto PerFORM WATER 2030, ID 240750 (POR FESR 2014–2020 Asse I-Accordi per la Ricerca e l'Innovazione): CAP Holding S.p.A., Società italiana acetilene e derivati S.p.A. (S.I.A.D S.p.A.), Veolia Water Technologies Italia S.p.A. e Politecnico di Milano. Per la raccolta di dati nell'ecosistema del Lago Maggiore si ringrazia la Commissione Internazionale per la Protezione delle acque Italo-Svizzere (CIPAIS).

Gli autori desiderano inoltre ringraziare la Dott.ssa Eleonora Pasinetti e la Dott.ssa Michela Peroni di S.I.A.D S.p.A. per il prezioso contributo nell'elaborazione dei dati raccolti nelle acque reflue e la Dott.ssa Michela Rogora e la Dott.ssa Arianna Orrù del CNR-IRSA di Verbania per il loro contributo relativo alle analisi chimiche delle acque dei tributari del Lago Maggiore.

Gli Autori della presente Linea Guida desiderano ringraziare il Presidente e l'intero Staff del Lombardy Energy Cleantech Cluster per aver sostenuto questa iniziativa editoriale e i Curatori del Volume per aver consentito la realizzazione di questo documento, seguendone in particolare la parte editoriale.

Si ringraziano, inoltre, tutti i partecipanti al Sottogruppo di Lavoro "Monitoraggio e Tecniche Analitiche" (SdL-MTA) del Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti per aver sostenuto la pubblicazione di questa guida.

PREFAZIONE



Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C) conferma il proprio impegno per la tutela della qualità delle acque e la sostenibilità ambientale con la pubblicazione di questa seconda Linea Guida dedicata alle fragranze sintetiche in ambiente acquatico. Questo documento rappresenta un ulteriore passo avanti nel percorso intrapreso dal Cluster e si affianca al secondo volume scientifico *"Inquinanti Emergenti: Monitoraggio, Rischio e Rimozione"* (2025), contribuendo a costruire un quadro sempre più completo e operativo sulle sfide legate ai contaminanti emergenti.

Dopo la pubblicazione del primo volume *"Inquinanti Emergenti. Quadro delle conoscenze sulla presenza, le tecnologie di contenimento e lo stato della ricerca su microinquinanti e microplastiche nei comparti acquatici lombardi"* (2020) e della prima Linea Guida del 2023, *"Campionamento, separazione e caratterizzazione di plastiche in ambienti fluviali e lacustri"*, il Gruppo di Lavoro sui Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE) ha continuato a lavorare per fornire strumenti concreti e metodologie standardizzate per il monitoraggio e la gestione di queste sostanze. Un impegno che supporta l'elaborazione di politiche regionali efficaci e la salvaguardia degli ecosistemi acquatici.

La pubblicazione di questo nuovo documento consolida il percorso intrapreso dal Cluster e dimostra come la collaborazione tra università, enti di ricerca e istituzioni possa tradursi in contributi pratici e affidabili per la gestione dei rischi ambientali. LE2C intende proseguire su questa strada, promuovendo lo sviluppo di ulteriori Linee Guida e rafforzando così il proprio ruolo di punto di riferimento nella protezione delle risorse idriche e nella diffusione di pratiche sostenibili.

Desidero ringraziare tutti gli esperti e professionisti coinvolti, il cui contributo è stato determinante. La protezione dell'ambiente acquatico, la gestione responsabile delle risorse e la sicurezza pubblica sono sfide che richiedono uno sforzo condiviso. Questa Linea Guida rappresenta un passo concreto in questa direzione, a beneficio delle comunità e delle generazioni future.

15 settembre 2025

Carmen Disanto
Direttrice del Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C)

PREMESSA



Il Gruppo di Lavoro Microinquinanti Emergenti (GdL-MIE), costituito nel 2018 dal Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C), ha l'obiettivo di esaminare lo stato delle conoscenze sulla presenza, diffusione e pericolosità dei microinquinanti emergenti (MIE) e delle microplastiche (MP) nell'ambiente acquatico.

Fin dall'inizio il GdL-MIE ha visto il coinvolgimento di Regione Lombardia, interessata a utilizzare le conoscenze per indirizzare la gestione delle risorse idriche, con la quale nel 2022 il Lombardy Energy Cleantech Cluster (LE2C) ha siglato un "Protocollo di intesa" volto a facilitare e rafforzare la finalizzazione dei risultati ottenuti dal Gruppo di Lavoro.

Al GdL-MIE hanno aderito su base volontaria 32 enti della ricerca, università, delle aziende del servizio idrico integrato e di aziende che producono tecnologie per il trattamento delle acque, presenti in Lombardia. Questa collaborazione, come anticipato nella Prefazione, ha portato nel 2020 alla pubblicazione di un primo volume dal titolo "Inquinanti Emergenti" basato sui circa un milione di dati raccolti nella regione nell'arco di un decennio (1999-2009).

Il GdL-MIE ha continuato la sua attività che ha portato nel 2025 alla pubblicazione di un secondo volume dal titolo "Inquinanti Emergenti: monitoraggio, rischio e rimozione" 27 enti.

Nel periodo di transizione tra la prima e la seconda pubblicazione il GdL-MIE ha colto il suggerimento del Dipartimento di Bioscienze dell'Università di Milano di pubblicare un contributo tecnico, a supporto del primo volume, nell'intento di diffondere contenuti su temi innovativi che solitamente trovano difficoltà ad entrare nella prassi quotidiana del sistema gestionale istituzionale che sovrintende il monitoraggio della qualità delle acque. A tale scopo il Cluster LE2C, in accordo con i membri del GdL-MIE, ha avviato la serie "Linee Guida" pubblicando come primo fascicolo nel dicembre 2023 un documento metodologico dal titolo "Campionamento, separazione e caratterizzazione di plastiche in ambienti fluviali e lacustri".

Questo secondo fascicolo delle "Linee Guida" nasce anch'esso con l'intento di diffondere contenuti tecnici e metodologici che al momento della pubblicazione non trovano particolare attenzione nel sistema di monitoraggio istituzionale per il contenuto innovativo e non ancora entrato nella prassi. In tal modo il Cluster LE2C conferma l'intento di dare il proprio contributo alla diffusione di temi di frontiera, con un intento anticipatorio di supporto per chi è chiamato ad operare nella gestione della qualità delle acque.

La linea guida "Fragranze sintetiche in ambiente acquatico" nasce dall'esigenza di promuovere una maggiore consapevolezza sull'importanza delle fragranze sintetiche, composti artificiali ampiamente utilizzati nella vita quotidiana poiché presenti nella maggior parte dei prodotti destinati alla cura della persona e alla pulizia domestica. Sebbene recenti evidenze scientifiche abbiano messo in luce la loro potenziale persistenza nell'ambiente, la capacità di bioaccumulo e la tossicità per gli organismi viventi, ad oggi manca un quadro normativo specifico che ne disciplini l'impiego e il rilascio negli ecosistemi. A ciò si aggiunge una significativa carenza di dati relativi alla loro diffusione sul territorio nazionale, nonostante in Italia il consumo pro-capite di detergenti risulti superiore alla media europea.

In tale contesto, a partire dal 2017, il CNR-IRSA ha avviato uno studio sistematico su questi composti con l'obiettivo di colmare il vuoto conoscitivo esistente, focalizzando l'attenzione sui comparti acquatici della Lombardia.

Scopo principale di questa linea guida è offrire una trattazione approfondita delle fragranze sintetiche, fornendo informazioni aggiornate sugli aspetti normativi, sulla tossicità e sui metodi di campionamento e analisi, senza tralasciare le difficoltà tecniche che si incontrano nello studio di tali sostanze. Il documento presenta inoltre un quadro organico sulla presenza e concentrazione delle fragranze nei principali corpi idrici lombardi, riportando i dati raccolti negli anni dal CNR-IRSA e proponendo confronti con contesti internazionali.

Con la pubblicazione di questo documento il Cluster LE2C intende contribuire alla

diffusione delle conoscenze per questa categoria di inquinanti emergenti ancora poco studiati per dare un contributo all'approfondimento dei temi emergenti nella gestione sostenibile delle risorse idriche.

15 settembre 2025

Stefano Tasselli

***Assegnista di Ricerca presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Ricerca sulle
Acque di Brugherio***

Licia Guzzella

***Dirigente di Ricerca presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Ricerca sulle
Acque di Brugherio***

Gianni Tartari

Co-Chair Area di Competenza Water Energy Nexus, Lombardy Energy Cleantech Cluster

INDICE



●	PREFAZIONE	7
●	PREMESSA	9
●	INDICE	13
●	1. INTRODUZIONE	15
	1.1. Definizione, classificazione e utilizzo delle fragranze sintetiche	16
	1.2. Bioaccumulo e tossicità delle fragranze	19
	1.3. La normativa riguardante le fragranze sintetiche	19
●	2. GENERALITÀ SUI METODI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DELLE FRAGRANZE SINTETICHE	21
	2.1. Il rischio di contaminazione	22
	2.2. Campionamento e analisi di matrici liquide: acque di scarico e acque superficiali	23
	2.3. Campionamento di matrici solide: fanghi di depurazione, sedimenti e biota	25
	2.4. Pretrattamento dei campioni solidi	27
	2.5. Analisi quantitativa delle fragranze sintetiche	29
●	3. LE FRAGRANZE SINTETICHE NELLE ACQUE DI SCARICO E NEI FANGHI DI DEPURAZIONE	31
	3.1. Il contesto internazionale	32
	3.2. Il contesto nazionale e lombardo	34
●	4. LE FRAGRANZE SINTETICHE NEGLI ECOSISTEMI LOTICI E LENTICI: ACQUE SUPERFICIALI E SEDIMENTI DI FIUMI E LAGHI	39
	4.1. Il quadro internazionale	40
	4.2. La presenza delle fragranze sintetiche nelle acque e nei sedimenti dei corpi idrici lombardi	42
●	5. LE FRAGRANZE SINTETICHE NEGLI ECOSISTEMI LOTICI E LENTICI: COMPARTO BIOTICO	47
	5.1. Riscontri nel contesto internazionale della presenza di fragranze nel biota acquatico	48
	5.2. La presenza delle fragranze sintetiche nel biota acquatico dei corpi idrici lombardi	50
●	6. CONCLUSIONI	55
●	BIBLIOGRAFIA	57
●	APPENDICE	69

1. Introduzione



Le fragranze sintetiche fanno parte del gruppo dei cosiddetti Personal Care Products (PCPs), composti utilizzati principalmente nella produzione di articoli per la cura della persona e per la pulizia della casa come profumi, lozioni, prodotti per la cura dei capelli e della pelle, detersivi, ammorbidenti e deodoranti per ambienti (Clara et al. 2011). Negli ultimi anni numerosi studi hanno evidenziato la presenza di tali sostanze negli ecosistemi acquatici (acqua, sedimenti e organismi) nei quali, in base alle loro concentrazioni, sono in grado di provocare effetti dannosi per l'ambiente (Ebele et al. 2017). Per prevenire un ulteriore deterioramento dello stato delle acque e proteggere l'ambiente acquatico, nel 2000 è stata firmata la Direttiva Quadro sulle Acque dell'UE (2000/60/CE), che definisce (i) le strategie contro l'inquinamento delle acque, (ii) un elenco di sostanze prioritarie oggetto di monitoraggio e, infine, (iii) un quadro generale di diverse azioni da perseguire per la protezione delle acque interne superficiali, costiere, di transizione e sotterranee. I suoi obiettivi principali sono prevenire il deterioramento e proteggere gli ecosistemi acquatici, assicurandone un utilizzo sostenibile a lungo termine e perseguendo la graduale riduzione di sostanze inquinanti impedendone anche l'aumento. Attualmente, tra i PCPs, solo alcuni composti sono stati inclusi nell'elenco delle sostanze prioritarie della Direttiva Quadro 2022/1307/UE, tra i quali non risultano le fragranze sintetiche. Pertanto, rimangono aperte le discussioni circa il potenziale impatto di questi composti chimici sull'ambiente. Nel presente fascicolo vengono descritte le fragranze sintetiche, insieme alla loro classificazione e all'utilizzo. Sono poi discussi i principali aspetti legati alla loro potenziale tossicità e bioaccumulo insieme ai principali metodi di campionamento e analisi di questi composti in diverse matrici sia abiotiche, come acque e sedimenti, sia in alcuni organismi degli ecosistemi acquatici. Il presente fascicolo tratta anche i principali studi riguardanti la presenza delle fragranze sintetiche sia all'interno degli impianti di depurazione, principali sorgenti di emissione di questi composti nell'ambiente, sia nelle principali matrici degli ecosistemi acquatici. Per ogni matrice vengono analizzati lavori sia internazionali, per comprendere gli intervalli di concentrazione di questi composti a livello mondiale, sia nazionali, con un approfondimento per quanto riguarda gli studi sulle fragranze sintetiche effettuati in Lombardia.

1.1. Definizione, classificazione e utilizzo delle fragranze sintetiche

In origine le fragranze utilizzate per la produzione dei profumi erano composti naturali estratti da animali e piante: i chetoni muscone e civetone erano, ad esempio, ricavati dal cervo muschiato (*Moschus moschiferus*) e dagli zibetti africani e asiatici (*Viverra civetta* e *Viverra zibetha*, Franke et al., 1999). A partire dalla metà del 1900, tuttavia, la moderna industria chimica ha permesso la creazione di un'elevata varietà di fragranze di sintesi, ovvero fragranze formate o da componenti naturali e sintetiche insieme, o componenti sintetiche da sole (Burger et al. 2019).

Le fragranze sintetiche sono attualmente suddivise in tre gruppi chimicamente distinti:

- **nitromuschi**, largamente utilizzati fino agli anni '90 per poi essere abbandonati a seguito delle evidenze relative alla loro carcinogenicità e genotossicità (Patel et al. 2021),
- **muschi macrociclici**, ancora poco utilizzati a causa del loro elevato costo di sintesi (Vallecillos et al. 2014),
- **muschi policiclici** (PMF o PCM - *Polycyclic Musk Fragrances*), le fragranze attualmente più utilizzate, stabili e dalla sintesi poco costosa (Aminot et al. 2021; Reiner and Kannan, 2006).

Dei muschi policiclici fanno parte Celestolide (ADBI), Phantolide (AHDl), Tonalide (AHTN) e Galaxolide (HHCB), la cui struttura chimica e proprietà fisico-chimiche sono riportate, rispettivamente, in Figura 1 e Tabella 1. Nel presente fascicolo saranno trattati

unicamente i muschi policiclici, da qui detti semplicemente fragranze sintetiche.

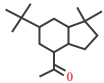
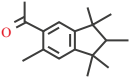
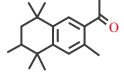
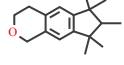
	CAS: 13171-00-1 $C_{17}H_{24}O$ 4-acetyl-6-tert. butyl-1,1-dimethylindane
	CAS: 15323-35-0 $C_{17}H_{24}O$ 5-acetyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindane
	CAS: 21145-77-7/1506-02-1 $C_{18}H_{26}O$ 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthyl) ethan-1-one 6-acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline
	CAS: 1222-05-5 $C_{18}H_{26}O$ 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexa-methylcyclopenta-[γ]-2-benzopyran

Fig. 1- Struttura chimica dei muschi policiclici.

Le fragranze sintetiche sono considerate composti semivolatili, poiché hanno una pressione di vapore compresa tra 10⁻⁹ e 10 Pa (ovvero tra 10⁻¹⁴ e 10⁻⁴ atm, Weschler and Nazaroff, 2008). Le strutture chimiche di queste sostanze sono formate principalmente da gruppi funzionali non polari. I coefficienti di ripartizione ottanolo-acqua ($K_{ow} = C_{ottanolo} / C_{acqua}$ dove C è la concentrazione del composto rispettivamente in ottanolo e in acqua) indicano che questi composti sono idrofobici e tendono quindi a legarsi, ad esempio in ambiente acquatico, ai sedimenti o alle particelle organiche in sospensione oppure a bioaccumulare all'interno del biota, cioè l'insieme di organismi viventi - piante, animali, funghi e microrganismi - che abitano una particolare regione o ecosistema.

Tab. 1 - Proprietà chimico-fisiche dei muschi policiclici.

	ADBI	AHDI	HHCB	AHTN
Peso molecolare (g mol ⁻¹)	244	244	258	258
Punto di fusione (°C)	96	>58	-10-0	>54
Punto di ebollizione (°C)	319	318	325	180
Solubilità in acqua (mg L ⁻¹)	0.22	0.9	0.19	0.36
Pressione di vapore a 25 °C (Pa)	0.019	0.196	0.0117	0.0074
Log K_{ow}	5.4	4.90	5.3	5.4
Log K_{oc} nei sedimenti	-	-	3.85	4.0
Costante di Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	3.22	3.22	13.4	4.8

Oltre ai composti parentali, anche i prodotti di trasformazione possono rappresentare un rischio per l'ambiente: tra i muschi policiclici il più noto è il Galaxolidone o HHCB-lattone (HHCB-L) (Figura 2), il prodotto derivante dalla degradazione abiotica o dalla biotrasformazione dell'HHCB. In questa reazione il gruppo metilene benzilico dell'HHCB viene ossidato con un gruppo lattone: come conseguenza di questa reazione, il Galaxolidone mostra una maggiore polarità e una maggiore affinità per l'acqua piuttosto che per la materia organica (Tasselli et al. 2021). Ad oggi, però, le proprietà chimico-fisiche di questo composto non sono state ancora indagate nel dettaglio.

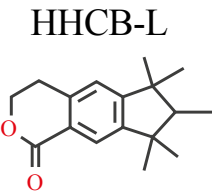


Fig. 2 – Galaxolidone o HHCB-lattone, C₁₈H₂₄O₂, CAS 507442-49-1

Per quanto riguarda l'utilizzo delle fragranze sintetiche, nonostante non siano disponibili dati aggiornati, si sa che AHTN e HHCB rappresentano circa il 95% del mercato dell'Unione Europea e il 90% del mercato statunitense di tutti i muschi policiclici prodotti (Clara et al. 2011). Circa il 62% di AHTN e il 63% di HHCB vengono esportati al di fuori dell'Europa: dal 1990 al 2012 la quantità di HHCB importata negli Stati Uniti è stata superiore a 450 t anno⁻¹ (U.S. EPA, 2014). Nell'UE, la produzione di HHCB è monitorata dal 2003 dalla Commissione di Oslo-Parigi per la Protezione e la Conservazione dell'Atlantico nord-orientale e le sue risorse (Tasselli et al. 2021). In Europa HHCB e AHTN sono prodotti in due stabilimenti diversi in grandi quantità: di entrambe le sostanze vengono prodotte tra le 1000 e le 5000 t anno⁻¹ (European Commission 2008 a, b). Nella Tabella 2 sono riportati i volumi utilizzati in Europa, Norvegia e Svizzera negli anni 1992, 1995, 1998, 2000, 2003 e 2004 secondo RIFM (*Research Institute for Fragrance Materials*) e IFRA (International Fragrance Industry Association) sulla base di statistiche condotte tra il 1993 e il 2006. Come si può osservare, il consumo di HHCB supera di almeno 3 volte il consumo di AHTN.

Tab. 2 - Volumi di AHTN e HHCB usati in Europa, Norvegia e Svizzera.

Anno	AHTN (t anno ⁻¹)	HHCB (t anno ⁻¹)
1992	885	2400
1995	585	1482
1998	385	1473
2000	358	1427
2003	265	1441
2004	247	1307

Nell'UE circa l'86% dell'HHCB prodotto viene utilizzato come parte di una miscela di fragranze; tuttavia si stima che HHCB costituisca solo dal 2 al 4% dei composti, poiché le miscele di fragranze possono contenere da 50 a 300 ingredienti (US EPA, 2014). Stando all'ultimo sondaggio reso disponibile nel 2004 da HERA (*Human and Environmental Risk Assessment*), sono state osservate delle differenze nel consumo di detersivi tra i vari Stati membri dell'UE: nel 1998 l'uso per abitante è risultato essere inferiore nella maggior parte dei paesi del nord Europa rispetto al sud Europa; in particolare, il consumo di detersivi pro capite più elevato è stato evidenziato in Italia con 12.6 kg anno⁻¹, un valore al di sopra della media UE di 10.1 kg (HERA, 2004).

In Europa l'uso di muschi policiclici nella formulazione delle profumazioni contenute nei cosmetici e nei prodotti per la pulizia della casa è notevolmente diminuito durante la seconda metà degli anni '90; a causa di pubblicità negative i marchi europei si sono astenuti dall'uso di muschi policiclici nella formulazione dei loro prodotti, o ne hanno semplicemente limitato l'utilizzo. Questa tendenza è stata seguita da molti produttori di cosmetici e prodotti per la pulizia della casa commercializzati localmente nei paesi del Nord Europa come Germania, Paesi Bassi, Svizzera, Austria e Scandinavia. In altre parti

d'Europa, invece, i produttori hanno seguito questa tendenza in misura minore (HERA, 2004).

1.2. Bioaccumulo e tossicità delle fragranze

Negli ultimi anni i muschi policiclici hanno destato una preoccupazione sempre più crescente a causa del loro potenziale bioaccumulo e degli effetti tossici che si possono manifestare in organismi sia acquatici che terrestri in seguito all'esposizione a queste sostanze. La lipofilia delle fragranze, combinata alla loro persistenza ambientale, è responsabile del loro bioaccumulo, ovvero il processo per cui una sostanza chimica viene accumulata nei tessuti di un organismo attraverso tutte le possibili vie di assorbimento. In particolar modo, per quanto riguarda HHCB e AHTN, i tempi di emivita nei compartimenti fluviali sono risultati rispettivamente 67 e 15 giorni (Bester, 2005).

Poiché HHCB e AHTN sono i muschi policiclici maggiormente prodotti e ritrovati in ambiente a concentrazioni molto più elevate rispetto agli altri muschi policiclici, la maggior parte delle ricerche condotte sulla potenziale tossicità dei muschi policiclici negli organismi si è concentrata su questi due composti per i quali sono stati evidenziati effetti avversi in molteplici organismi a seguito all'esposizione alle fragranze sintetiche (Tumová et al. 2019). La maggior parte degli studi di tossicità si è fin qui concentrata sugli effetti derivanti da un'esposizione di tipo acuto mentre non sembrano esserci sufficienti dati per quanto riguarda la tossicità cronica. Tuttavia, recenti studi hanno evidenziato diversi effetti tossici subcronici in differenti organismi acquatici derivanti dall'esposizione a fragranze sintetiche con valori di concentrazione fra i 50 ng L^{-1} e $184 \mu\text{g L}^{-1}$ in base alle specie testate (Tumová et al. 2019). Parolini et al., (2015), ad esempio, hanno riscontrato evidenze di stress ossidativo in *Dreissena polymorpha* dopo un'esposizione di 21 giorni ad HHCB e AHTN oltre a danni nella struttura del DNA. Altri studi hanno invece riscontrato un'influenza sulla crescita e lo sviluppo di alcuni pesci e copepodi (Balk and Ford, 1999; Breitholtz et al. 2003). Infine, le fragranze sintetiche possono avere effetti negativi anche sul sistema relativo alla resistenza multixenobiotica (MXR) all'interno degli organismi acquatici. La sua funzione principale è quella di inibire la presenza di sostanze xenobiotiche all'interno dell'organismo e i muschi policiclici sembrano interferire con l'attività di questo sistema (Luckenbach et al. 2004). È stato poi dimostrato che le fragranze possono comportarsi anche da interferenti endocrini (Yamauchi et al. 2008); HHCB e AHTN risultano avere effetti sia androgenici che estrogenici sui pesci (Simmons et al. 2008; Schreurs et al. 2005).

È stato inoltre più volte confermato il potenziale bioaccumulo di HHCB e AHTN in organismi sia acquatici che terrestri. In particolar modo si è visto come concentrazioni significative di HHCB sono state rilevate all'interno di alcuni bivalvi marini come mitili e cozze (Tumová et al. 2019). Nei pesci sono state rilevate concentrazioni di HHCB dell'ordine di centinaia di mg kg^{-1} p.l. (Gatermann et al., 1999; Hájková et al. 2007; Ramirez et al. 2009; Reiner and Kannan, 2011; Ros et al. 2015). Alcuni studi hanno poi valutato la presenza dei muschi policiclici anche nell'organismo umano (Rimkus e Wolf, 1996; Müller et al., 1996; Kannan et al. 2005; Schiavone et al; 2010).

1.3. La normativa riguardante le fragranze sintetiche

Ad oggi in Italia non esiste una normativa completa circa i limiti di produzione e di immissione in ambiente delle fragranze sintetiche. Alcune Direttive e Regolamenti sono state però emanati in Europa riguardo Tonalide e Galaxolide, le fragranze maggiormente prodotte. Anche a livello internazionale non vi è al momento una normativa che determini un rischio ambientale o che preveda dei limiti di immissione in ambiente dei muschi policiclici. Per quanto riguarda HHCB, a partire dai primi anni 2000 diverse valutazioni

di rischio condotte ad esempio nel 2002 dal comitato scientifico dell'UE per i prodotti cosmetici e non alimentari (EU-SCCNFP), nel 2003 dall'*European Chemical Bureau* (ECB) e nel 2012 dal comitato scientifico dell'UE per i rischi per la salute e l'ambiente (SCHER), hanno concluso che questa sostanza non fosse persistente, bioaccumulabile e tossica (PBT) rendendo quindi non necessaria qualsiasi tipo di azione di mitigazione del potenziale rischio ambientale. Nel 2014, l'US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) ha svolto un'analisi di rischio su HHCB, definendo come le attuali concentrazioni ambientali di tale sostanza misurate in acque e sedimenti non rappresentassero al momento un rischio per gli organismi. Tuttavia, nel 2020, a seguito delle evidenze scientifiche comprovanti le caratteristiche di HHCB come sostanza PBT, negli Stati Uniti è stato pubblicato un elenco di 20 sostanze ad alta priorità da essere sottoposte ad una rivalutazione di rischio nel quale è compreso HHCB.

Attualmente, a livello europeo, HHCB è stato inserito nel Regolamento Cosmetici 1223/2009/CE tramite il Regolamento 2023/1545/UE, che disciplina gli allergeni nei cosmetici. Ciò implica un obbligo di etichettatura per HHCB se presente in quantità U 0.001% nei prodotti *leave-on* (non risciacquati) o U 0.01% nei prodotti *rinse-off* (risciacquati). HHCB è stato poi inserito anche nel Regolamento relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele (CLP) n. 1272/2008/CE nel quale viene classificato come molto tossico per gli organismi acquatici (*Aquatic Acute* 1, H400) e molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata (*Aquatic Chronic* 1, H410). Nel gennaio 2025, l'ANSES, agenzia francese per la sicurezza sanitaria, ha poi proposto di classificare HHCB come tossico per la riproduzione di categoria 1B (H360Df), indicando che "può nuocere al feto e potrebbe danneggiare la fertilità". La consultazione pubblica dell'ECHA su questa proposta si è conclusa il 28 marzo 2025 ma l'esito non è ancora stato pubblicato. Attualmente, a seguito delle recenti evidenze scientifiche, HHCB è in fase di rivalutazione sia come sostanza PBT sia come interferente endocrino (ED) da parte dell'*European Chemicals Agency* (ECHA). È stato infatti incluso nel CoRAP (*Community Rolling Action Plan*) dal 2022 per una valutazione approfondita, a causa di preoccupazioni legate a persistenza nell'ambiente, bioaccumulo negli organismi viventi, tossicità per l'ambiente acquatico e potenziali proprietà di interferente endocrino. La valutazione è condotta dalla Francia e potrebbe portare a ulteriori restrizioni o alla classificazione di HHCB come sostanza estremamente preoccupante (SVHC).

Per quanto riguarda AHTN, a livello europeo il suo utilizzo nei cosmetici ad eccezione di quelli impiegati per il cavo orale è vietato dal 2013 secondo il Regolamento n. 344/2013/CE che modifica l'Allegato III del Regolamento n. 1223/2009/CE. In quest'ultimo sono inoltre riportate le concentrazioni massime che AHTN può avere in determinate categorie di prodotti, stabilite a seguito di valutazioni di sicurezza condotte dal Comitato Scientifico per la Sicurezza dei Consumatori (SCCS) dell'UE. AHTN non è attualmente inserita nel Regolamento CLP n. 1272/2008/CE tuttavia la Germania ha proposto una nuova classificazione armonizzata per AHTN all'interno del CoRAP, includendo la tossicità per la riproduzione, per specifici organi bersaglio (fegato e tiroide) e la tossicità per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata. La consultazione pubblica su questa proposta è rimasta aperta fino al 30 maggio 2025 e si attendono i risultati. A livello internazionale, invece, AHTN è inclusa nella lista di trasparenza dell'*International Fragrance Association* (IFRA), che identifica le sostanze utilizzate come fragranze dai membri dell'associazione, mentre all'interno della *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD) è inclusa nell'ambito del programma SIDS (*Screening Information Dataset*).

2.

Generalità sui metodi
di campionamento e analisi
delle fragranze sintetiche



• • •

Date le diverse proprietà chimico-fisiche delle singole fragranze, questi composti possono essere rilevati sia in fase acquosa sia in fase solida, adsorbite, per esempio, alle particelle in sospensione nella colonna d'acqua oppure nei sedimenti dei corsi d'acqua o nei fanghi di depurazione, nel caso in cui l'oggetto di studio sia un impianto di trattamento delle acque reflue (Tasselli et al. 2020). Considerata quindi la diversità delle matrici che possono essere indagate, differenti sono le strategie di campionamento e analisi. In ogni caso, tali metodologie richiedono una particolare attenzione per evitare contaminazioni.

2.1. Il rischio di contaminazione

Indipendentemente dalla matrice indagata, data l'ubiquità di questi composti nei prodotti comunemente utilizzati nella quotidianità, il rischio di contaminazione dei campioni in fase di analisi è molto elevato. Di conseguenza, è opportuno seguire specifiche precauzioni utili ad eliminare o ridurre il più possibile la potenziale contaminazione dei campioni. Tali accorgimenti si rendono ancora più utili nell'analisi di matrici con concentrazioni di fragranze sintetiche molto basse (Rimkus, 1999).

In generale, durante ogni fase di campionamento e analisi è assolutamente necessario evitare l'utilizzo di profumi, creme, deodoranti e qualsiasi altro prodotto che possa potenzialmente contenere fragranze sintetiche. Si raccomanda fortemente l'utilizzo di guanti in lattice o nitrile privi di profumo per evitare la contaminazione dei campioni e al contempo proteggere l'operatore, soprattutto nel caso di campionamenti di acque di scarico o fanghi di depurazione. L'utilizzo di mascherina, occhiali protettivi e indumenti idrorepellenti può essere utile soprattutto per campionamenti di acque reflue in ingresso agli impianti di depurazione. È inoltre opportuno che tutto il materiale utilizzato venga preventivamente lavato con acetone in modo da eliminare eventuali residui di fragranze.

In fase di campionamento, i contenitori utilizzati per la conservazione e il trasporto dei campioni devono poi essere avvinati con un'aliquota del campione stesso, successivamente scartata, prima di procedere con la preparazione del campione vero e proprio. Si sconsiglia di utilizzare contenitori in plastica in quanto questo materiale potrebbe trattenere le fragranze sintetiche portando ad una conseguente sottostima delle concentrazioni in fase di analisi. È opportuno invece utilizzare recipienti in vetro ambrato per la conservazione e il trasporto dei campioni, che possono così evitare anche la possibile degradazione fotochimica. Per le tempistiche di analisi dei campioni, si rimanda ai paragrafi seguenti specifici per la matrice considerata.

Oltre che durante il campionamento, è molto importante cercare di evitare la contaminazione del campione anche durante la fase di analisi. Le analisi vanno preferibilmente condotte in laboratori ad accesso limitato e nei quali non sia consentito l'utilizzo di detergenti per la pulizia. L'utilizzo di vetreria dedicata e opportunamente lavata con acetone può contribuire a limitare la contaminazione. È poi opportuno analizzare dei bianchi di controllo in ogni lotto analitico e sottrarre l'eventuale contaminazione ai risultati ottenuti. Non essendo tuttora disponibili in commercio dei materiali certificati, si raccomanda di utilizzare il metodo delle aggiunte di standard di fragranze a concentrazione nota a campioni di matrice quanto più simile a quella oggetto di studio per operare una corretta validazione del metodo analitico scelto. L'utilizzo degli standard interni marcati può contribuire ad ottenere una quantificazione in spettroscopia di massa dei composti più accurata rispetto a quella ottenuta mediante l'utilizzo di standard esterni (Cortese et al. 2020; Tsuchiyama et al. 2017; Zhou et al. 2017), superando anche il possibile effetto matrice che potrebbe portare a una quantificazione errata del campione.

2.2. Campionamento e analisi di matrici liquide: acque di scarico e acque superficiali

Oltre al campionamento istantaneo in alcune situazioni è utile operare un campionamento integrato nel tempo per mezzo di autocampionatori.

Analizzando le acque reflue, ad esempio, il campionamento integrato in un impianto di depurazione può avvenire sia in ingresso sia in uscita, così da poter calcolare il bilancio di massa sulla quantità di fragranze in entrata e in uscita dall'impianto. In questo caso dovranno essere considerati anche i fanghi di depurazione, importante recettore finale per questa categoria di composti. Nel calcolare le differenze tra ingresso e uscita dell'impianto di depurazione, si dovrà tener conto anche del tempo di residenza idraulico (Toet et al. 2005).

Per le matrici ambientali, quali fiumi o laghi, può essere necessario individuare più stazioni lungo il corso del corpo idrico al fine di individuare le fonti di contaminazione. Il campionamento istantaneo andrebbe preferibilmente eseguito nella parte centrale del corpo idrico evitando le zone più a ridosso di eventuali scarichi, la cui diluizione da parte del corpo idrico recettore può non essere avvenuta completamente. Per questa tipologia di campionamento è possibile utilizzare un secchio di acciaio inox precedentemente avvinato con l'acqua del corpo idrico stesso. Considerando l'influenza della diluizione del corpo idrico sulla potenziale concentrazione di fragranze, si consiglia di effettuare il campionamento con situazioni meteorologiche non perturbate. Eventi di piena o piogge intense possono modificare i risultati a causa di una maggior diluizione, oppure per l'attivazione di scolmatori che scaricano acqua reflua non trattata all'interno del corpo idrico recettore.

I campioni raccolti vanno conservati in borse refrigerate adatte al trasporto e successivamente conservati in cella frigorifera al buio a +4°C fino al momento dell'analisi, da eseguirsi il prima possibile.

L'analisi dei campioni acquosi dovrebbe essere preferibilmente condotta entro una settimana dal campionamento ma, dal momento che in letteratura non sono ancora presenti delle chiare indicazioni, tali tempistiche sono da considerare come prudenziali.

A causa del particolato sospeso e del materiale grossolano potenzialmente presente, soprattutto nelle acque di scarico campionate all'ingresso degli impianti di depurazione, è necessario prevedere di filtrare i campioni, anche per stabilizzarli durante la conservazione. La filtrazione può essere eseguita sotto cappa con un apparato di filtrazione e strumentazione convenzionale preventivamente lavata con acetone. Si consiglia l'utilizzo di filtri in fibra di vetro in quanto non interferiscono con le analisi chimiche. Per le acque di scarico potrebbero essere necessari più step di filtrazione con filtri in fibra di vetro di porosità nominale decrescente. Il volume dei campioni è in funzione della concentrazione di fragranze sintetiche potenzialmente attese; generalmente sono sufficienti 200 mL di acqua reflua all'ingresso del depuratore mentre per campioni in uscita o di acque superficiali si consiglia di campionare almeno 500 mL per ogni singola replica.

Le fasi di estrazione e concentrazione dei campioni acquosi sono estremamente importanti nell'analisi delle fragranze in quanto esse sono presenti in queste matrici anche a basse concentrazioni. Diverse tecniche di estrazione sono state impiegate per l'analisi di questi composti, ma l'estrazione su fase solida (SPE), la micro-estrazione su fase solida (SPME), l'estrazione liquido-liquido (LLE) e la micro-estrazione liquido-liquido (LLME) sono di certo le più largamente utilizzate. L'SPE è uno dei metodi più largamente utilizzati per il pretrattamento dei campioni acquosi (Vallecillos et al. 2014; Tasselli and Guzzella, 2020; Tasselli et al. 2021, Simonich et al. 2000). Si tratta di un processo fisico di ripartizione fra una fase solida ed una fase liquida, in cui la prima presenta una maggior affinità per il composto che deve essere isolato rispetto al solvente in cui è disciolto. È opportuno però sottolineare

come questo metodo comporti una potenziale perdita di analita durante la fase estrattiva. Per compensare ciò, l'utilizzo di opportuni standard interni marcati può essere uno strumento molto utile per ottenere le concentrazioni reali presenti nel campione in origine. Assumendo un comportamento simile tra composti nativi e standard interni, e conoscendo la quantità di standard interno aggiunta al campione prima dell'analisi, si potrà stimare la quantità di analita che è stata persa e correggere il risultato finale per il recupero dello standard interno.

Diversi materiali adsorbenti sono utilizzati per l'estrazione delle fragranze dai campioni acquosi, tra cui le cartucce impaccate con resine adsorbenti come C₁₈ o HLB sono quelle ad oggi sono le più utilizzate. Vale la pena sottolineare come l'utilizzo di specifici solventi per il condizionamento e l'eluizione delle cartucce sia di notevole importanza al fine di ottenere un'estrazione efficace. L'estrazione SPE può essere effettuata facendo scorrere il campione in una colonna precedentemente impaccata con la fase adsorbente, utilizzando cartucce pre-impaccate o miscelando la fase adsorbente direttamente nel campione, che verrà poi successivamente centrifugato (SPE dispersiva, d-SPE).

Come sviluppo della tecnica SPE troviamo la micro-estrazione su fase solida (SPME) che non necessita dell'utilizzo di solventi grazie all'impiego di una fibra rivestita con materiale adsorbente che viene esposta o immersa direttamente nel campione. La fibra è conservata all'interno di una siringa e il desorbimento dei composti da essa può avvenire tramite riscaldamento oppure con l'utilizzo di modeste quantità di solventi. La siringa può essere montata direttamente sullo strumento utilizzato per la quantificazione sul quale il campione viene caricato, al fine di ottenere un procedimento analitico totalmente automatizzato. Lo svantaggio di questa tecnica sta nel fatto che l'accuratezza della misura è strettamente legata alla qualità della fibra, che può essere soggetta a danneggiamenti e contaminazioni dello strato adsorbente, i quali possono accorciarne il tempo di impiego.

Un'altra tecnica largamente impiegata è l'estrazione liquido-liquido (LLE) che sfrutta la solubilità degli analiti target in vari solventi. In ogni caso, questa tecnica richiede l'utilizzo di grandi quantità di solventi per cui non si può considerare certamente una tecnica environmental friendly. Al contrario, la microestrazione liquido-liquido (LLME) ha acquisito notevole popolarità, data la ridotta quantità di campione e solventi necessari per l'estrazione. Dalla sua introduzione nel 2006 (Leong et al. 2014), sono state sviluppate numerose versioni, che variano in base al metodo di dispersione, alla natura estraente e alle combinazioni con altre tecniche di preparazione del campione. Un esempio è rappresentato dalla microestrazione dispersiva liquido-liquido (DLLME) nella quale un piccolo volume di solvente di estrazione è disperso all'interno del campione grazie all'azione di un solvente secondario. La superficie di contatto delle gocce fini e della fase acquosa aumenta in maniera significativa l'efficienza di estrazione, riducendo così sia il tempo di estrazione sia il volume di solvente necessario.

Per l'analisi delle fragranze sintetiche nei campioni acquosi solitamente non è richiesta una fase di purificazione dell'estratto che può essere quindi direttamente concentrato o tramite Rotavapor o tramite flusso d'azoto costante a temperatura non superiore ai +30 °C in modo da evitare la volatilizzazione dei composti. Una volta concentrato, il campione può essere sottoposto alla successiva analisi cromatografica. I risultati di questa tipologia di monitoraggio potranno quindi essere espressi come peso di fragranze sintetiche per litro (ng L⁻¹) di matrice filtrata.

In Tabella 3 si riportano alcuni esempi tratti dalla letteratura di metodi per l'analisi delle fragranze sintetiche in matrici liquide quali acque di scarico e acque superficiali.

Tab. 3 - Analisi delle fragranze sintetiche in matrici liquide: acque di scarico e acque superficiali.

Matrice	Estrazione	Analisi cromatografica	Recupero (%)	LOD (ppb)	Referenza
Acque di scarico	DLLME	GC	>70	0.005-2.5	Cunha et al., 2022
Acque di scarico	SPE	GC	>70	0.0017-0.08	Tasselli et al., 2020
Acque di scarico	SPE	LC	77-115	-	Li et al., 2018
Acque di scarico	LLE	GC	75-78	0.018-0.034	Lee et al., 2016
Acque di scarico	SPE	GC	60-110	-	Alvarino et al., 2015
Acque di scarico	SPME	GC	30-71	0.04	Godayol et al., 2015
Acque di scarico	SPME	GC	-	0.0025-0.012	Vallecillos et al., 2015a
Acque di scarico	LLE	LC	91	-	Sun et al., 2014
Acque di scarico	SPE	GC	>80	0.001-0.03	Vallecillos et al., 2014
Acque di scarico	SPE	GC	99-111	0.005	He et al., 2013
Acque di scarico	SPME	GC	-	0.001-0.005	Vallecillos et al., 2013
Acque di scarico	SPME	GC	85-103	0.0008	Basaglia et al., 2012
Acque di scarico	SPME	GC	82-97	0.002	Salgado et al., 2012
Acque di scarico e acque superficiali	DLLME	GC	87-116	0.004-0.03	López-Nogueroles et al., 2011
Acque di scarico	SPE	GC	81-104	0.0005-0.0025	Tasselli et al., 2023
Acque di scarico	LLE	GC	88-108	0.2-0.3	Vimalakumar et al., 2021
Acque di scarico	SPME	GC	76-119	$4 \cdot 10^{-5}$ -0.00031	Wen et al., 2020
Acque di scarico	SPE	GC	81-97	$4 \cdot 10^{-5}$ -0.00034	Jiang et al., 2018
Acque di scarico	SPE	GC	83-107	0.0003-0.0008	Li et al., 2018
Acque di scarico	LLE	GC	-	-	Lange et al., 2015
Acque di scarico	SPE	GC	>66	0.0005-0.001	Lu et al., 2015
Acque di scarico	SPE	GC	85-96	0.009-0.012	Ros et al., 2015
Acque di scarico	LLE	GC	86-88	0.003	Lee et al., 2014
Acque di scarico	SPE	GC	93-94	-	Villa et al., 2014
Acque di scarico	SPE	GC	80-85	-	Guo et al., 2013
Acque di scarico	SPE	GC	90-105	0.0012-0.004	Hu et al., 2012
Acque di scarico	SPE	GC	50-94	-	Villa et al., 2012
Acque di scarico	LLE	GC	85-98	-	Reiner and Kannan, 2011
Acque di scarico	DLLME	GC	77-89	-	Panagiotou et al., 2009

2.3. Campionamento di matrici solide: fanghi di depurazione, sedimenti e biota

Fanghi di depurazione

Per una trattazione esaustiva sulla metodologia di campionamento dei fanghi di depurazione, si rimanda alle linee guida ufficiali (es. Quaderno IRSA-CNR n°64 1983-1985 e relativi aggiornamenti, norma UNI 10802:2013). Il campionamento dei fanghi di depurazione può essere effettuato, secondo le esigenze di studio, a diversi livelli della linea di trattamento fanghi, ottenendo campioni di fango grezzo, fango digerito anaerobicamente, fango digerito aerobicamente, fango disidratato, biosolido e polvere secca. In ogni caso, particolare attenzione deve essere posta nella scelta del punto di campionamento, in modo da raccogliere dei campioni di fango omogenei e ben miscelati.

Anche per questa matrice i campioni raccolti possono essere di tipo istantaneo oppure integrato. Si consiglia il campionamento dei fanghi nei punti di più alta miscelazione, come ad esempio accanto alle pompe. Qualora non fosse possibile eseguire tale operazione, è preferibile raccogliere campioni di fango a diverse profondità, in modo da evitare bias analitici dovuti alla stratificazione del fango nella vasca di prelievo. In generale, i dispositivi di campionamento automatico, ampiamente utilizzati per le acque reflue, non funzionano bene per i fanghi a causa del contenuto di solidi e della viscosità elevata. Un secondo problema che si verifica nell'uso di campionatori automatici è l'imbrattamento dei tubi e/o struttura della pompa da parte dei solidi dei fanghi. Questo risulta in una possibile contaminazione delle

aliquote successive durante il campionamento composito. Le particelle di fango possono anche ostruire il tubo del campionatore e interrompere la raccolta dei campioni. Perciò è preferibile campionare manualmente i fanghi liquidi.

La sicurezza e l'igiene personale sono molto importanti per tutto il personale coinvolto nelle attività di campionamento dei fanghi. I fanghi rappresentano un pericolo unico per la salute, non solo per la potenziale presenza di sostanze tossiche, ma anche per l'abbondanza di agenti patogeni (batteri, virus e vermi). Come misura precauzionale, le vaccinazioni sono consigliate a tutto il personale che ha un contatto diretto con i fanghi (così come con le acque reflue) e dovrebbero includere malattie come il tifo e il tetano. È importante indossare sempre guanti di gomma o lattice, soprattutto durante la raccolta o la manipolazione dei campioni e utilizzare indumenti impermeabili in quanto esiste il rischio di schizzi. Si raccomanda infine l'utilizzo della mascherina e degli occhiali protettivi.

Si consiglia la conservazione di questi campioni sempre in bottiglie di vetro ambrato almeno per una notte al buio a +4 °C per permettere la deposizione del materiale. Il giorno seguente, dopo aver proceduto allo scolo dell'acqua accumulata in superficie, il fango può essere prelevato con un cucchiaino opportunamente lavato con acetone, trasferito in vaschette di alluminio, pesato per la determinazione del peso fresco e poi posto in congelatore a -32 °C. I campioni congelati possono essere sottoposti al processo di liofilizzazione. La rimozione dell'acqua avviene tramite processo di crioessiccamento, in modo che la sublimazione permetta di mantenere inalterate le diverse proprietà chimico-fisiche del campione impedendo la volatilizzazione dei contaminanti. In questo modo il campione liofilizzato può essere conservato per un tempo maggiore in attesa di essere analizzato.

Sedimenti

Per il campionamento dei sedimenti del letto dei fiumi o del fondo lacustre, la raccolta può essere effettuata utilizzando delle benne, per quanto riguarda lo strato superficiale all'interfaccia acqua-sedimento, oppure dei carotatori, per investigare gli strati più profondi che possono essere anche datati.

Nel caso di fiumi poco profondi, la raccolta dei sedimenti può essere effettuata mediante sessole o cucchiaini di acciaio dotati di asta regolabile in modo da prelevare lo strato più superficiale (circa 0-30 cm). In questo caso sono da preferirsi le zone di pool o di deposizione del materiale fine, sul quale si adsorbono i contaminanti organici. Per avere un campione rappresentativo si consiglia di campionare più aree deposizionali, miscelando poi le aliquote ottenute.

Per la corretta conservazione dei campioni di sedimento, vale quanto già descritto per i fanghi. Per quanto riguarda i sedimenti, al termine della procedura di liofilizzazione, si consiglia di effettuare una setacciatura mediante dei setacci con maglie decrescenti fino a 63 µm, pesando le diverse frazioni granulometriche. Solitamente vengono utilizzati setacci con maglie di 2 mm, 1 mm, 250 µm, 125 µm e 63 µm. Poiché i contaminanti tendono ad adsorbirsi soprattutto alla frazione fine del sedimento, ossia <63 µm, l'analisi chimica può essere svolta solo su questa frazione granulometrica. Nel caso di sedimenti lacustri solitamente la setacciatura non è necessaria in quanto il campione è interamente composto da materiale fine.

Biota

In questo paragrafo verrà trattata unicamente l'analisi di campioni biologici derivanti da ecosistemi acquatici e non verrà considerata l'analisi delle fragranze in campioni umani quali tessuti, sangue e latte materno. L'analisi delle fragranze sintetiche nel biota è forse il procedimento più complicato, data la complessità della matrice stessa. Per quanto riguarda

la fase di campionamento, si consiglia di effettuare l'analisi su un pool di individui in modo da mediare la variabilità individuale che si può riscontrare analizzando i singoli organismi. Le metodologie di campionamento per questa matrice non differiscono da quelli per l'analisi di altre categorie di inquinanti. A seconda del caso specifico, si potrà scegliere di campionare utilizzando ad esempio reti da pesca ed elettrostorditori per quanto riguarda la fauna ittica, prelievo mediante retini o tramite campionamento subacqueo per quanto riguarda la fauna macrobentonica oppure campionamento da barca mediante retini di diverse maglie per quanto riguarda la componente planctonica.

Il pretrattamento del campione biologico pone sfide non indifferenti e deve essere specifico a seconda della tipologia di campione considerato. Tipicamente, campioni biologici come pesci e molluschi necessitano di una prima fase di dissezione. A seconda dello scopo dell'analisi, potrebbe essere utile separare i vari organi per concentrare l'analisi solo in determinati distretti di potenziale bioaccumulo oppure analizzare il campione per intero. Nel caso di molluschi quali ad esempio i bivalvi, sarà invece necessario separare i tessuti molli scartando la conchiglia. Importante è considerare anche l'analisi biometrica dei campioni trattati, per trovare eventualmente relazioni tra l'accumulo di fragranze sintetiche e parametri quali l'età o la lunghezza dell'animale. Ogni campione di matrice biologica, sia vegetale sia animale, necessita di una fase di sminuzzamento, omogenizzazione e liofilizzazione prima della fase estrattiva (Castro et al. 2019). Queste operazioni, se svolte correttamente, possono aumentare l'efficienza della fase estrattiva, oltre a restituire un risultato che sia rappresentativo dell'intero pool di organismi processati.

2.4. Pretrattamento dei campioni solidi

Il pretrattamento dei campioni solidi si focalizza sul come separare gli analiti target dal resto della matrice che può causare interferenze nell'analisi. Tale processo si può ottenere facilmente con l'impiego di tecnologie quali Soxhlet (SE), estrazione accelerata con solvente (ASE o PSE/PLE), estrazione con ultrasuoni (UAE), oppure con metodologia QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*).

L'estrazione SE è uno dei metodi più comunemente utilizzati per estrarre analiti da matrice solide grazie al suo livello di automazione, ma allo stesso tempo richiede l'impiego di grandi quantità di solventi e di tempo (Shen and Shao, 2005). L'estrazione prevede l'utilizzo di solventi quali esano e diclorometano anche in miscela. Dato che gli analiti target possono essere separati più facilmente con alte pressioni e temperature, la tecnologia ASE ha trovato grande impiego nell'estrazione delle fragranze sintetiche da matrici solide. In questo caso l'estrazione prevede tempi più brevi, un consumo di solventi ridotto e alti livelli di efficienza. Soprattutto per quanto riguarda l'analisi di campioni quali i fanghi di depurazione, che possono presentare alte concentrazioni di fragranze sintetiche unite però ad altrettante elevate interferenze, si possono preferire metodi estrattivi quali il bagno ad ultrasuoni (UAE) che permettono di evitare la contaminazione di strumentazione modulare quale ad esempio il Soxhlet (Tasselli & Guzzella, 2020; Zhang et al. 2020). L'estrazione UAE è una tecnologia green, che permette di consumare poca energia e che presenta numerosi vantaggi come semplicità e ridotto tempo di estrazione e può inoltre essere accoppiata ad altre tipologie di estrazioni. Negli ultimi anni, per l'estrazione delle fragranze sintetiche da matrici solide è stata applicata anche la metodologia QuEChERS che permette di ottenere alte rese di estrazione con un consumo ridotto di materiale e solventi (Sarraf et al. 2020; Ramos et al. 2019; Homem et al. 2017).

Come per le matrici liquide, si raccomanda l'utilizzo degli standard interni marcati aggiunti al campione solido prima della fase di estrazione, in modo da quantificare la perdita di composti target durante tutto il processo analitico e correggere la quantificazione finale. L'estratto

ottenuto potrà poi essere concentrato mediante l'utilizzo di Rotavapor o di flusso d'azoto come descritto per i campioni liquidi.

Date le numerose interferenze che possono essere estratte insieme agli analiti di interesse, potrebbe essere necessario eseguire una purificazione prima dell'analisi quantitativa dei campioni. Anche in questo caso, diversi materiali adsorbenti possono essere utilizzati per separare le fragranze sintetiche dalle interferenze della matrice. Tra i più comuni adsorbenti utilizzati il carbone grafitizzato e l'ossido di alluminio possono essere aggiunti direttamente all'estratto poi miscelato e centrifugato oppure montati su colonna o cartucce pre-impaccate nelle quali verrà caricato l'estratto. L'analisi del biota prevede invece uno step quasi obbligatorio di purificazione dell'estratto, in quanto diversi interferenti vengono co-estratti dai campioni insieme agli analiti di interesse. Un esempio sono i lipidi, che possono da un lato interferire con la quantificazione degli analiti sopprimendo o mascherando segnale, dall'altro potrebbero anche compromettere o deteriorare più velocemente la strumentazione impiegata nella successiva fase di quantificazione. Per ottenere una efficace separazione dei lipidi dalle fragranze sintetiche, la tecnica più comunemente utilizzata è quella della cromatografia a permeazione di gel (GPC), una tecnica che si basa sul principio di esclusione molecolare. In una colonna precedentemente impaccata con della fase stazionaria, viene fatto passare l'estratto che verrà separato secondo la grandezza e l'ingombro delle molecole che lo compongono. I gel utilizzati per l'impaccamento delle colonne lavorano con il principio del "setaccio molecolare": il soluto che passa attraverso la colonna, infatti, subisce un rallentamento proporzionale alle dimensioni delle particelle e alle dimensioni dei pori. Poiché non vi è alcun tipo di legame chimico tra soluto e gel, l'ordine dei picchi in uscita dalla GPC andrà dalle molecole a peso molecolare maggiore, troppo grandi per passare attraverso i pori del gel e che quindi escono rapidamente, a quelle di peso inferiore, le quali, attraversando i pori del gel, impiegheranno un tempo maggiore per percorrere la colonna. In letteratura, generalmente sono stati impiegati copolimeri di stirene-divinilbenzene oppure polistirene per comporre la fase stazionaria della colonna GPC. Queste sono state poi accoppiate a diverse combinazioni di solventi e dimensioni della colonna per analizzare le fragranze sintetiche nelle matrici biologiche (Aminot et al. 2021; Lefebvre et al. 2017; Lee et al. 2015; Parolini et al. 2014; Reiner et al. 2011). Una variante più semplice all'utilizzo della GPC è infine il congelamento degli estratti. Durante questa fase si ha la precipitazione dei lipidi nell'estratto, che possono poi essere facilmente separati mediante una filtrazione su siringa utilizzando filtri in fibra di vetro. Utilizzando l'approccio QuEChERS, invece, non sembra essere necessario lo step di purificazione dell'estratto e questo testimonia ulteriormente come questa metodologia si presta all'analisi di matrici complesse (Homem et al. 2015; Vallecillos et al. 2015b; Macherius et al. 2012).

Anche in questo caso sarà molto importante la scelta dei solventi in modo da ottenere una separazione efficace tra fragranze sintetiche e matrice. I solventi più comunemente utilizzati sono l'esano, il diclorometano e l'acetato di etile, anche in miscela.

A seguito della purificazione, l'estratto ottenuto può essere nuovamente concentrato come in precedenza e sottoposto all'analisi quantitativa. I risultati ottenuti con queste modalità di campionamento e analisi potranno essere espressi come quantità di fragranze sintetiche per grammo di matrice solida (ng g^{-1}). In Tabella 4 si riportano alcuni esempi tratti dalla letteratura di metodi per l'analisi delle fragranze sintetiche in matrici solide quali fanghi di depurazione e sedimenti mentre in Tabella 5 si riportano degli esempi riguardanti le matrici biologiche acquatiche.

Tab. 4 - Analisi delle fragranze sintetiche in matrici solide: fanghi di depurazione e sedimenti.

Matrice	Estrazione	Purificazione	Analisi cromatografica	Recupero (%)	LOD (ppb)	Referenza
Fango	UAE	SPE	GC	100-110	0.4-2	Košnář et al., 2021
Fango	UAE	DSPE	GC	>77	0.1-210	Tasselli et al., 2020
Fango	Soxhlet	SPE	GC	-	0.010-0.04 (LOQ)	Gao et al., 2019
Fango	QuEChERS	-	GC	75-122	0.00002-0.00006	Ramos et al., 2019
Fango	SLE	SPE	GC	72-107	-	Alvarino et al., 2015
Fango	SPME	-	GC	-	0.01-0.025	Vallecillos et al., 2013
Fango	SLE	-	GC	>90	02-10	Matamoros et al., 2012
Fango	PLE	SPE	GC	63-100	0.5-1.5	Vallecillos et al., 2012
Fango	SLE	SPE	GC	-	-	Clara et al., 2011
Fango	PLE	SPE	GC	84-105	3	Hu et al., 2011b
Fango	PLE	SPE	GC	71-85	03-10	Guo et al., 2010
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	80-120	0.625-6.25	Tasselli et al., 2023
Sedimenti	UAE	SPE	GC	81-82	-	Zhang et al., 2020
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	-	-	Zeng et al., 2018
Sedimenti	QuEChERS	-	GC	97	<0.038	Homem et al., 2017
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	>66	0.1-0.3	Lu et al., 2015
Sedimenti	PLE	SPE	GC	110	-	Guo and Lee, 2014
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	84-87	0.1-0.2	Lee et al., 2014
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	72	0.02-0.04	Zhang et al., 2013
Sedimenti	SLE	-	GC	-	0.3	Chase et al., 2012
Sedimenti	Soxhlet	SPE	GC	58-88	-	Sang et al., 2012
Sedimenti	PLE	SPE	GC	84-105	0.3	Hu et al., 2011a

Tab. 5 - Analisi delle fragranze sintetiche in matrici solide: biota acquatico.

Matrice	Estrazione	Purificazione	Analisi cromatografica	Recupero (%)	LOD (ppb)	Referenza
Pesci	QuEChERS	SPE	UHPLC	84-110	0.05-0.10 (MDL)	Tran-Lam et al., 2024
Pesci	QuEChERS	-	GC	70-120	0.5-50	Lestido-Cardama et al., 2023
Pesci	QuEChERS	-	GC	90-100	0.4-0.5 p.f. (MDL)	Yao et al., 2018
Prodotti ittici	QuEChERS	SPE	GC	46-120	0.001-1.94	Saraiva et al., 2016
Pesci	QuEChERS	d-SPE	GC	41-110	0.25-10	Vallecillos et al., 2015b
Molluschi	QuEChERS	d-SPE	GC	24-110	0.5-8	Vallecillos et al., 2015b
Pesci	SLE	SPE	GC	30-100	-	Fussell et al., 2014
Molluschi	Soxhlet	GPC	GC	88-90	0.1	Lee et al., 2014
Molluschi	QuEChERS	QuEChERS	GC	100-122	0.5-50 p.s.	Picot et al., 2014
Molluschi	Soxhlet	SPE	GC	76-101	-	Subedi et al., 2014
Pesci	SPME	-	GC	85-92	0.15-0.5	Wu et al., 2013
Pesci	Soxhlet	GPC, SPE	GC	72	0.4-1 p.l.	Zhang et al., 2013
Pesci	Soxhlet	GPC	GC	86-95	-	Moon et al., 2012
Molluschi	Soxhlet	GPC	GC	92-114	0.4-0.8 p.f.	Nakata et al., 2012
Pesci	PLE	SPE	GC	57-76	1.6-40	Subedi et al., 2012
Pesci e molluschi	Soxhlet	GPC, SPE	GC	85-98	-	Reiner and Kannan, 2011
Pesci	PLE	SPE, GPC	GC	84-109	1.6-38	Subedi et al., 2011
Pesci	SLE	SPE	GC	87-105	04-17	Mottaleb et al., 2009
Pesci	Soxhlet	GPC, SPE	GC	-	5-10 p.f.	Schiavone et al., 2010

2.5. Analisi quantitativa delle fragranze sintetiche

Date le loro proprietà chimico-fisiche, l'analisi quantitativa delle fragranze sintetiche può essere facilmente condotta attraverso l'utilizzo della gas-cromatografia (GC), essendo questi una categoria di composti semi-volatili. Dalla letteratura si può concludere che i metodi basati sull'utilizzo della gas-cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (MS), singola o in

tandem, sono gli approcci principali per l'identificazione e la quantificazione delle fragranze sintetiche. Accanto a questa tecnica va sottolineato come alcuni autori abbiano sviluppato un metodo basato sulla gas-cromatografia bidimensionale accoppiata alla spettrometria di massa con analizzatore a tempo di volo (GCxGC-(TOF)MS) per la ricerca e la misura di fragranze sintetiche e altri contaminanti in matrici quali acque reflue e acque superficiali (Gómez et al. 2011), riportando anche risultati efficienti per quanto riguarda la separazione dei diversi enantiomeri del metabolita HHCB-L e l'identificazione di altri metaboliti (Herrera et al. 2013).

L'introduzione del campione in colonna GC solitamente viene effettuata in modalità split/splitless a seconda della concentrazione di fragranze presenti nel campione e le possibili interferenze presenti nell'estratto che potrebbero diminuire la vita della colonna cromatografica. L'utilizzo di un iniettore a Vaporizzazione a Temperatura Programmata (PTV) è stato descritto come una componente che può contribuire ad aumentare la flessibilità della tecnica analitica e la sensibilità dell'analisi anche attraverso l'iniezione di grandi volumi di campione. Per quanto riguarda la componente cromatografica, le colonne capillari generalmente impiegate per questa tipologia di analisi sono composte da una fase stazionaria composta al 95% da polisilossano dimetilato e al 5% da polisilossano difenilato, una miscela fasi stazionarie che offre una combinazione di polarità e inerzia adatta per l'analisi di una vasta gamma di composti organici tramite GC/MS tra cui le fragranze sintetiche. Considerando invece la sorgente di ionizzazione utilizzata in GC/MS o GC/MS-MS, l'impatto elettronico viene sempre preferito e soltanto pochi autori hanno utilizzato la ionizzazione chimica negativa, per lo più applicata all'analisi dei nitromuschi (Hutter et al. 2010). Nella letteratura recente, l'analisi in spettrometria di massa è stata condotta nella maggior parte dei casi utilizzando un singolo quadrupolo, anche se è ormai evidente come l'utilizzo di una spettrometria in tandem come il triplo quadrupolo (QqQ) possa portare ad un incremento della selettività e della sensibilità ottenuto grazie alla riduzione del rumore di fondo. In aggiunta, anche l'utilizzo di transizioni ioniche singole (SRM) o multiple (MRM) specifiche per ogni composto può aumentare in maniera considerevole la selettività del metodo analitico (Liu et al. 2015; Ziarrusta et al. 2015) insieme all'utilizzo degli standard interni marcati come già descritto in precedenza.

Per quanto riguarda i comparti acquatici lombardi, molti dati trattati nei capitoli successivi riguardano le analisi delle fragranze sintetiche effettuate dal CNR-IRSA, Sede Secondaria di Brugherio, in diverse matrici; a tal proposito, si rimanda a Tasselli & Guzzella (2020) e Tasselli et al., (2021) per il metodo analitico e la sua validazione applicato alle acque di scarico e ai fanghi di depurazione, ed a Tasselli et al., (2023) per le acque superficiali e i sedimenti. Il metodo riguardante l'analisi delle fragranze sintetiche nelle matrici biologiche, quali fauna ittica e molluschi è invece ancora in fase di validazione e la sua descrizione è nel box in Figura 11.

3.

Le fragranze sintetiche
nelle acque di scarico
e nei fanghi di depurazione



Poiché le fragranze vengono impiegate in diversi prodotti per la pulizia della casa e per la cura della persona, la loro presenza in ambiente acquatico è da attribuire principalmente agli scarichi domestici (Santiago-Morales et al. 2012; Gao et al., 2016), mentre le emissioni industriali rivestono in questo caso un'importanza minore. Ciò è supportato dai risultati ottenuti ad esempio da Clara et al., nel 2011, che hanno evidenziato come la maggior parte dei muschi policiclici analizzati non sia stata rilevata nelle acque reflue industriali esaminate e come i pochi composti presenti siano stati riscontrati in concentrazioni inferiori rispetto alle acque reflue urbane. Dagli scarichi domestici, infatti, questi composti giungono attraverso la rete fognaria agli impianti di depurazione, incapaci di operare una efficiente rimozione attraverso l'utilizzo di tecnologie convenzionali come già evidenziato (Wu et al. 2009; Walters et al. 2010).

3.1 Il contesto internazionale

Diversi studi hanno sottolineato come la presenza delle fragranze sintetiche nell'ambiente rifletta il rispettivo utilizzo da parte della popolazione residente nella zona oggetto di studio (European Commission, 2008a-b). Tonalide e Galaxolide sono ovunque i due muschi policiclici più comunemente rilevati sia negli impianti di depurazione (Clara et al. 2011) che negli ambienti acquatici (Lange et al., 2015). Essendo solo parzialmente degradabili, non vengono completamente rimossi dalle tecnologie impiegate negli impianti di depurazione convenzionali, i cui effluenti finali diventano, quindi, possibili fonti di emissione di queste sostanze nelle acque superficiali (Hong et al. 2021; Clara et al. 2011). Ad esempio, Hong et al., (2021) hanno analizzato campioni acquosi prelevati nel corso del fiume più vasto della Corea del Sud, che scorre attraverso l'area metropolitana densamente popolata di Seoul, in punti diversi dei suoi tributari e a monte e a valle di quattro impianti di depurazione. HHCB è stata la fragranza maggiormente riscontrata, con concentrazioni variabili, comprese tra 26-705 ng L⁻¹ nel fiume, 17-2825 ng L⁻¹ nei suoi tributari, 3200-10110 ng L⁻¹ nelle acque reflue in ingresso agli impianti di depurazione e 701-5390 ng L⁻¹ nei reflui trattati in uscita dagli impianti. Nei tributari le concentrazioni maggiori di muschi policiclici sono state osservate in prossimità degli impianti di depurazione, confermando pertanto come la fonte principale di fragranze siano gli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue. Reiner and Kannan (2011) hanno analizzato le concentrazioni di HHCB, AHTN e HHCB-L in campioni d'acqua prelevati in tre città che si affacciano sul fiume Hudson, che sfocia nella città di New York situata nell'Oceano Atlantico e in cui vengono rilasciate acque trattate da 148 impianti di depurazione. Mentre HHCB-L non è stato rilevato in nessuno dei campioni d'acqua analizzati, HHCB e AHTN sono stati rilevati in tutti i campioni, con concentrazioni comprese rispettivamente tra 3.95 e 25.8 ng L⁻¹ e tra 5.09 e 22.8 ng L⁻¹. Le concentrazioni maggiori di HHCB e AHTN sono state rilevate nella località di campionamento con la densità di popolazione maggiore: la dimensione della popolazione influenza, infatti, il volume delle acque reflue domestiche, e quindi la quantità di muschi policiclici rilasciati nel fiume. Anche negli impianti di depurazione convenzionali localizzati in Europa si può evidenziare lo stesso comportamento delle fragranze sintetiche, con HHCB e AHTN come composti di gran lunga prevalenti e rilevati ad alte concentrazioni anche negli effluenti finali degli stessi impianti, con un conseguente pericolo per gli ecosistemi dei corpi idrici ricettori (Clara et al. 2011; Bester, 2005; Kupper et al. 2004).

In generale, si può quindi affermare come gli impianti di depurazione rappresentino una fonte puntuale di inquinamento ambientale da fragranze sintetiche, soprattutto per quelle comunemente utilizzate, come HHCB e AHTN, che non vengono efficacemente rimosse durante la depurazione convenzionale o che addirittura aumentano di concentrazione durante i trattamenti, come nel caso del metabolita HHCB-L che si forma dall'ossidazione di HHCB durante il trattamento secondario a fanghi attivi (Su et al. 2023; Tasselli et al. 2021). Dato che le concentrazioni di fragranze sintetiche dipendono strettamente dalle abitudini e dall'utilizzo dei prodotti che le contengono da parte della popolazione residente in una determinata area,

non sorprende se in letteratura gli intervalli di concentrazione che si possono trovare sono molto ampi ed eterogenei. Alcuni esempi di intervalli di concentrazioni di fragranze sintetiche misurate in ingresso e in uscita ad alcuni impianti di trattamento delle acque reflue sono riportati in Tabella 6.

Tab. 6 - Intervalli di concentrazioni di HHCB e AHTN nelle acque reflue in ingresso e in uscita di alcuni impianti di depurazione localizzati in diverse aree geografiche.

Luogo	Campione	Intervallo di concentrazione (ng L ⁻¹)		Referenza
		HHCB	AHTN	
Asia				
Tamil Nadu, India	Ingresso WWTP	67-2820	127-2059	Vimalkumar et al., 2022
	Uscita WWTP	39-2084	36-1654	
Seoul, Korea	Ingresso WWTP	3200-10110	12-572	Hong et al., 2021
	Uscita WWTP	701-5390	<LOD-306	
Haikou, Cina	Ingresso WWTP	590	100	Huang et al., 2020
	Uscita WWTP	120	10	
Bangkok, Tailandia	Ingresso WWTP	2512	742	Juksu et al., 2020
	Uscita WWTP	1563	256	
Dalian, Cina	Ingresso WWTP	1392±686	43±18	Ren et al., 2020
	Uscita WWTP	572±277	18±8	
Xian, Cina	Ingresso WWTP	83-182	11-19	Ren et al., 2013
	Uscita WWTP	23-104	02-09	
Shangai, Cina	Ingresso WWTP	356-2184	42-811	Sang et al., 2012
	Uscita WWTP	351-1707	<LOD-704	
Beijing, Cina	Ingresso WWTP	31-3039	29-1486	Hu et al., 2011b
	Uscita WWTP	30-685	14-195	
Shangai, Cina	Ingresso WWTP	1290±90	212±16	Lv et al., 2009
	Uscita WWTP	212±16	39±3	
Beijing, Cina	Ingresso WWTP	1251-3003	112-286	Zhou et al., 2009
	Uscita WWTP	493-1258	47-191	
Guangdong, Cina	Ingresso WWTP	1010-3080	120-160	Zeng et al., 2007
	Uscita WWTP	950-2050	100-140	
America				
Texas, USA	Ingresso WWTP	4772-13399	509-2337	Chase et al., 2012
	Uscita WWTP	2960-10525	<LOD-1751	
Ontario, Canada	Ingresso WWTP	1810-40300	479-13600	Smyth et al., 2008
	Uscita WWTP	55-3730	17-789	
New York, USA	Ingresso WWTP	1780-12700	304-2590	Reiner et al., 2007
	Uscita WWTP	2360-3730	495-807	
Peterborough, Canada	Ingresso WWTP	247-567	44-62	Yang and Metcalfe, 2006
	Uscita WWTP	139-234	43-56	
Europa				
Milano, Italia	Ingresso WWTP	2872-6854	174-487	Tasselli et al., 2021
	Uscita WWTP	3727-6701	196-302	
Porto, Portogallo	Ingresso WWTP	1618±18	153±2	Ramos et al., 2019
	Uscita WWTP	868±39	90±2	
Adour, Francia	Ingresso WWTP	386-1969	39-319	Cavalheiro et al., 2017
	Uscita WWTP	694-1993	66-203	
Maia, Portogallo	Ingresso WWTP	11123±83	1236±94	Homem et al., 2016
	Uscita WWTP	4816±201	524±10	
Tarragona, Spagna	Ingresso WWTP	20-1160	<LOD-430	Vallecillos et al., 2015
	Uscita WWTP	<LOD-550	<LOD-240	
Vienna, Austria	Ingresso WWTP	<1400-13000	420-1800	Clara et al., 2011
	Uscita WWTP	570-1400	75-<350	
Fiume Ebro, Spagna	Ingresso WWTP	476-2069	18-79	Ramirez et al., 2012
	Uscita WWTP	233-1432	25-93	
De Bilt, Olanda	Ingresso WWTP	1420-4300	540-1760	Artola-Garicano et al., 2003
	Uscita WWTP	1250-2220	420-1200	

Negli impianti di depurazione, più che le acque reflue sono i fanghi ad accumulare maggiormente le fragranze sintetiche grazie alle loro proprietà chimico-fisiche (Diao et al. 2024). Essendo una matrice molto complessa da analizzare, in letteratura non vi è un numero di studi paragonabile a quelli effettuati sulle acque reflue ma, tuttavia, livelli di fragranze sintetiche nei fanghi di depurazione oltre il microgrammo per grammo di fango secco analizzato sono stati misurati in diverse zone del mondo. Ad esempio Zhou et al., (2009) hanno misurato concentrazione di HHCB e AHTN nell'ordine di 2500-17000 ng g⁻¹ p.s. e 700-13100 ng g⁻¹ p.s., rispettivamente, in un impianto di depurazione a Beijing in Cina, Reiner et al., (2007) hanno rilevato nei fanghi di un impianto di depurazione di New York concentrazioni nel range di 7230-117000 ng g⁻¹ p.s. per HHCB e 809-16800 ng g⁻¹ p.s. per AHTN e, in Svizzera, Kupper et al., (2004) hanno misurato concentrazioni medie nei fanghi di depurazione di 36000 ng g⁻¹ p.s. di HHCB e 7200 ng g⁻¹ p.s. di AHTN. L'accumulo delle fragranze sintetiche nei fanghi di depurazione può costituire un limite al loro riutilizzo in agricoltura. Non essendo completamente degradati durante il trattamento nella linea fanghi, le fragranze sintetiche potrebbero poi contaminare i suoli nei quali i fanghi di depurazione vengono utilizzati come fertilizzanti organici ed essere poi assorbiti dalle piante che vengono coltivate, come già osservato da Fernandes et al., (2022) e da Chen et al., (2014).

La Tabella 7 riassume le concentrazioni di fragranze sintetiche misurate nei fanghi di depurazione prelevati dagli impianti di depurazione di diverse aree geografiche.

Tab. 7 - Intervalli di concentrazioni di HHCB e AHTN nei fanghi di alcuni impianti di depurazione localizzati in diverse aree geografiche.			
Luogo	Intervallo di concentrazione (ng g ⁻¹ p.s.)		Referenza
	HHCB	AHTN	
Asia			
Shangai, Cina	111-3492	36-2401	Sang et al., 2012
Beijing, Cina	260-12590	10-60	Hu et al., 2011a
Korea	<LOD-82100	<LOD-28800	Guo et al., 2010
5 città, Giappone	14000-27000	5700-8600	Nakata and Shinohara, 2010
Hong Kong, Cina	27100	5850	Shek et al., 2008
America			
Colorado, USA	9290	193000	Peck et al., 2007
New York, USA	7230-117000	809-16800	Reiner et al., 2007
Canada	1340-26700	5360-20600	Lee et al., 2003
Europa			
Repubblica Ceca	718-8399	246-1980	Košnář et al., 2021
Milano, Italia	13030-21294	915-1509	Tasselli et al., 2020
Oporto, Portogallo	41132-81771	3722-10293	Ramos et al., 2019
Catalogna, Spagna	7890-9240	5040-7500	Vallecillos et al., 2014
Vienna, Austria	120-20000	40-2900	Clara et al., 2011
Zurigo, Svizzera	4500-15000	1400-6600	Ternes et al., 2004

3.2. Il contesto nazionale e lombardo

Per quanto riguarda l'Italia, nonostante il consumo pro-capite di detersivi e prodotti contenenti fragranze sia molto elevato, la presenza di fragranze sintetiche nell'ambiente non è molto studiata. Nel contesto lombardo, le fragranze sintetiche sono state studiate dal CNR-IRSA all'interno di un impianto di depurazione dell'area metropolitana di Milano che utilizza tecnologie convenzionali per il trattamento delle acque reflue e dei fanghi di depurazione (Tasselli et al. 2021). Campioni compositi di acque reflue sono stati raccolti quotidianamente per tre giorni consecutivi con un campionatore automatico (1 campione prelevato ogni ora) ogni tre mesi per un anno considerando il tempo di ritenzione idraulica dell'impianto di depurazione. In aggiunta, per ogni campagna è stato prelevato anche un campione istantaneo di fango attivo dalla vasca di areazione del trattamento secondario. L'impianto ha una capacità nominale di 30000 abitanti equivalenti e tratta una miscela di acque reflue urbane e industriali. La linea idrica dell'impianto di depurazione è costituita da trattamenti

primari (decantazione grossolana e primaria), un sistema CAS a fanghi attivi (vasca anossica seguita da una vasca aerobica) e un trattamento terziario (filtrazione e disinfezione UV). Un'illustrazione schematica dell'impianto di depurazione è presentata in Figura 3. Come stazioni di campionamento sono state selezionate l'ingresso dell'impianto di depurazione (1), l'ingresso al trattamento biologico (2), l'uscita dal trattamento biologico (3) e l'uscita dall'intero impianto di depurazione (4).

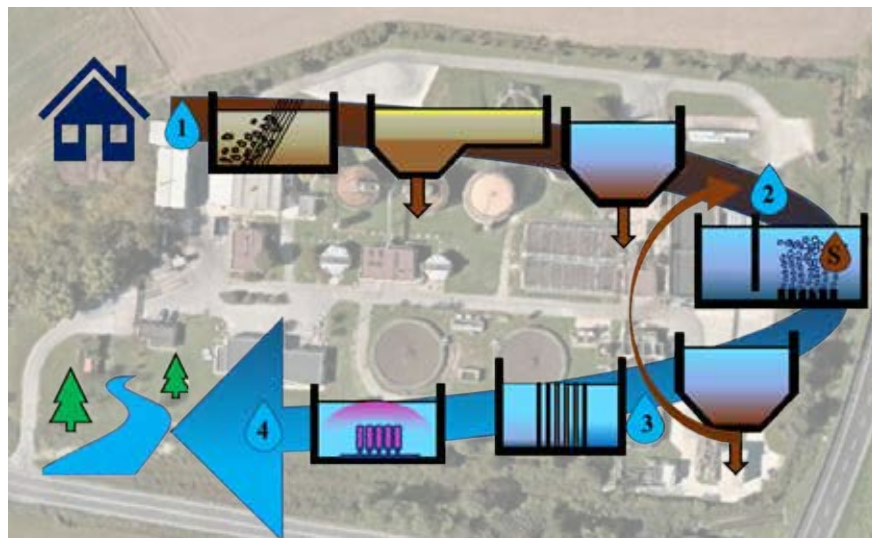


Fig. 3 - Stazioni di campionamento lungo il processo di trattamento delle acque reflue: ingresso dell'impianto di depurazione (1), ingresso del trattamento biologico (2), uscita del trattamento biologico (3) e uscita dell'impianto di depurazione dopo la fase finale di disinfezione UV (4). È inoltre riportata la stazione di campionamento del fango attivo (s).

Nel boxplot di Figura 4 si riportano gli intervalli di concentrazione delle fragranze sintetiche rilevati nelle quattro stazioni di campionamento situate lungo la linea acque dell'impianto di depurazione. ADBI è stato rilevato solamente in tracce nelle prime due stazioni di campionamento mentre AHDI non è mai stato rilevato. HHCB è stato il composto con le concentrazioni più elevate e, insieme a HHCB-L, è stato nell'ordine del $\mu\text{g L}^{-1}$ mentre AHTN ha mostrato concentrazioni sempre inferiori a $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

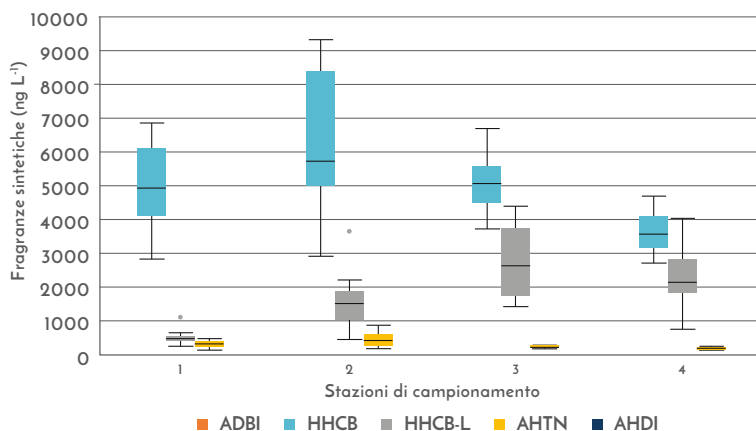


Fig. 4 - Intervalli di concentrazione delle fragranze sintetiche nelle stazioni di campionamento (1-4) situate lungo la linea acque dell'impianto di depurazione.

Come già anticipato, le concentrazioni di fragranze sintetiche dipendono strettamente dall'utilizzo da parte della popolazione residente e da qui deriva la grande variabilità di concentrazioni che si possono trovare non solo confrontando diversi impianti di depurazione, ma anche studiando lo stesso impianto in diversi momenti. Tale variabilità è poi influenzata anche dalla portata del reflu; è stato infatti evidenziato come l'aumento della portata idraulica possa diminuire la concentrazione di fragranze sintetiche per effetto di diluizione (Tasselli et al. 2021). Sempre in questo studio i composti parentali hanno mostrato le concentrazioni più elevate nella stazione 2 evidenziando così un modesto aumento tra la stazione 1 e la stazione 2 a causa di un'ulteriore aggiunta di fango e acque reflue derivanti dai bottini. Le concentrazioni di HHCB-L hanno registrato i valori medi annuali più alti nella stazione 4 e hanno mostrato un aumento costante delle concentrazioni nella fase acquosa lungo i trattamenti delle acque reflue, da 581 ng L⁻¹ nella stazione 1 fino a 2773 ng L⁻¹ nella stazione 4. Questo comportamento è dovuto alla natura polare di questo metabolita che, una volta formato dalla biodegradazione del composto parentale HHCB, tende a rimanere nella fase acquosa. La biotrasformazione di HHCB in HHCB-L è stata segnalata per la prima volta negli impianti di depurazione a fanghi attivi da Bester (2004) e poi confermata ulteriormente da Reiner et al., (2007). Analizzando acqua reflua proveniente da più stazioni situate lungo la linea di trattamento, nello studio di Tasselli et al., (2021) si è potuto dimostrare come questo processo avvenga durante il trattamento secondario, cioè nella vasca a fanghi attivi, nella quale HHCB viene in parte ossidato ad HHCB-L e in parte adsorbito ai fanghi di depurazione. Ciò è stato poi ulteriormente confermato dall'analisi dei fanghi attivi prelevati nella vasca di areazione del trattamento secondario, i cui risultati sono riportati in Figura 5.

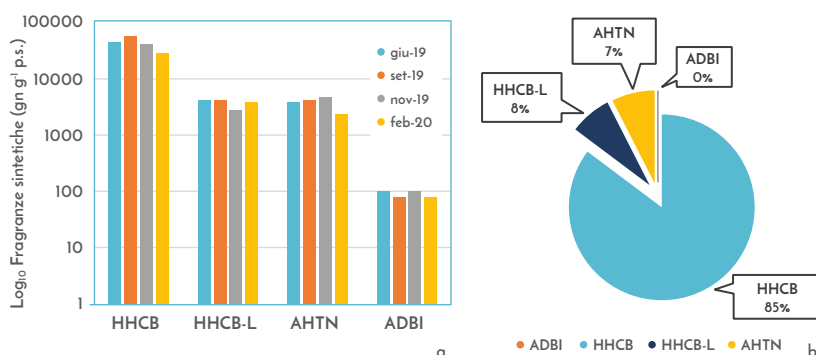


Fig. 5 - (a) Concentrazioni di fragranze sintetiche rilevate nei campioni di fanghi attivi nelle quattro campagne effettuate. L'asse y è in scala logaritmica. (b) Composizione % media delle fragranze nei fanghi attivi.

Dal grafico riportato in Figura 5a si può notare che le concentrazioni di fragranze sintetiche nei fanghi sono costanti nei diversi campionamenti. HHCB è stato il principale composto rilevato in tutti i campioni, con concentrazioni sempre superiori a 10 mg kg⁻¹ mentre HHCB-L ed AHTN erano inferiori di un ordine di grandezza e ADBI è stato misurato solo a livelli di tracce. AHTN non è mai stato rilevato nemmeno in questa matrice, rivelando così che questo composto non era presente nell'impianto di depurazione studiato. Considerando la composizione media del campione di fango (Figura 5b), HHCB rappresenta l'85% della quantità totale di fragranze nei campioni di fango. Da queste evidenze si può concludere che le fragranze sintetiche si accumulano in grandi quantità nei fanghi attivi che, se non adeguatamente trattati e smaltiti, potrebbero costituire un'ulteriore fonte di rilascio di questi composti nell'ambiente terrestre, ad esempio, nel caso in cui i fanghi vengano applicati come fertilizzanti in agricoltura (Di Francesco et al., 2004).

Così come già evidenziato da altri lavori (Vimalkumar et al. 2022; Hu et al. 2011b; Artola-Garicano et al. 2003), anche nel caso studio italiano le tecnologie convenzionali applicate per la depurazione delle acque non sono sufficientemente efficaci nella rimozione delle fragranze sintetiche dalle acque reflue (Figura 6).

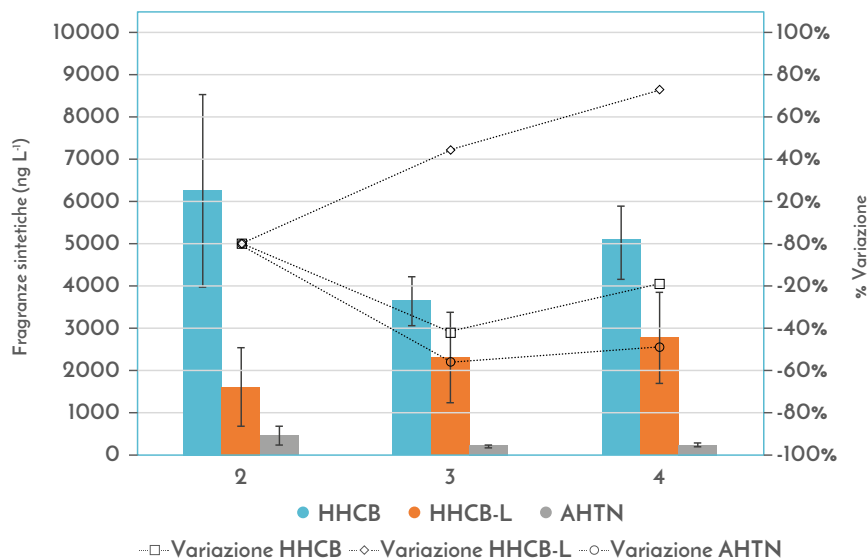


Fig. 6 - Variazione annuale di HHCB, AHTN e HHCB-lattone durante i trattamenti. Le barre rappresentano le concentrazioni medie annuali (asse y a sinistra) registrate nelle stazioni 2-4 (asse x) mentre le linee rappresentano la percentuale di variazione durante i trattamenti rispetto all'ingresso dell'impianto di depurazione (asse y a destra): valori positivi indicano formazione mentre valori negativi indicano rimozione.

Su base annua, unendo i dati di quattro campagne di campionamento, è stata calcolata una rimozione media del 50% per AHTN e del 20% per HHCB. AHTN è stato più efficacemente rimosso rispetto a HHCB, probabilmente a causa delle concentrazioni più basse registrate in tutti i campioni, un ordine di grandezza inferiore rispetto a HHCB. HHCB-L ha mostrato invece un aumento fino al 70% rispetto al valore medio registrato all'ingresso del trattamento biologico, per i motivi già descritti in precedenza. Tuttavia, già Clara et al., (2011) hanno evidenziato che, per quanto riguarda l'efficienza di rimozione delle fragranze sintetiche, i valori della letteratura variano in un intervallo molto ampio, dal 10% al 99%. Molti fattori possono infatti influenzare la rimozione dei microinquinanti in un impianto di depurazione come la configurazione e le condizioni operative dell'impianto, le caratteristiche chimiche delle acque reflue in ingresso nell'impianto e la concentrazione di microinquinanti da trattare. Per questo motivo, rimane molto difficile poter confrontare impianti di depurazione di diverse aree e anche di paesi diversi.

4.

Le fragranze sintetiche negli
ecosistemi lotici e lentici:
acque superficiali e sedimenti
di fiumi e laghi



La mancata rimozione delle fragranze sintetiche durante i trattamenti delle acque reflue determina la loro diffusione nei corpi recettori (fiumi e laghi) con il possibile accumulo nelle matrici abiotiche e biotiche (Diao et al. 2024; Tumovà et al. 2019; Brausch e Rand, 2011).

Considerando il comparto abiotico, le fragranze sintetiche possono essere rilevate non solo nella matrice acquosa ma anche nei sedimenti e negli organismi, data la loro lipofilia, persistenza e bioaccumulabilità (Kannan et al., 2005; Subedi et al., 2014; Huang et al., 2016; Vimalkumar et al., 2021).

4.1. Il quadro internazionale

Diversi studi internazionali hanno analizzato la presenza delle fragranze sintetiche nelle acque e nei sedimenti dei corpi idrici superficiali, evidenziandone relazioni con il grado di antropizzazione e la presenza di scarichi di impianti di depurazione. Concentrazioni più elevate di fragranze sintetiche sono state misurate vicino agli effluenti degli impianti di depurazione in diversi casi studio (Combi et al. 2016; Lange et al. 2015). Così come nelle acque di scarico, anche nelle acque superficiali e nei sedimenti i composti maggiormente rilevati sono sempre HHCB e AHTN, che mostrano tra loro una correlazione significativa, indicando quindi l'origine comune di entrambi i composti o lo stesso comportamento in ambiente (Hu et al. 2011a; Llamas-Dios et al. 2021). Anche in questo caso le concentrazioni che possono essere misurate nelle acque superficiali e nei sedimenti dipendono da diversi fattori. Primo fra tutti, correlato con il grado di antropizzazione dell'area di studio, è l'utilizzo di prodotti a base di fragranze sintetiche da parte della popolazione residente che ne determina la quantità potenzialmente immessa nell'ambiente. Importante è poi il fattore della diluizione che può influire in maniera significativa sulle concentrazioni misurate. Molti studi hanno poi evidenziato come la concentrazione di fragranze rilevata nelle acque superficiali mostri una chiara variazione stagionale, con concentrazioni più elevate in inverno rispetto che in estate (Cunha et al. 2022; Lu et al. 2015; Wang et al. 2012). Questo può essere dovuto ad una minor intensità della luce e temperature dell'acqua meno elevate, che possono diminuire l'effetto della volatilizzazione e della fotodegradazione di questi composti. Ciò non vale ad esempio per le aree balneabili e a ridosso delle spiagge nelle quali, soprattutto nei mesi estivi, si ha un aumento di concentrazione di questi composti dato dall'afflusso turistico (Homem et al. 2017). Per questi motivi, anche considerando le acque superficiali, gli intervalli di concentrazione di fragranze sintetiche che si possono trovare in letteratura sono molto ampi ed eterogenei. Nella Tabella 8 si riportano alcuni esempi di concentrazioni di fragranze sintetiche rilevate nelle acque di corpi idrici superficiali localizzati in diverse aree geografiche del mondo.

Tab. 8 - Intervalli di concentrazione di fragranze sintetiche rilevate nelle acque di corpi idrici superficiali localizzati in diverse aree geografiche del mondo.

Luogo	Intervallo di concentrazione (ng L ⁻¹)		Referenza
	HHCB	AHTN	
Asia			
Fiume Geum, Korea	8-260	<LOD-37	Kim et al., 2022
Fiume Han, Korea	17-2825	<LOD-169	Hong et al., 2021
Fiume Kaveri, India	1-198	1-77	Vimalkumar et al., 2021
Fiume Vellar, India	2-17	1-6	Vimalkumar et al., 2021
Bangkok, Tailandia	1703	294	Juksu et al., 2020
Fiume Qing, Cina	112-136	67-81	Zhang et al., 2020
Fiume Tonghui, Cina	76-216	45-127	Zhang et al., 2020
Singapore	5-43	0.5-9	Wang et al., 2017
Fiume Songhua, Cina	<LOD-37	<LOD-8	Lu et al., 2015
Lago Taihu, Cina	3-212	0.7-6	Guo et al., 2013
Fiume Haihe, Cina	3.5-32	2.3-26.7	Hu et al., 2011a
America			
Fiume Brazos, USA	<LOD-794	<LOD-112	Chase et al., 2012
Lago Ontario	16	1	Peck and Hornbuckle, 2006
Lago Michigan, USA	5	1	Peck and Hornbuckle, 2004
Europa			
Fiume Boesio, Italia	218-535	14-45	Tasselli et al., 2023
Fiume Bardello, Italia	159-487	8-28	Tasselli et al., 2023
Fiume Tresa, Italia	26-94	<LOD	Tasselli et al., 2023
Fiume Ticino Emissario, Italia	<LOD-13	<LOD	Tasselli et al., 2023
Fiume Margorabbia, Italia	57-256	<LOD-10	Tasselli et al., 2023
Fiume Ave, Portogallo	<LOD-62	<LOD-7.3	Homem et al., 2022
Fiume Certima, Portogallo	<LOD-192	<LOD-37	Homem et al., 2022
Fiume Leca, Portogallo	8-379	2-61	Homem et al., 2022
Calzoa, Spagna	2.3	<LOD	Romero et al., 2022
Bacino Fiume Guadalhorce, Spagna	890-26990	266-1408	Llamas-Dios et al., 2021
Baden, Germania	1-260	1-60	Lange et al., 2015
Fiumi Ebro, Llobregat e Ter, Spagna	3-16	1-2	Ramirez et al., 2012
Fiume Molgora, Italia	0.05-1141	0.25-364	Villa et al., 2012
Estuario Tamar, Inghilterra	8-28	<LOD-10	Sumner et al., 2010

Anche lo studio della contaminazione dei sedimenti riveste grande importanza per la valutazione della qualità ambientale e della stima del rischio associati all'inquinamento provocato dall'uomo negli ecosistemi acquatici, in quanto molti contaminanti tendono a concentrarsi nei sedimenti del letto dei fiumi e vengono continuamente trasportati nei laghi e nelle aree costiere (Vignati et al. 2008). Dato il loro comportamento idrofobico e gli elevati coefficienti di ripartizione ottanolo-acqua, HHCB e AHTN tendono ad adsorbirsi sulle particelle sospese in acqua e ad accumularsi nei sedimenti. Tale processo, però, non è definitivo; i sedimenti fluviali ad esempio sono infatti soggetti, durante gli eventi di piena, a risospensione e successiva rideposizione mentre nei laghi possono verificarsi eventi di rimobilizzazione dei sedimenti, ad esempio nelle aree con fondi più scoscesi, che potrebbero quindi riportare parte dei contaminanti nella colonna d'acqua anche in forma biodisponibile (Vignati et al. 2008). Diversi studi hanno indagato la presenza di fragranze sintetiche nel comparto dei sedimenti, confermando l'accumulo di questi composti in tale matrice. Tian et al., (2021) ad esempio, hanno valutato che le concentrazioni di HHCB, AHTN e HHCB-L in campioni di sedimenti prelevati da un lago in Cina e da sei suoi tributari che contribuiscono per l'80% all'afflusso annuale d'acqua. Nei sedimenti sono state riscontrate concentrazioni comprese tra il limite di rilevabilità (LOD) e 7.5 ng g⁻¹ p.s. per AHTN, tra LOD e 25.5 ng g⁻¹ p.s. per HHCB e tra LOD e 34.3 ng g⁻¹ p.s. per HHCB-L. I sedimenti con concentrazioni di fragranze più elevate sono quelli prelevati in prossimità dei canali di afflusso delle acque reflue. Nei sedimenti dei fiumi,

4. Le fragranze sintetiche negli ecosistemi lotici e lentici: acque superficiali e sedimenti di fiumi e laghi

invece, le concentrazioni di AHTN e HHCB sono state inferiori, con l’eccezione del fiume che attraversa un agglomerato urbano e da cui riceve ingenti quantità di acque reflue urbane e industriali; nei sedimenti di questo fiume sono stati riscontrati 26.5-879 ng g⁻¹ p.s. di AHTN e 80.6-5513 ng g⁻¹ p.s. di HHCB. Lou et al., (2016) hanno analizzato la presenza di diverse fragranze nei sedimenti del delta del Fiume Giallo. Anche in questo caso, HHCB e AHTN sono state le fragranze maggiormente misurate; HHCB inoltre ha sempre costituito dal 60% al 100% del totale delle fragranze sintetiche misurate in ogni campione analizzato, con concentrazioni comprese tra 1.42 e 8.60 ng g⁻¹ p.s. AHTN, invece, è stato rilevato con concentrazioni variabili tra <LOD e 3.63 ng g⁻¹ p.s. Anche in questo caso è stata osservata una relazione tra l’aumento delle concentrazioni di fragranze e la presenza di scarichi civili anche non trattati. Altri studi internazionali hanno indagato la presenza di questi composti nei sedimenti degli ecosistemi lentici e lotici, ponendo sempre in risalto la relazione diretta tra la contaminazione da fragranze sintetiche e la presenza di scarichi oppure semplicemente di aree antropizzate, in contrapposizione con quelle rurali caratterizzate da livelli decisamente più bassi di tali sostanze (Tabella 9).

Tab. 9 - Intervalli di concentrazione di fragranze sintetiche rilevate nei sedimenti di corpi idrici superficiali localizzati in diverse aree geografiche del mondo.

Luogo	Intervallo di concentrazione (ng g ⁻¹ p.s.)		Referenza
	HHCB	AHTN	
Asia			
Fiume Geum, Korea	0.9-58.4	<LOD-11.5	Kim et al., 2022
Estuario Fiume Yangtze, Cina	0.13-4.5	<LOD-3.5	Ji et al., 2022
Fiume Hangbu, Cina	21-107	7-16	Tian et al., 2021
Fiume Nanfei, Cina	81-5513	26-879	Tian et al., 2021
Lago Chaohu, Cina	<LOD-66	1.3-56	Lyu et al., 2021
Fiume Ba, Cina	44.5-311	26.5-182	Zhang et al., 2020
Fiume Hun, Cina	0.12-245	0.1-42	Zeng et al., 2018
Fiume Pu, Cina	6.2-49.5	5-24.2	Zeng et al., 2018
Estuario Fiume Pearl, Cina	4.5-27	1.9-14	Huang et al., 2016
Fiume Songhua, Cina	<LOD-17.5	<LOD-5.7	Lu et al., 2015
Fiume Nakdong, Korea	<LOD-6.3	<LOD-2.3	Lee et al., 2014
Lago Taihu, Cina	0.1-1.6	<LOD-0.1	Zhang et al., 2013
Europa			
Coste Oporto, Portogallo	<LOD-27	<LOD-3	Homem et al., 2017
Mare Adriatico, Italia	0.1-16	0.6-24	Combi et al., 2016
Fiume Molgora, Italia	<LOD-17933	<LOD-4321	Villa et al., 2012

4.2. La presenza delle fragranze sintetiche nelle acque e nei sedimenti dei corpi idrici lombardi

Per quanto riguarda lo scenario italiano, Villa et al., (2012) hanno condotto un monitoraggio lungo il fiume Molgora, situato in un’area densamente popolata della Regione Lombardia. L’acqua è stata campionata in diversi siti lungo l’asta del fiume, tra cui a monte e a valle di tre impianti di depurazione che scaricano nel tratto fluviale in esame. Le concentrazioni di HHCB sono risultate comprese tra <2.5 ng L⁻¹ e 1141 ng L⁻¹ e di AHTN tra <0.25 ng L⁻¹ e 365 ng L⁻¹. Anche in questo caso i risultati indicano un aumento della concentrazione di fragranze lungo l’asta del fiume, con incrementi significativi a valle degli impianti di depurazione. Le fragranze sintetiche sono state misurate nelle acque del torrente Vermigliana, situato in una zona di montagna soggetta a pressione turistica invernale, data la presenza di impianti sciistici (Villa et al. 2020). In questo torrente sono state misurate concentrazioni di HHCB significativamente più elevate in inverno rispetto che in estate, ma gli autori hanno sottolineato come anche un diverso grado di diluizione dei composti possa influire, insieme al turismo, sulle concentrazioni. Sempre in Italia, le fragranze sintetiche sono state indagate anche nei sedimenti superficiali della Laguna

della Sacca di Goro dove sono state misurate concentrazioni di $<4 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. di HHCB e fino a 13 ng g^{-1} p.s. di AHTN (Casatta et al. 2015) e in una carota prelevata lungo l'asta del fiume Lambro con concentrazioni medie di $63.2 \pm 83.1 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. per HHCB e $318.6 \pm 242.6 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. per AHTN (Viganò et al. 2023).

Nelle acque superficiali lombarde la presenza delle fragranze sintetiche è stata indagata nel bacino idrico del Lago Maggiore (Tasselli et al. 2023). Sono stati prelevati campioni di acqua e di sedimenti alla foce dei fiumi Toce, Ticino Immissario e Tresa, alla foce dei torrenti Margorabbia, Boesio e Bardello e all'origine del Ticino Emissario, in modo da valutare la presenza di fragranze sia in ingresso che in uscita dal Verbano (Figura 7).

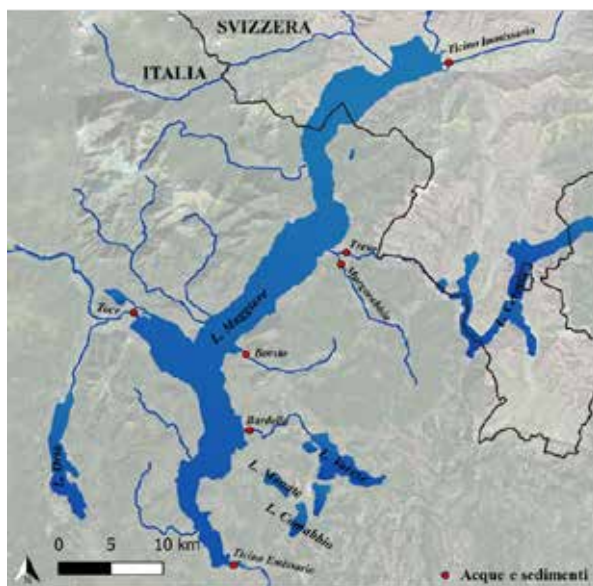


Fig. 7 - Punti di campionamento delle acque e dei sedimenti dei tributari e dell'emissario del Lago Maggiore.

I campionamenti della matrice acquosa sono stati di tipo istantaneo e con cadenza mensile, da aprile 2021 a marzo 2022. Data la scarsa presenza di fragranze sintetiche nelle acque dei tributari Toce e Ticino Immissario, dovuta probabilmente ad una scarsa contaminazione unita ad una portata molto elevata, lo studio di questi tributari si è interrotto dopo sei mesi. Pertanto, nel seguito, i risultati non verranno discussi. Negli altri tributari, ADBI ed AHTN sono risultati sempre inferiori a 0.5 ng L^{-1} , tranne per il fiume Boesio ed il Bardello in cui sono state rilevate concentrazioni di ADBI in tracce. Nel fiume Toce l'unica fragranza ad essere stata rilevata in tracce è stata HHCB. Nei boxplot di Figura 8 sono raffigurati gli intervalli di concentrazione delle fragranze sintetiche ottenuti durante i 12 mesi di analisi, che risultano molto variabili. Boesio e Bardello sono risultati gli affluenti più inquinati da PMFs, con concentrazioni medie rispettivamente di $504 \pm 130 \text{ ng L}^{-1}$ e $417 \pm 137 \text{ ng L}^{-1}$. Questi fiumi, caratterizzati da una portata modesta, attraversano aree fortemente antropizzate e ricevono numerosi scarichi di acque reflue, sia di tipo civile che industriale, che contribuiscono alla scarsa qualità delle loro acque (ARPA 2013; Mosello et al., 2001) e potrebbero rappresentare fonti puntuali di rilascio di fragranze sintetiche come dimostrato in studi precedenti (Tasselli e Guzzella 2020; Tasselli et al., 2021).

Nel torrente Margorabbia, dove si immettono le acque reflue che provengono da un impianto di depurazione intercomunale, una portata media del fiume generalmente più bassa rispetto al fiume Tresa potrebbe spiegare le concentrazioni più elevate misurate in questo tributario. I torrenti Bardello e Boesio sono comunque i tributari maggiormente contaminati da fragranze. Le basse concentrazioni di fragranze rilevate nel Tresa e nel Ticino Emissario potrebbero invece essere dovute ad un effetto di diluizione dovuto alla portata elevata. L'andamento annuale delle concentrazioni di fragranze è stato lo stesso in tutti i fiumi considerati, evidenziando dei massimi in corrispondenza dei periodi con portate più basse e un forte decremento nei campioni prelevati in seguito ad eventi piovosi.

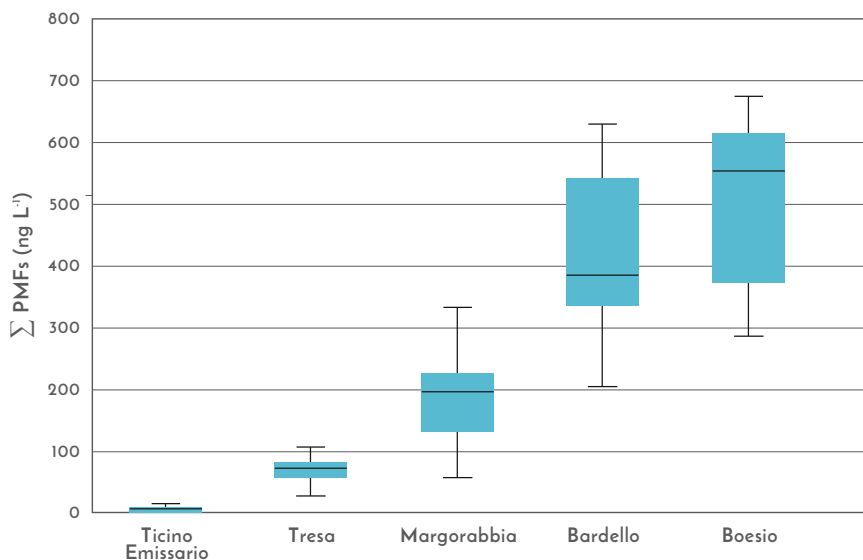


Fig. 8 - Intervalli di concentrazione di fragranze sintetiche nei diversi fiumi da aprile 2021 a marzo 2022.

In generale, anche nei tributari del Lago Maggiore HHCB, HHCB-L e AHTN sono stati i muschi policiclici maggiormente rilevati. La fragranza predominante è risultata essere HHCB, in tutti i tributari considerati. Le minori concentrazioni di AHTN rispetto a HHCB possono essere spiegate con la degradazione fotochimica: Sanchez-Prado et al., (2004) hanno valutato in condizioni di laboratorio la degradazione di questi muschi policiclici sotto irradiazione UV, misurando alti tassi di degradazione per AHTN rispetto a HHCB. Anche Buerge et al., (2003) hanno misurato emivite di 4 ore per AHTN e 135 ore per HHCB. Probabilmente la presenza prevalente di HHCB assieme a quella di AHTN è data non solo dalla composizione dei prodotti nei quali vengono utilizzate ma anche dal loro comportamento negli impianti di depurazione (Tasselli et al. 2021). Il rapporto tra questi due composti nelle acque superficiali del Lago Maggiore è risultato, infatti, simile a quello misurato nelle acque reflue all'interno degli impianti di depurazione. A conferma delle acque di scarico come possibile origine delle fragranze sintetiche nelle acque superficiali sono le correlazioni individuate con i principali parametri chimico-fisici indicatori della concentrazione di soluti, come alcalinità e conduttività, ma anche con i composti del fosforo e dell'azoto, indicatori di un arricchimento in nutrienti derivante da scarichi di acque reflue non trattate. In Figura 9 sono riportate le regressioni lineari tra le concentrazioni delle fragranze sintetiche e i principali parametri legati all'impatto antropico.

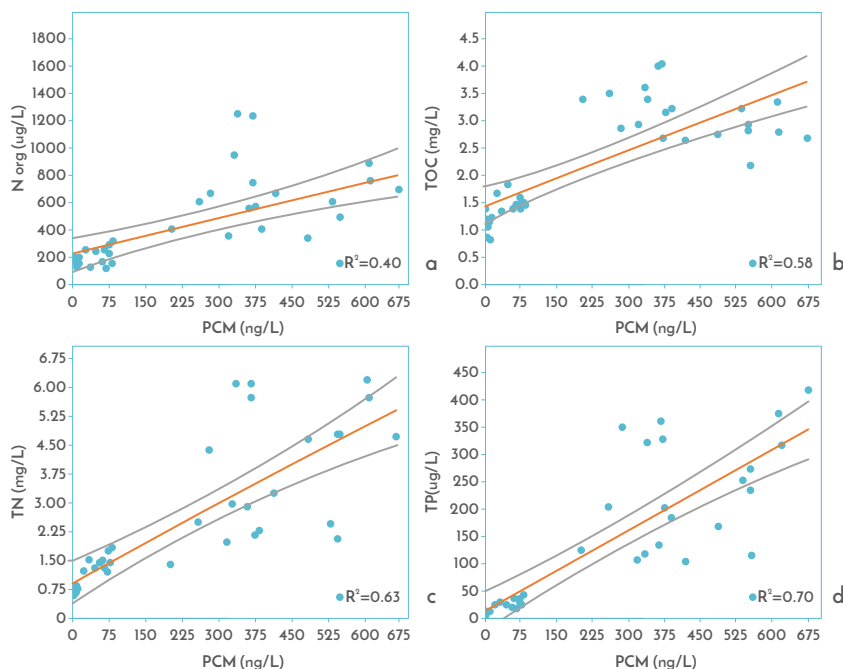


Fig. 9 - Regressioni lineari tra le concentrazioni di fragranze sintetiche, qui denominate PCM, e i rispettivi valori di (a) Norg; (b) TOC; (c) TN; (d) TP. Vengono riportati anche i coefficienti di determinazione (R^2).

Il flusso di fragranze sintetiche in ingresso e in uscita dal bacino del Lago Maggiore è stato considerato anche in termini di carichi, ottenuti moltiplicando la concentrazione rilevata per la portata media mensile disponibile per alcuni di questi corpi idrici. Questa analisi, effettuata per i torrenti Boesio e Bardello e i fiumi Tresa e Ticino Emissario (CNR IRSA, 2022), ha consentito di evidenziare come siano in realtà i corsi d'acqua con le concentrazioni più basse, Tresa e Ticino Emissario, quelli con i carichi più elevati, rispettivamente di 33.1 e 36.7 kg a⁻¹, rispetto ai torrenti Bardello e Boesio, che invece contribuiscono con valori leggermente inferiori, rispettivamente 26.6 e 14.3 kg a⁻¹. Questo risultato evidenzia l'importanza sia dello studio delle concentrazioni, che consentono di valutare l'impatto ecotossicologico, che dei carichi, che consentono di individuare le principali sorgenti territoriali e valutare l'effettivo apporto di contaminanti.

La presenza delle fragranze sintetiche è stata indagata anche nei sedimenti alla foce degli stessi corpi idrici descritti in precedenza, campionati trimestralmente (primavera, estate e autunno) durante il triennio 2021-2023. Per il Ticino Immissario, i sedimenti sono stati campionati solamente nel 2021 e 2022 e le concentrazioni di fragranze sintetiche sono sempre state inferiori al limite di rilevabilità e pertanto non verranno qui ulteriormente discusse. In Figura 10 si riporta l'intervallo di concentrazione espresso come sommatoria di fragranze sintetiche ottenuto dalle misurazioni effettuate nel triennio 2021-2023.

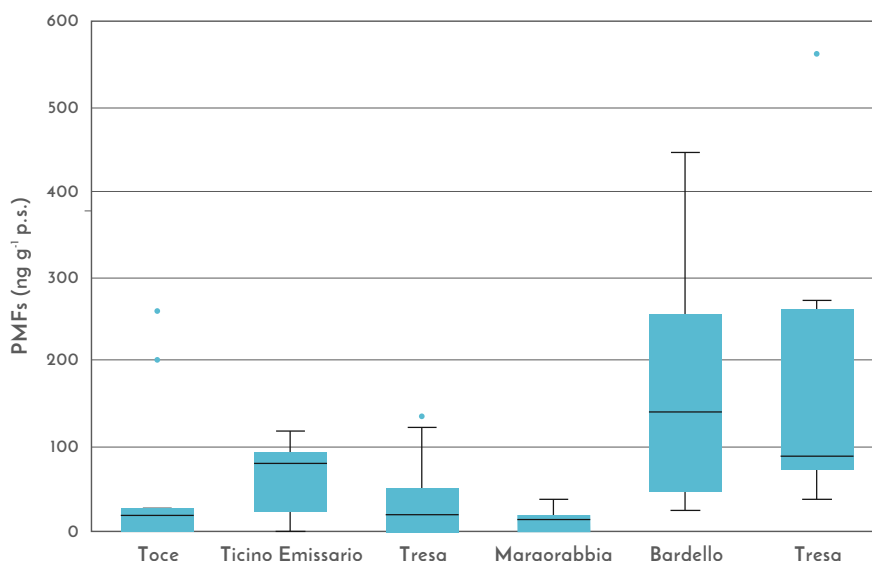


Fig. 10 - Intervalli di concentrazione delle fragranze sintetiche totali nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore nel triennio 2021-2023.

La Figura 10 mostra che vi è una variabilità molto elevata nella concentrazione di fragranze nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. In generale, Boesio e Bardello sono i tributari maggiormente contaminati e ciò può trovare spiegazione nel fatto che tali corpi idrici gravitano su territori altamente antropizzati e che quindi possono risentire della presenza di scarichi civili. La contaminazione da fragranze sintetiche è simile tra Margorabbia, Toce e Ticino Emissario. Nel fiume Toce sono stati registrati picchi di contaminazione intervallati da livelli molto bassi durante il triennio. Attualmente non si è ancora in grado di dare una spiegazione a tali andamenti anche se impianti di depurazione e strutture turistiche potrebbero rappresentare delle sorgenti puntuali di immissione.

Le concentrazioni degli inquinanti organici negli ecosistemi fluviali sono soggette ad un'ampia variabilità dato il forte dinamismo che contraddistingue questi ambienti. Anche i sedimenti, infatti, sono soggetti a fenomeni di erosione, trasporto e successiva rideposizione a causa della portata in grado di trasportare soprattutto i sedimenti più fini che sono generalmente quelli più contaminati. Nel caso del Lago Maggiore, anche il turismo può influenzare le concentrazioni di fragranze sintetiche. Infatti, le concentrazioni più elevate nei sedimenti sono state misurate in primavera o in estate, periodi con maggior afflusso turistico che potrebbe aver causato un aumento di scarichi civili. Anche in questa matrice il composto maggiormente presente risulta essere HHCB e il suo metabolita HHCB-L in tutti i fiumi considerati.

5.

Le fragranze sintetiche
negli ecosistemi lotici e lentici:
comparto biotico



Oltre alle matrici abiotiche come acqua e sedimenti, la presenza di fragranze sintetiche, in particolare di HHCB e AHTN, si riscontra in diversi livelli trofici del biota (Nakata et al. 2012; Moon et al. 2012; Moon et al. 2011; Reiner and Kannan, 2011; Nakata et al. 2007), andando ad indicare un possibile bioaccumulo di questi composti nella rete trofica.

5.1. Riscontri nel contesto internazionale della presenza di fragranze nel biota acquatico

Numerosi studi sono stati pubblicati riguardo il bioaccumulo e la tossicità delle fragranze sintetiche; tuttavia, essendo HHCB e AHTN i muschi policiclici più prodotti e di conseguenza anche quelli presenti in ambiente a concentrazioni più elevate, la maggior parte delle ricerche negli organismi si è concentrata solo su questi due composti. Tra gli organismi acquatici, le fragranze sono state rilevate, oltre che in organismi filtratori come vongole e cozze (Shek et al. 2008), anche in diverse specie ittiche a livelli pari a centinaia di mg kg⁻¹ p.l. (Reiner & Kannan, 2011). HHCB e AHTN sono stati ritrovati in diverse specie acquatiche di anguille e pesci (Tumova et al. 2017; Nakata et al. 2012; Hu et al. 2011a; Reiner & Kannan, 2010). Reiner et al. 2010 nel fiume Hudson hanno riscontrato nei pesci concentrazioni di fragranze dell'ordine di nanogrammi per grammo e hanno notato come i tassi metabolici e la dieta sembrano essere due importanti fattori che influenzano il bioaccumulo di questi composti. Duedahl-Olesen et al., (2005) in Danimarca, prendendo in considerazione tre diversi anni (1992, 1999 e 2003-04), hanno dimostrato come le condizioni ambientali possono influenzare la presenza di fragranze. Zhang et al., (2013) e Hu et al., (2011a) hanno osservato la biomagnificazione di HHCB nella catena alimentare acquatica di alcuni pesci del fiume Haibe in Cina; tuttavia, i risultati della biomagnificazione delle fragranze sintetiche sono ancora discordanti. Dati della Corea del Sud, infatti, per HHCB e AHTN non evidenziano biomagnificazione passando da ambienti di acqua dolce ad ambienti costieri (Lee et al. 2014), e in Giappone le concentrazioni di HHCB sono risultate più elevate nelle specie appartenenti a livelli trofici inferiori nelle acque costiere, indice di biodiluizione (Nakata et al. 2007). Questa discordanza indica come le dinamiche di questi composti nella rete trofica siano complesse e non ancora ben chiare, e come siano necessarie ulteriori indagini.

La presenza di fragranze sintetiche nel biota degli ecosistemi acquatici è stata indagata anche nei molluschi filtratori, una classe di organismi largamente impiegata nei programmi di monitoraggio dei contaminanti nei corpi idrici sia di acque dolci che di acque salate, e negli ambienti costieri. I molluschi svolgono numerose funzioni cruciali negli ecosistemi acquatici, quali il riciclaggio e lo stoccaggio dei nutrienti con conseguenti modifiche della catena alimentare, ma anche il mantenimento della struttura dell'habitat (Vaughn, 2018). Essendo filtratori sessili e ampiamente distribuiti nei corpi idrici di tutto il mondo, vengono considerati bioindicatori sentinella per la valutazione dei rischi ecologici legati alla presenza di numerosi inquinanti in siti specifici (Kucuksezgin et al. 2013; Nakata et al. 2012). I molluschi possono accumulare nei loro tessuti non solo gli inquinanti disciolti nella colonna d'acqua, ma anche quelli adsorbiti al sedimento. Questa matrice rappresenta un'importante fonte di esposizione soprattutto per i composti organici a causa della grande quantità di particelle che ogni giorno vengono ingerite (Xu et al. 2023; Xie et al. 2017).

Per quanto riguarda il bioaccumulo delle fragranze sintetiche nei molluschi di acqua dolce, Reiner & Kannan (2010) in *Dreissena polymorpha* hanno misurato concentrazioni di HHCB e AHTN pari a 10.3-19.3 e 42.2-65.9 ng g⁻¹ p.l., rispettivamente, con una prevalenza di AHTN rispetto ad HHCB, dovuta sicuramente ad un diverso grado di utilizzo dei due composti rispetto all'Europa. In Asia, invece, Nakata et al., (2012) hanno monitorato le concentrazioni di HHCB e AHTN negli ambienti costieri di diverse nazioni asiatiche e del Nord America in due specie di molluschi marini, *Perna viridis* e *Mytilus edulis*, in diversi

anni. In questo caso, il composto con le concentrazioni maggiori è risultato essere HHCB, con una media di 1300 ng g⁻¹ p.l., seguito da AHTN con una concentrazione media 230 ng g⁻¹ p.l. Shek et al., (2008) hanno misurato ADBI, HHCB e AHTN negli individui di *Perna viridis* prelevati nel porto di Hong Kong con concentrazioni medie di 0.03 ng g⁻¹ p.l. per ADBI, 1.15 ng g⁻¹ p.l. per HHCB e 0.19 ng g⁻¹ p.l. per AHTN. Gli elevati valori di bioaccumulo misurati nei bivalvi in Asia sono facilmente imputabili al grado di urbanizzazione e industrializzazione dei paesi considerati: la città di Hong Kong conta infatti circa 7,5 milioni di abitanti, le città di Seoul e Busan in Corea del Sud rispettivamente circa 9,8 e 3,3 milioni di abitanti, e Tokyo circa 14 milioni. L'elevato grado di urbanizzazione determina maggiori quantità di reflui da trattare. In Tabella 10 vengono riassunte le concentrazioni di fragranze sintetiche misurate nel biota di ecosistemi acquatici localizzati in diverse aree geografiche del mondo.

Tab. 10 - Intervalli di concentrazione di fragranze sintetiche rilevate nel biota di corpi idrici superficiali localizzati in diverse aree geografiche del mondo.

Luogo	Organismo	Intervallo di concentrazione (ng g ⁻¹ p.s.)		Referenza
		HHCB	AHTN	
Asia				
Lago Chaohu, Cina	Pesce (tonno)	5.50-5.79	<LOD	Lyu et al., 2021
	Pesce (carpa)	3.63-5.98	<LOD-3.66	
	Pesce (carpa cinese)	4.95-5.23	2.04-2.22	
	Pesce (orata)	<LOD-6.63	<LOD-2.89	
	Pesce (cobite)	7.07-7.21	1.39-1.63	
	Crostacei (gamberetti)	4.84-5.66	<LOD	
Fiume Kaveri, India	Pesce	106-350	3-67	Vimalkumar et al., 2021
Fiume Vellar, India	Pesce	0.6	18.36	
Lago Taihu, Cina	Pesci (varie specie)	<LOD-52.9	<LOD-7.5	Zhang et al., 2013
Fiume Haihe, Cina	Pesci (carpa)	1079-823.3	1071-771.7	Hu et al., 2011a
America				
Fiume Hudson, Massachussets	Molluschi (Dreissena polymorpha)	10.3-19.3	42.2-65.9	Reiner e Kannan, 2010
Europa				
Ria de Aveiro, Portogallo	Crostacei (gamberetti)	4.74-7.55	<LOD-2.97	Maia et al., 2021
Matosinho, Portogallo	Crostacei (gamberetti)	3.49-5.92	<LOD-2.64	
Figueira da Foz, Portogallo	Crostacei (gamberetti)	3.76-5.30	<LOD	
Pesce in commercio (Europa)	Pesce (tonno)	9.0-16.7	2.5	Cunha et al., 2018
	Pesce (sgombro)	2.5-90.9	<LOD-9.3	
	Pesce (nasello)	14.7-29.3	5.7-6.6	
	Pesce (merluzzo)	15.3-18.5	6.3-7.6	
	Cefalopodi (polpo)	41.5-66.2	6.6-12.2	
Adour, Francia	Pesci (anguilla)	1.8	0.42	Saraiva et al., 2016
La Rochelle, Francia	Mitili (ostrica)	3.17	2.04	
La Rochelle, Francia	Mitili (ostriche selvatiche)	3.17	2.04	
Urdaibai, Spagna	Mitili (ostriche selvatiche)	2.65	3.06	
Sado, Portogallo	Mitili (ostriche selvatiche)	4.3	6.85	
Tarragona, Spagna	Pesci (salmone)	171	<LOD	Trabalòn et al., 2015
	Pesci (sgombro)	303.9	16	
	Pesce (sogliola)	18.8	6.6	
	Mollusco (calamaro)	41.6	15.2	
	Crostacei (gamberetti)	15.8	12.3	
Fiume Elbe, Germania	Pesci (orata)	545-6400	48-2130	Rüdel et al., 2006
Fiume Vltava, Repubblica Ceca	Pesci (cavedano)	663-1900	134.525	Hájková et al., 2007
Fiume Piave, Italia	Pesci (trota)	<LOD-29	<LOD-27	Draisci et al., 1998
Fiume Po, Italia	Pesci (carpa)	5	4-5	
Fiume Ticino, Italia	Pesci (trota)	4-6	4	
Italia(fiume Livenza)	Pesci (trota)	5-11	<LOD	
Fiume Garigliano, Italia	Pesci (cavedano e carpa)	5-9	4	

5.2. La presenza delle fragranze sintetiche nel biota acquatico dei corpi idrici lombardi

Nei corpi idrici lombardi, le fragranze sintetiche sono state indagate in due specie di molluschi bivalvi, *Dreissena polymorpha* e *Corbicula fluminea* (Figura 11), prelevate in otto stazioni di campionamento a 4-6 m di profondità situate lungo le sponde del Lago Maggiore, quattro lungo la sponda lombarda (Luino, Laveno, Brebbia e Ranco), e quattro lungo la sponda piemontese (Cannobio, Pallanza, Suna e Baveno) in corrispondenza del periodo pre-riproduttivo (Figura 12).



Metodo analitico utilizzato per la quantificazione delle fragranze sintetiche nelle due specie di mollusco bivalve prelevate nel Lago Maggiore.

I bivalvi, previo congelamento avvenuto il giorno stesso del campionamento, sono stati privati della conchiglia per mezzo di un bisturi ed è stato prelevato il tessuto molle per la successiva analisi. Si è quindi creato un pool di 100 individui per sito per *Dreissena polymorpha* mentre per *Corbicula fluminea* il numero è stato più variabile (6-42) a causa della scarsa disponibilità di campioni per alcuni siti. Sono stati selezionati solo individui le cui valve superavano 1.5 cm di lunghezza, in quanto corrispondono, soprattutto per *D. polymorpha*, a esemplari di almeno un anno d'età e che quindi hanno raggiunto l'equilibrio tra i composti bioaccumulati e la matrice acquosa (Binelli et al. 2006). I campioni sono stati quindi liofilizzati, omogenizzati e conservati in barattoli ambrati fino al momento delle analisi. L'estrazione delle fragranze è avvenuta mediante Soxhlet dopo l'aggiunta di HHCB-L-D6 come standard interno marcato. Al termine del processo l'estratto è stato concentrato sotto flusso costante di azoto e purificato tramite SPE per essere poi sottoposto all'analisi cromatografica, svolta in GC-MS/MS utilizzando le condizioni presenti in Tasselli & Guzzella (2020) e Tasselli et al., (2021).

Fig. 11 - Individuo di *Dreissena polymorpha* (a) e *Corbicula fluminea* (b); metodo analitico utilizzato per la quantificazione delle fragranze sintetiche nelle matrici biologiche.

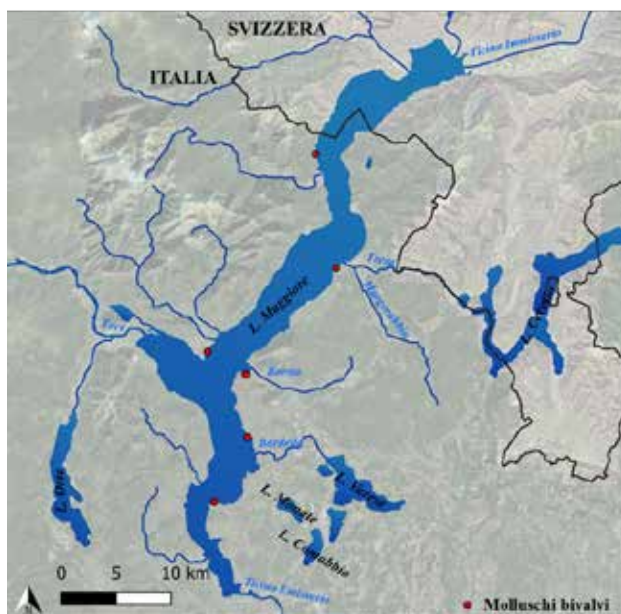


Fig. 12 - Punti di campionamento dei molluschi bivalvi localizzati lungo le sponde del Lago Maggiore.

Sono stati analizzati circa 100 esemplari per *Dreissena polymorpha* e circa 20 per *Corbicula fluminea* in ogni sito. *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) (Figura 11a), anche conosciuta con il nome di "cozza zebra" a causa delle tipiche striature a bande scure e irregolari presenti sull'esterno delle sue valve triangolari, è un mollusco bivalente caratteristico di acque dolci o salmastre con presenza di substrati duri sui quali si può ancorare tramite la produzione del bisso, un filamento secreto da molluschi bivalvi che consente l'ancoraggio ad una superficie solida (Benson et al. 2024). Questa cozza è classificata come specie aliena invasiva (IAS) in quanto nativa del Mar Nero, del Mar Caspio e del Mar d'Azov (Grano, 2023; Carvalho et al. 2021), ma ad oggi è possibile ritrovarla nei corpi idrici di quasi tutta Europa (Grano, 2023) dove rappresenta un pericolo per la biodiversità, la salute umana e l'economia dei paesi in cui è stata ritrovata (Carvalho et al. 2021). La rapida diffusione di *Dreissena polymorpha* è principalmente dovuta all'alto tasso riproduttivo (*r*-strategico) e alla sua capacità di resistenza e tolleranza alle diverse condizioni ambientali (Bukontaite e Zaiko, 2008). Un esemplare di *D. polymorpha* può rilasciare nell'ambiente fino a 40000 uova per ciclo riproduttivo, arrivando a contare fino a circa un milione di individui alla fine della stagione riproduttiva (Carvalho et al. 2021). Ogni individuo è in grado di filtrare fino a 1 L di acqua al giorno, causando, per la cospicua densità, cambiamenti degli habitat, scarsità di nutrienti e aumento della limpidezza delle acque (Carvalho et al. 2021).

Corbicula fluminea (Müller, 1774) (Figura 11b) è invece un mollusco bivalente, anch'esso invasivo e spesso definito come "vongola asiatica" in quanto nativa del sud-est asiatico, ma il suo range di habitat nativi include anche nazioni quali Russia, Thailandia, Giappone, Taiwan e Corea del Sud (Pavel et al. 2023; Araujo et al., 1993). In questi luoghi, *Corbicula fluminea* è coltivata tramite acquacoltura sia per scopi alimentari che per scopi farmaceutici (Chijimatsu et al. 2013; Liao et al. 2013). Il commercio globale, l'utilizzo di questa specie come esca per la pesca, il rilascio degli scarichi di acqua di zavorra da parte delle navi o le attività ricreative potrebbero essere stati il vettore principale per l'introduzione di *C. fluminea* in Europa (Araujo et al., 1993; Karatayev et al. 2007; Ferreira-

Rodríguez et al. 2019). *Corbicula fluminea* è generalmente descritta come una specie *r*-strategica, con una vita media compresa tra i 2 e i 3 anni e una lunghezza massima delle valve di 34 mm negli ambienti nativi; tuttavia, durante la colonizzazione dei nuovi habitat può raggiungere fino a 5 anni di vita e una lunghezza massima di 50 mm (Ilarri et al. 2012; Sousa et al. 2007; Sousa et al. 2006). Essendo una specie *r*-strategica come *Dreissena polymorpha*, *C. fluminea* ha un tasso riproduttivo molto alto, con una media di 25000 – 75000 larve per individuo durante l'arco della vita riproduttiva. Tuttavia, vi è anche un alto tasso di mortalità negli stadi giovanili e adulti (McMahon, 2002; Sousa et al. 2008; Sousa et al. 2007), nonostante l'assenza di predatori naturali (Modesto et al. 2023; Taskinen et al. 2021). *Corbicula fluminea* è caratterizzata anch'essa da alti tassi di filtrazione e assorbimento, che le permettono una rapida crescita grazie all'investimento di gran parte dell'energia per la produzione di biomassa e per la riproduzione: questo è anche dovuto al fatto che, a differenza di *D. polymorpha* che si nutre esclusivamente per filtrazione, *C. fluminea* si nutre anche della sostanza organica presente nel sedimento in cui è infissa attraverso il piede, aumentando l'efficacia di assimilazione e favorendone la crescita soprattutto in ambienti oligotrofici (Ramli et al. 2021; Ferreira-Rodríguez et al. 2018). *C. fluminea*, a differenza di *D. polymorpha*, predilige, infatti, come habitat ottimali i sedimenti sabbiosi di fiumi caratterizzati da velocità di flusso intermedie (Graf e Cummings, 2009), ma questa specie può essere ritrovata anche in corpi idrici con diverse portate, oltre che granulometria del sedimento (Modesto et al. 2023; Graf e Cummings, 2009).

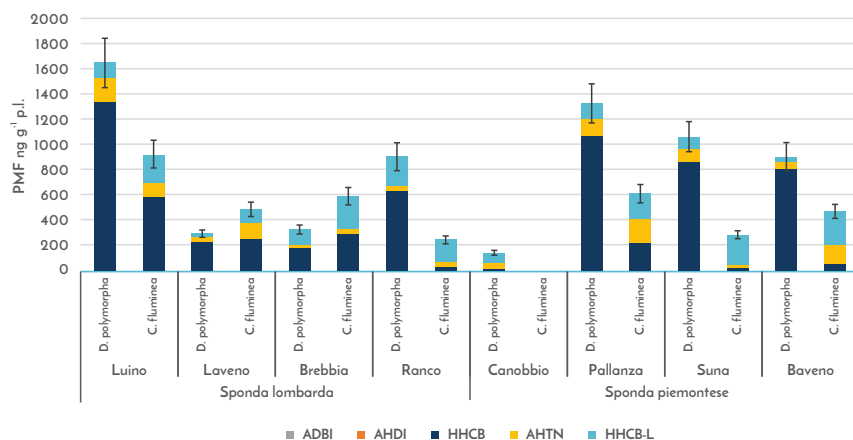


Fig. 13 - Concentrazioni delle singole fragranze sintetiche nelle due specie di molluschi bivalvi del Lago Maggiore.

In Figura 13 sono riportate le concentrazioni delle fragranze sintetiche analizzate espresse in ng g^{-1} p.l. nelle due specie di molluschi bivalvi del Lago Maggiore.

AHDI e ADBI sono stati ritrovati soltanto in tracce in tutti i siti analizzati. HHCB, al contrario, è presente in tutti i campioni e in *Dreissena polymorpha* è stato il composto con la concentrazione maggiore, ad eccezione del sito di Cannobbio in cui prevale il suo composto di degradazione HHCB-L, anch'esso presente in tutti i siti. Il profilo di contaminazione cambia leggermente in *Corbicula fluminea* dove in genere è il metabolita

HHCB-L a prevalere sul composto parentale HHCB. Questo differente profilo potrebbe essere dovuto ad un diverso metabolismo dei composti all'interno delle due specie di bivalvi ma, data la scarsità di studi in letteratura, al momento è possibile unicamente avanzare delle ipotesi al riguardo. Dai dati ottenuti non è emersa una chiara differenza di contaminazione tra le due sponde del Lago Maggiore, ma piuttosto una possibile influenza delle attività antropiche che gravano sulle sponde del Lago. Per entrambe le specie di molluschi, infatti, le concentrazioni maggiori sono state misurate nelle stazioni a ridosso di grandi centri abitati come Luino e Pallanza, nei quali la presenza degli scarichi degli impianti di depurazione dei comuni limitrofi può aver contribuito all'apporto di fragranze sintetiche al lago. Luino e Pallanza sono risultati, infatti, i siti più contaminati per entrambe le specie, con una concentrazione totale di fragranze sintetiche pari a 1645 ng g⁻¹ p.l. per *Dreissena polymorpha* e 916.6 ng g⁻¹ p.l. per *Corbicula fluminea* nel sito di Luino e di 1328 ng g⁻¹ p.l. per *Dreissena polymorpha* e 614 ng g⁻¹ p.l. per *Corbicula fluminea* nel sito di Pallanza, indicando la presenza di potenziali sorgenti di contaminazione con un impatto maggiore rispetto agli altri siti considerati. Pallanza, in generale Verbania, e Luino sono due centri urbani densamente popolati, rispettivamente circa 30000 e 12000 abitanti, situati sulle sponde del lago nei pressi delle stazioni di campionamento; una maggiore popolazione equivale a un maggior apporto di acque reflue ai depuratori della zona, con un conseguente rilascio maggiore di fragranze sintetiche da parte degli effluenti degli impianti di depurazione nei corpi idrici riceventi. Il depuratore di Verbania scarica infatti nel torrente San Bernardino, che sfocia nel Lago Maggiore poco più a nord della stazione di campionamento di Pallanza mentre il depuratore di Luino scarica nel torrente Fossa Mondiscia che confluisce nel fiume Tresa, situato anche in questo caso poco più a nord del punto di campionamento di Luino.

Le concentrazioni di fragranze sintetiche misurate nei molluschi sembrano inoltre riflettere i valori dei sedimenti dei tributari soprattutto per *C. fluminea*. Le tre stazioni della sponda lombarda campionate in prossimità della confluenza di fiumi Tresa, Boesio e Bardello mostrano una prevalenza di HHCB, come nei sedimenti dei corrispondenti tributari. Al contrario, Baveno, Suna e Pallanza, che si trovano in prossimità della confluenza con il fiume Toce, hanno mostrato una prevalenza di HHCB-L come nei sedimenti del tributario. *C. fluminea*, quindi, sembra mostrare un bioaccumulo di fragranze sintetiche paragonabile a quello dei sedimenti dei tributari a cui è più prossima. Questa corrispondenza tra i sedimenti e *C. fluminea* potrebbe essere dovuta al fatto che questa specie, oltre a vivere infossata nei sedimenti più fini, si nutre sia di particelle organiche presenti nella colonna d'acqua tramite filtrazione sia di sostanza organica presente nel sedimento. Nel sito di Cannobio *C. fluminea* non è stata ritrovata durante i campionamenti.

Il confronto tra i valori di bioaccumulo tra le due specie evidenzia che le concentrazioni di fragranze sintetiche sono superiori in *D. polymorpha* rispetto a *C. fluminea*. Nonostante quest'ultimo bivalve possieda diversi stili alimentari che potrebbero determinare un maggiore bioaccumulo di composti, i risultati ottenuti mostrano valori di concentrazione di fragranze minori rispetto a *D. polymorpha*, che si nutre esclusivamente tramite filtrazione. Questi diversi valori possono essere ricondotti a un differente metabolismo di queste sostanze che richiedono ulteriori conferme.

6.

Conclusioni



Le fragranze sintetiche sono composti potenzialmente tossici e bioaccumulabili negli organismi. Per queste ragioni appare oggi necessaria una normativa che ne regoli l'immissione in ambiente, indicando ad esempio una efficienza di rimozione minima negli impianti di depurazione, come già istituita dalla Direttiva 3019/2024/UE per altri MIE, oppure delle concentrazioni limite che possono essere scaricate nei corpi idrici recettori. Partendo dalle evidenze scientifiche emerse negli ultimi anni, alcuni Paesi hanno già promosso dei processi di rivalutazione per alcuni di questi composti come sostanze persistenti, bioaccumulabili e tossiche ma anche come potenziali interferenti endocrini.

La presenza delle fragranze sintetiche nelle acque reflue dipende ovunque per la maggior parte dei casi dal grado di urbanizzazione e dall'utilizzo di questi prodotti da parte della popolazione residente. Ovunque, inoltre, le tecnologie convenzionali applicate alla depurazione delle acque non sono sufficienti a rimuovere completamente questi composti dai reflui. Ciò si traduce sia in un loro continuo scarico negli ecosistemi acquatici, sia nel loro accumulo nei fanghi di depurazione, con una potenziale successiva dispersione anche in ambiente terrestre attraverso l'utilizzo di questa matrice come fertilizzante e ammendante in agricoltura.

Nel considerare la presenza delle fragranze, non meno importanti sono i metaboliti di questi composti, che possono anche aumentare di concentrazione durante i trattamenti di depurazione attraverso processi ossidativi e che, per la loro maggiore polarità, una volta formati permangono nella matrice acquosa.

Attraverso gli effluenti di depurazione, le fragranze sintetiche giungono in modo continuo agli ecosistemi acquatici e in concentrazioni crescenti secondo la vicinanza agli scarichi e agli agglomerati urbani. In questi ambienti, le fragranze sintetiche si accumulano sia nelle matrici abiotiche, come i sedimenti, sia nel biota stesso, dove possono raggiungere livelli di concentrazione tossici per gli organismi, contribuendo alla compromissione dello stato di qualità dei corpi idrici.

BIBLIOGRAFIA



- ARPA Lombardia (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente). 2010. Stato delle acque superficiali della provincia di Varese. Rapporto annuale 2012. 74 pp.
- Alvarino, T., Suarez, S., Katsou, E., Vazquez-Padin, J., Lema, J.M., Omil, F. 2015. Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitrification/anammox process. *Water Research* 68, 701-709. DOI: 10.1016/j.watres.2014.10.055
- Aminot, Y., Munschy, C., Héas-Moisan, K., Pollono, C., Tixier, C. 2021. Levels and trends of synthetic musks in marine bivalves from French coastal areas. *Chemosphere* 268. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129312
- Araujo, R., Moreno, D., Ramos, M. 1993. The Asiatic clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) (Bivalvia: Corbiculidae) in Europe. *American Malacological Bulletin* 10.
- Artola-Garicano, E., Hermens, J.L.M., Vaes, W.H.J. 2003. Evaluation of Simple Treat 3.0 for two hydrophobic and slowly biodegradable chemicals: polycyclic musks HHCB and AHTN. *Water Research* 37, 4377-4384. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00434-2
- Balk, F., Ford, R.A. 1999. Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB: II. Effect assessment and risk characterisation. *Toxicology Letters* 111, 81-94. DOI: 10.1016/S0378-4274(99)00170-8
- Basaglia, G., Pietrogrande, M.C. 2012. Optimization of a SPME/GC/MS Method for the Simultaneous Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Waters. *Chromatographia* 75, 361-370. DOI: 10.1007/s10337-012-2207-7
- Benson, A.J., Raikow, D., Larson, J., Fusaro, A., Bogdanoff, A.K., and Elgin, A. 2010. *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771): U.S. Geological Survey, Nonindigenous Aquatic Species Database, Gainesville, FL, and NOAA Great Lakes Aquatic Nonindigenous Species Information System, Ann Arbor, MI, https://nas.er.usgs.gov/queries/greatlakes/FactSheet.aspx?Species_ID=5, Consultato il 09/09/2024
- Bester, K. 2005. Polycyclic musks in the Ruhr catchment area—transport, discharges of wastewater, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 43-51. DOI: 10.1039/B409213A
- Binelli, A., Ricciardi, F., Riva, C., Provini, A. 2006. Integrated use of biomarkers and bioaccumulation data in Zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) for site-specific quality assessment. *Biomarkers* 11, 428-448. DOI: 10.1080/13547500600733788
- Brausch, J.M., Rand, G.M. 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518-1532. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.018
- Breitholtz, M., Wollenberger, L., Dinan, L. 2003. Effects of four synthetic musks on the life cycle of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Aquatic Toxicology* 63, 103-118. DOI: 10.1016/S0166-445X(02)00159-5
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Müller, M.D., Poiger, T. 2003. Behavior of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Lakes, Two Potential Anthropogenic Markers for Domestic Wastewater in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5636-5644. DOI: 10.1021/es0300721
- Bukontaite, R., Zaiko, A. 2008. *Dreissena polymorpha* (zebra mussel). *CABI Invasive Species Compendium*. DOI: 10.1079/cabicompendium.85295
- Burger, J. 2019. A framework for increasing sustainability and reducing risk to ecological resources through integration of remediation planning and implementation. *Environmental Research* 172, 586-595. DOI: 10.1016/j.envres.2019.02.036
- Carvalho, J., Garrido-Maestu, A., Azinheiro, S., Fuciños, P., Barros-Velázquez, J., De Miguel, R.J., Gros, V., Prado, M. 2021. Faster monitoring of the invasive alien species (IAS) *Dreissena polymorpha* in river basins through isothermal amplification. *Sci Rep* 11, 10175. DOI: 10.1038/s41598-021-89574-w
- Casatta, N., Mascolo, G., Roscioli, C., Viganò, L. 2015. Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams. *Science of The Total Environment* 511, 214-222. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.051
- Castro, Ó., Trbalón, L., Schilling, B., Borrull, F., Pocurull, E. 2019. Solid phase microextraction Arrow for the determination of synthetic musk fragrances in fish samples. *Journal of Chromatography A* 1591, 55-61. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.032
- Cavalheiro, J., Zuloaga, O., Prieto, A., Preudhomme, H., Amouroux, D., Monperrus, M. 2017. Occurrence and Fate of Organic and Organometallic Pollutants in Municipal Wastewater Treatment Plants and Their Impact on Receiving Waters (Adour Estuary, France). *Arch Environ Contam Toxicol* 73, 619-630. DOI: 10.1007/s00244-017-0422-9
- Chase, D.A., Karjanapiboonwong, A., Fang, Y., Cobb, G.P., Morse, A.N., Anderson, T.A. 2012. Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. *Science of The Total Environment* 416, 253-260. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.067
- Chen, F., Ying, G.-G., Ma, Y.-B., Chen, Z.-F., Lai, H.-J., Peng, F.-J. 2014. Field dissipation and risk assessment of typical personal care products TCC, TCS, AHTN and HHCB in biosolid-amended soils. *Science of The Total Environment* 470-471, 1078-1086. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.080
- Chijimatsu, T., Umeki, M., Kataoka, Y., Kobayashi, S., Yamada, K., Oda, H., Mochizuki, S. 2013. Lipid components prepared from a freshwater Clam (*Corbicula fluminea*) extract ameliorate hypercholesterolaemia in rats fed high-cholesterol diet. *Food Chemistry* 136, 328-334. DOI:

- 10.1016/j.foodchem.2012.08.070
- Clara, M., Gans, O., Windhofer, G., Krenn, U., Hartl, W., Braun, K., Scharf, S., Scheffknecht, C. 2011. Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 82, 1116–1123. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.041
- CNR IRSA, Sede di Verbania. 2022. Aspetti limnologici. Programma triennale 2019–2021. Campagna 2021 e Rapporto triennale 2019–2021. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 190 pp. https://www.cipais.org/web/wp-content/uploads/2023/05/S1-RM-CIP AIS_Rapporto_2021_finale_Limnologia_Maggiore.pdf Consultato il 09/07/2025
- 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. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.08.057
- Cortese, M., Gigliobianco, M.R., Magnoni, F., Censi, R., Di Martino, P. 2020. Compensate for or Minimize Matrix Effects? Strategies for Overcoming Matrix Effects in Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Technique: A Tutorial Review. *Molecules* 25, 3047. DOI: 10.3390/molecules25133047
- Cunha, S.C., Ferreira, R., Marmelo, I., Vieira, L.R., Anacleto, P., Maulvault, A., Marques, A., Guilhermino, L., Fernandes, J.O. 2022. Occurrence and seasonal variation of several endocrine disruptor compounds (pesticides, bisphenols, musks and UV-filters) in water and sediments from the estuaries of Tagus and Douro Rivers (NE Atlantic Ocean coast). *Science of The Total Environment* 838,. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155814
- Cunha, S.C., Trabalón, L., Jacobs, S., Castro, M., Fernandez-Tejedor, M., Granby, K., Verbeke, W., Kwadijk, C., Ferrari, F., Robbens, J., Sioen, I., Pocurull, E., Marques, A., Fernandes, J.O., Domingo, J.L. 2018. UV-filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: Occurrence, risk and exposure assessment. *Environmental Research* 161, 399–408. DOI: 10.1016/j.envres.2017.11.015
- Diao, Z., Zhang, Xue, Xu, M., Wei, F., Xie, X., Zhu, F., Hui, B., Zhang, Xiaohan, Wang, S., Yuan, X. 2024. A critical review of distribution, toxicological effects, current analytical methods and future prospects of synthetic musks in aquatic environments. *Science of The Total Environment* 914,. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.169872
- DiFrancesco, A.M., Chiu, P.C., Standley, L.J., Allen, H.E., Salvito, D.T. 2004. Dissipation of Fragrance Materials in Sludge-Amended Soils. *Environ. Sci. Technol.* 38, 194–201. DOI: 10.1021/es034618v
- Draisci, R., Marchiafava, C., Ferretti, E., Palleschi, L., Catellani, G., Anastasio, A. 1998. Evaluation of musk contamination of freshwater fish in Italy by accelerated solvent extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 814, 187–197. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00396-3
- Duedahl-Olesen, L., Cederberg, T., Pedersen, K.H., Højgård, A. 2005. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk. *Chemosphere* 61, 422–431. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.004
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S. 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3, 1–16. DOI: 10.1016/j.emcon.2016.12.004
- European Commission. 2008a, Risk Assessment Report on 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthyl) ethan-1-one-ahtn (casno: 1506-02-1), European Chemicals Bureau, Ispra, Italy (2008) final approved version, May 2008. <https://echa.europa.eu/documents/10162/26e223a9-eda9-4e79-8c4d-650d2a3c1124>. Consultato il 09/07/2025
- European Commission. 2008b, Risk Assessment Report on 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclo-penta-g-2-benzopyran-hhcb (casno: 1222-05-5)", European Chemicals Bureau, Ispra, Italy (2008) final approved version, May 2008. <https://echa.europa.eu/documents/10162/947def3b-bbbf-473b-bc19-3bda7a8da910>. Consultato il 09/07/2025
- Fernandes, A.S., Azevedo, T., Rocha, F., Nunes, E., Homem, V. 2022. Uptake and translocation of synthetic musk fragrances by pea plant grown in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 310, 119908. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119908
- Ferreira-Rodríguez, N., Defeo, O., Macho, G., Pardo, I. 2019. A social-ecological system framework to assess biological invasions: *Corbicula fluminea* in Galicia (NW Iberian Peninsula). *Biol Invasions* 21, 587–602. DOI: 10.1007/s10530-018-1846-5
- Ferreira-Rodríguez, N., Sousa, R., Pardo, I. 2018. Negative effects of *Corbicula fluminea* over native freshwater mussels. *Hydrobiologia* 810, 85–95. DOI: 10.1007/s10750-016-3059-1
- Franke, S., Meyer, C., Heinzel, N., Gatermann, R., Hühnerfuss, H., Rimkus, G., König, W.A., Francke, W. 1999. Enantiomeric composition of the polycyclic musks HHCB and AHTN in different aquatic species. *Chirality* 11, 795–801. DOI: 10.1002/(SICI)1520-636X(1999)11:10<795::AID-CHIR10>3.0.CO;2-S
- Fussell, R.J., Garcia Lopez, M., Mortimer, D.N., Wright, S., Sehmalova, M., Sinclair, C.J., Fernandes, A., Sharman, M. 2014. Investigation into the Occurrence in Food of Veterinary Medicines, Pharmaceuticals, and Chemicals Used in Personal Care Products. *J. Agric. Food Chem.* 62, 3651–3659. DOI: 10.1021/jf4052418
- Gao, S., Tian, B., Zeng, X., Yu, Z. 2019. Enantiomeric analysis of polycyclic musks AHTN and HHCB and HHCB-lactone in sewage sludge by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 33, 607–612. DOI: 10.1002/rcm.8390
- Gao, Y., Ji, Y., Li, G., Mai, B., An, T. 2016. Bioaccumulation and ecotoxicity increase during indirect photochemical transformation of polycyclic musk tonalide: A modeling study. *Water Research* 105, 47–55. DOI: 10.1016/j.watres.2016.08.055
- Gatermann, R., Hellou, J., Hühnerfuss, H., Rimkus, G., Zitko, V. 1999. Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere* 38, 3431–3441. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00564-5
- Godayol, A., Besalú, E., Anticó, E., Sanchez, J.M. 2015. Monitoring of sixteen fragrance allergens and two polycyclic musks in wastewater treatment plants by solid phase microextraction coupled to gas chromatography. *Chemosphere* 119, 363–370. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.072
- Gómez, M.J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E., Fernández-Alba, A.R. 2011. Automatic Searching and Evaluation of Priority

- and Emerging Contaminants in Wastewater and River Water by Stir Bar Sorptive Extraction followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 83, 2638–2647. DOI: 10.1021/ac102909g
- Graf, D.L., Cummings, K.S. 2009. Actual and Alleged Freshwater Mussels (Mollusca: Bivalvia: Unionoidea) from Madagascar and the Mascarenes, with Description of a New Genus, *Germainia*. *ansp* 158, 221–238. DOI: 10.1635/053.158.0112
- Grano, M. 2023. The story of *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) (Mollusca Bivalvia) in Europe and Italy and observations on the origin of these populations. *Biodiversity Journal* 14. DOI: 10.31396/Biodiv.Jour.2023.14.1.199.206
- Guo, G.-H., Wu, F.-C., He, H.-P., Zhang, R.-Q., Li, H.-X. 2013. Screening level ecological risk assessment for synthetic musks in surface water of Lake Taihu, China. *Stoch Environ Res Risk Assess* 27, 111–119. DOI: 10.1007/s00477-012-0581-1
- Guo, L., Lee, H.K. 2014. Automated Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 86, 3743–3749. DOI: 10.1021/ac404088c
- Guo, R., Lee, I.-S., Kim, U.-J., Oh, J.-E. 2010. Occurrence of synthetic musks in Korean sewage sludges. *Science of The Total Environment* 408, 1634–1639. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.009
- Hájková, K., Pulkrabová, J., Hajšlová, J., Randák, T., Žlábek, V. 2007. Chub (*Leuciscus cephalus*) as a Bioindicator of Contamination of the Vltava River by Synthetic Musk Fragrances. *Arch Environ Contam Toxicol* 53, 390–396. DOI: 10.1007/s00244-006-0190-4
- He, Z., Liu, D., Zhou, Z., Wang, P. 2013. Ionic-liquid-functionalized magnetic particles as an adsorbent for the magnetic SPE of sulfonylurea herbicides in environmental water samples. *Journal of Separation Science* 36, 3226–3233. DOI: 10.1002/jssc.201300390
- Heberer, T. 2002. Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas—a review. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 30:227–243. DOI: 10.1002/aheh.200390005
- HERA (Human and Environmental Risk Assessment). 2004. Polycyclic musks AHTN (CAS 1506-02-1) and HHCb (CAS 1222-05-05). Environmental section. https://www.heraproject.com/files/29-E-04_pcm_HHCb_AHTN_HERA_Environmenta_DISCLed26.pdf Consultato il 09/07/2025
- Herrera López, S., Hernando, M.D., Gómez, M.J., Santiago-Morales, J., Rosal, R., Fernández-Alba, A.R. 2013. Investigation of Galaxolide degradation products generated under oxidative and irradiation processes by liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27, 1237–1250. DOI: 10.1002/rcm.6575
- Homem, V., Alves, A., Alves, A., Arminda, Santos, L. 2016. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of synthetic musk fragrances in aqueous matrices by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 148, 84–93. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.049
- Homem, V., Llompart, M., Vila, M., Ribeiro, A.R.L., Garcia-Jares, C., Ratola, N., Celeiro, M. 2022. Gone with the flow - Assessment of personal care products in Portuguese rivers. *Chemosphere* 293, 133552. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133552
- Homem, V., Magalhães, I., Alves, A., Santos, L. 2017. Assessing seasonal variation of synthetic musks in beach sands from Oporto coastal area: A case study. *Environmental Pollution* 226, 190–197. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.04.022
- Homem, V., Silva, E., Alves, A., Santos, L. 2015. Scented traces - Dermal exposure of synthetic musk fragrances in personal care products and environmental input assessment. *Chemosphere* 139, 276–287. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.078
- Hong, J.-H., Lee, J.-Y., Ha, H.-J., Lee, J.-H., Oh, S.-R., Lee, Y.-M., Lee, M.-Y., Zoh, K.-D. 2021. Occurrence and Sources of Synthetic Musk Fragrances in the Sewage Treatment Plants and the Han River, Korea. *Water* 13, 392. DOI: 10.3390/w13040392
- Hu, Z., Shi, Y., Cai, Y. 2011. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. *Chemosphere* 84, 1630–1635. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.013
- Hu, Z., Shi, Y., Niu, H., Cai, Y. 2012. Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China. *Atmospheric Research* 104–105, 302–305. DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.09.002
- Hu, Z., Shi, Y., Zhang, S., Niu, H., & Cai, Y. 2011. Assessment of synthetic musk fragrances in seven wastewater treatment plants of Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 302–306. DOI: 10.1007/s00128-011-0215-1
- Huang, W., Xie, Z., Yan, W., Mi, W., Xu, W. 2016. Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV filters from riverine and coastal sediments in the Pearl River estuary of China. *Marine Pollution Bulletin* 111, 153–159. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.07.018
- Huang, Y., Dsikowitzky, L., Yang, F., Schwarzbauer, J. 2020. Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 235, 106611. DOI: 10.1016/j.ecss.2020.106611
- Hutter, H.-P., Wallner, P., Hartl, W., Uhl, M., Lorbeer, G., Gminski, R., Mersch-Sundermann, V., Kundi, M. 2010. Higher blood concentrations of synthetic musks in women above fifty years than in

- younger women. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213, 124-130. DOI: 10.1016/j.ijheh.2009.12.002
- Ilarri, M.I., Freitas, F., Costa-Dias, S., Antunes, C., Guilhermino, L., Sousa, R. 2012. Associated macrozoobenthos with the invasive Asian clam *Corbicula fluminea*. *Journal of Sea Research, ECClima - Estuaries in a changing climate* 72, 113-120. DOI: 10.1016/j.seares.2011.10.002
- Ji, B., Liu, Y., Wu, Y., Liang, Y., Gao, S., Zeng, X., Yao, P., Yu, Z. 2022. Organophosphate esters and synthetic musks in the sediments of the Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea: Occurrence, distribution, and potential ecological risks. *Marine Pollution Bulletin* 179,. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113661
- Jiang, S., Wang, L., Zheng, M., Lou, Y., Shi, L. 2018. Determination and environmental risk assessment of synthetic musks in the water and sediments of the Jiaozhou Bay wetland, China. *Environ Sci Pollut Res* 25, 4915-4923. DOI: 10.1007/s11356-017-0811-7
- Juksu, K., Liu, Y.-S., Zhao, J.-L., Yao, L., Sarin, C., Sreesai, S., Klomjek, P., Traitangwong, A., Ying, G.-G. 2020. Emerging contaminants in aquatic environments and coastal waters affected by urban wastewater discharge in Thailand: An ecological risk perspective. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 204. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110952
- Kannan, K., Reiner, J.L., Yun, S.H., Perrotta, E.E., Tao, L., Johnson-Restrepo, B., Rodan, B.D. 2005. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States. *Chemosphere* 61, 693-700. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.041
- Karatayev, A.Y., Padilla, D.K., Minchin, D., Boltovskoy, D., Burlakova, L.E. 2007. Changes in Global Economies and Trade: the Potential Spread of Exotic Freshwater Bivalves. *Biol Invasions* 9, 161-180. DOI: 10.1007/s10530-006-9013-9
- Kim, D., Cho, H.-E., Won, E.-J., Kim, H.-J., Lee, S., An, K.-G., Moon, H.-B., Shin, K.-H. 2022. Environmental fate and trophic transfer of synthetic musk compounds and siloxanes in Geum River, Korea: Compound-specific nitrogen isotope analysis of amino acids for accurate trophic position estimation. *Environment International* 161,. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107123
- Košnář, Z., Mercl, F., Chane, A.D., Pierdonà, L., Míchal, P., Tlustoš, P. 2021. Occurrence of synthetic polycyclic and nitro musk compounds in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 801,. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149777
- Kucuksezgin, F., Pazi, I., Yucel-Gier, G., Akcali, B., Galgani, F. 2013. Monitoring of heavy metal and organic compound levels along the Eastern Aegean coast with transplanted mussels. *Chemosphere* 93, 1511-1518. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.058
- Kupper, T., Berset, J.D., Etter-Holzer, R., Furrer, R., Tarradellas, J. 2004. Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 54, 1111-1120. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.023
- Lange, C., Kuch, B., Metzger, J.W. 2015. Occurrence and fate of synthetic musk fragrances in a small German river. *Journal of Hazardous Materials, Advances in Analysis, Treatment Technologies, and Environmental Fate of Emerging Contaminants* 282, 34-40. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.027
- Lee, H.-B., Peart, T.E., Sarafin, K. 2003. Occurrence of Polycyclic and Nitro Musk Compounds in Canadian Sludge and Wastewater Samples. *Water Quality Research Journal* 38, 683-702. DOI: 10.2166/wqrj.2003.043
- Lee, I., Gopalan, A.-I., Lee, K.-P. 2016. Enantioselective Determination of Polycyclic Musks in River and Wastewater by GC/MS/MS. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13, 349. DOI: 10.3390/ijerph13030349
- Lee, I.-S., Kim, U.-J., Oh, J.-E., Choi, M., Hwang, D.-W. 2014. Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation. *Science of The Total Environment* 470-471, 1502-1508. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.070
- Lee, S., Kim, Sunmi, Park, J., Kim, H.-J., Jae Lee, J., Choi, G., Choi, S., Kim, Sungjoo, Young Kim, S., Choi, K., Kim, Sungkyoon, Moon, H.-B. 2015. Synthetic musk compounds and benzotriazole ultraviolet stabilizers in breast milk: Occurrence, time-course variation and infant health risk. *Environmental Research* 140, 466-473. DOI: 10.1016/j.envres.2015.04.017
- Lefebvre, C., Kimpe, L.E., Metcalfe, C.D., Trudeau, V.L., Blais, J.M. 2017. Bioconcentration of polycyclic musks in fathead minnows caged in a wastewater effluent plume. *Environmental Pollution* 231, 1593-1600. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.09.062
- Leong, M. I., Fuh, M. R., Huang, S. D. 2014. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography a*, 1335, 2-14. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.02.021
- Lestido-Cardama, A., Petrarca, M., Monteiro, C., Ferreira, R., Marmelo, I., Maulvault, A.L., Anacleto, P., Marques, A., Fernandes, J.O., Cunha, S.C. 2023. Seasonal occurrence and risk assessment of endocrine-disrupting compounds in Tagus estuary biota (NE Atlantic Ocean coast). *Journal of Hazardous Materials* 444,. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130387
- Li, W.-L., Zhang, Z.-F., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Song, W.-W., Li, Y.-F. 2018. An evaluation on the intra-day dynamics, seasonal variations and removal of selected pharmaceuticals and personal care products from urban wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 640-641, 1139-1147. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.362
- Liao, N., Chen, S., Ye, X., Zhong, J., Wu, N., Dong, S., Yang, B., Liu, D. 2013. Antioxidant and anti-tumor activity of a polysaccharide from freshwater clam, *Corbicula fluminea*. *Food Funct.* 4, 539-

548. DOI: 10.1039/C2FO30178D
- Liu, H., Huang, L., Chen, Y., Guo, L., Li, L., Zhou, H., Luan, T. 2015. Simultaneous determination of polycyclic musks in blood and urine by solid supported liquid-liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 992, 96-102. DOI: 10.1016/j.jchromb.2015.04.028
- Llamas-Dios, M.I., Vadillo, I., Jiménez-Gavilán, P., Candela, L., Corada-Fernández, C. 2021. Assessment of a wide array of contaminants of emerging concern in a Mediterranean water basin (Guadalquivir river, Spain): Motivations for an improvement of water management and pollutants surveillance. *Science of The Total Environment* 788,. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147822
- López-Noguerol, M., Chisvert, A., Salvador, A., Carretero, A. 2011. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of nitro musks in surface water and wastewater samples. *Talanta* 85, 1990-1995. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.07.048
- Lou, Y., Wang, J., Wang, L., Shi, L., Yu, Y., Zhang, M. 2016. Determination of Synthetic Musks in Sediments of Yellow River Delta Wetland, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 97, 78-83. DOI: 10.1007/s00128-016-1814-7
- Lu, B., Feng, Y., Gao, P., Zhang, Z., Lin, N. 2015. Distribution and fate of synthetic musks in the Songhua River, Northeastern China: influence of environmental variables. *Environ Sci Pollut Res* 22, 9090-9099. DOI: 10.1007/s11356-014-3973-6
- Luckenbach, T., Corsi, I., Epel, D. 2004. Fatal attraction: Synthetic musk fragrances compromise multitoxin defense systems in mussels. *Marine Environmental Research, Twelfth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms* 58, 215-219. DOI: 10.1016/j.marenvres.2004.03.017
- Lv, Y., Yuan, T., Hu, J., Wang, W. 2009. Simultaneous Determination of Trace Polycyclic and Nitro Musks in Water Samples Using Optimized Solid-Phase Extraction by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *ANAL. SCI.* 25, 1125-1130. DOI: 10.2116/analsci.25.1125
- Lyu, Y., Ren, S., Zhong, F., Han, X., He, Y., Tang, Z. 2021. Occurrence and trophic transfer of synthetic musks in the freshwater food web of a large subtropical lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 213, 112074. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112074
- Macherius, A., Eggen, T., Lorenz, W.G., Reemtsma, T., Winkler, U., Moeder, M. 2012. Uptake of Galaxolide, Tonalide, and Triclosan by Carrot, Barley, and Meadow Fescue Plants. *J. Agric. Food Chem.* 60, 7785-7791. DOI: 10.1021/jf301917q
- Maia, M.L., Delerue-Matos, C., Calhau, C., Domingues, V.F. 2021. Validation and Evaluation of Selected Organic Pollutants in Shrimp and Seawater Samples from the NW Portuguese Coast. *Molecules* 26, 5774. DOI: 10.3390/molecules26195774
- Matamoros, V., Nguyen, L.X., Arias, C.A., Nielsen, S., Laugen, M.M., Brix, H. 2012. Musk fragrances, DEHP and heavy metals in a 20 years old sludge treatment reed bed system. *Water Research* 46, 3889-3896. DOI: 10.1016/j.watres.2012.04.027
- McMahon, R.F. 2002. Evolutionary and physiological adaptations of aquatic invasive animals: r selection versus resistance. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 59, 1235-1244. DOI: 10.1139/f02-105
- Modesto, V., Ilarri, M., Labecka, A.M., Ferreira-Rodríguez, N., Coughlan, N.E., Liu, X., Sousa, R. 2023. What we know and do not know about the invasive Asian clam *Corbicula fluminea*. *Hydrobiologia*. DOI: 10.1007/s10750-023-05280-w
- Moon, H.-B., An, Y.-R., Park, K.J., Choi, S.-G., Moon, D.-Y., Choi, M., Choi, H.-G. 2011. Occurrence and accumulation features of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Korean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1963-1968. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.031
- Moon, H.-B., Lee, D.-H., Lee, Y.S., Kannan, K. 2012. Occurrence and accumulation patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds in adipose tissues of Korean females. *Chemosphere* 86, 485-490. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.10.008
- Mosello, R., Barbieri, A., Brizzio, M.C., Calderoni, A., Marchetto, A., Passera, S., Rogora, M., Tartari, G. 2001. Nitrogen budget of Lago Maggiore: the relative importance of atmospheric deposition and catchment sources. *J. Limnol.* 60, 27-40. DOI: 10.4081/jlimnol.2001.27
- Mottaleb, M.A., Usenko, S., O'Donnell, J.G., Ramirez, A.J., Brooks, B.W., Chambliss, C.K. 2009. Gas chromatography-mass spectrometry screening methods for select UV filters, synthetic musks, alkylphenols, an antimicrobial agent, and an insect repellent in fish. *Journal of Chromatography A* 1216, 815-823. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.11.072
- Müller, S., Schmid, P., Schlatter, C. 1996. Occurrence of nitro and non-nitro benzenoid musk compounds in human adipose tissue. *Chemosphere* 33, 17-28. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00160-9
- Nakata, H., Sasaki, H., Takemura, A., Yoshioka, M., Tanabe, S., Kannan, K. 2007. Bioaccumulation, Temporal Trend, and Geographical Distribution of Synthetic Musks in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2216-2222. DOI: 10.1021/es0623818
- Nakata, H., and Shinohara, R. I. 2010. Concentrations of benzotriazole UV stabilizers and polycyclic musks in wastewater treatment plant samples in Japan. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry-Environmental Research in Asia*, 239-245.
- Nakata, H., Shinohara, R.-I., Nakazawa, Y., Isobe, T., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Tanabe, S., Zakaria, M.P., Zheng, G.J., Lam, P.K.S., Kim, E.Y., Min, B.-Y., We, S.-U., Viet, P.H., Tana,

- T.S., Prudente, M., Frank, D., Lauenstein, G., Kannan, K. 2012. Asia-Pacific mussel watch for emerging pollutants: Distribution of synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in Asian and US coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2211-2218. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.07.049
- Panagiotou, A.N., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. 2009. Application of chemometric assisted dispersive liquid-liquid microextraction to the determination of personal care products in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 649, 135-140. DOI: 10.1016/j.aca.2009.07.028
- Parolini, M., Magni, S., Traversi, I., Villa, S., Finizio, A., Binelli, A. 2015. Environmentally relevant concentrations of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) induced oxidative and genetic damage in *Dreissena polymorpha*. *Journal of Hazardous Materials* 285, 1-10. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.037
- Patel, S., Homaei, A., Sharifian, S. 2021. Need of the hour: to raise awareness on vicious fragrances and synthetic musks. *Environ Dev Sustain* 23, 4764-4781. DOI: 10.1007/s10668-020-00829-4
- Pavel, A.B., Gheablau, C., Kreuter, S., Catianis, I., Scriciu, A., Enache, A. 2023. The Spatio-Temporal Distribution of the Freshwater Bivalves *Corbicula fluminea* and *Dreissena polymorpha* in the Lower Sector of the Danube River and the Danube Delta. *Sustainability* 15, 8526. DOI: 10.3390/su15118526
- Peck, A.M., Hornbuckle, K.C. 2004. Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 38, 367-372. DOI: 10.1021/es034769y
- Peck, A.M., Hornbuckle, K.C. 2006. Synthetic musk fragrances in urban and rural air of Iowa and the Great Lakes. *Atmospheric Environment* 40, 6101-6111. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.05.058
- Peck, A.M., Kucklick, J.R., Schantz, M.M. 2007. Synthetic musk fragrances in environmental Standard Reference Materials. *Anal Bioanal Chem* 387, 2381-2388. DOI: 10.1007/s00216-006-0671-3
- Picot Groz, M., Martinez Bueno, M.J., Rosain, D., Fenet, H., Casellas, C., Pereira, C., Maria, V., Bebianno, M.J., Gomez, E. 2014. Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/MS. *Science of The Total Environment* 493, 162-169. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.062
- Ramirez, A.J., Brain, R.A., Usenko, S., Mottaleb, M.A., O'Donnell, J.G., Stahl, L.L., Wathen, J.B., Snyder, B.D., Pitt, J.L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L.L., Brooks, B.W., Chambliss, C.K. 2009. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national pilot study in the United States. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2587-2597. DOI: 10.1897/08-561.1
- Ramírez, N., Borrull, F., Marcé, R.M. 2012. Simultaneous determination of parabens and synthetic musks in water by stir-bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 35, 580-588. DOI: 10.1002/jssc.201100887
- Ramli, M.Z., Ibrahim, A., Yusoff, A., Rak, A.E., Wei, L.S. 2021. Effects of Feeding Treatments on Growth and Survival of Asian Clam (*Corbicula fluminea*) in the Hatchery. *Journal Of Agrobiotechnology* 12, 58-65. DOI: 10.37231/jab.2021.12.1.244
- Ramos, S., Homem, V., Santos, L. 2019. Development and optimization of a QuEChERS-GC-MS/MS methodology to analyse ultraviolet-filters and synthetic musks in sewage sludge. *Science of The Total Environment* 651, 2606-2614. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.143
- Reiner, J.L., Berset, J.D., Kannan, K. 2007. Mass Flow of Polycyclic Musks in Two Wastewater Treatment Plants. *Arch Environ Contam Toxicol* 52, 451-457. DOI: 10.1007/s00244-006-0203-3
- Reiner, J.L., Kannan, K. 2006. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. *Chemosphere* 62, 867-873. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.10.006
- Reiner, J.L., Kannan, K. 2011. Polycyclic Musks in Water, Sediment, and Fishes from the Upper Hudson River, New York, USA. *Water Air Soil Pollut* 214, 335-342. DOI: 10.1007/s11270-010-0427-8
- Ren, S., Tan, F., Wang, Y., Zhao, H., Zhang, Y., Zhai, M., Chen, J., Wang, X. 2020. In situ measurement of synthetic musks in wastewaters using diffusive gradients in thin film technique. *Water Research* 185, 116239. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116239
- Ren, Y., Wei, K., Liu, H., Sui, G., Wang, J., Sun, Y., Zheng, X. 2013. Occurrence and removal of selected polycyclic musks in two sewage treatment plants in Xi'an, China. *Front. Environ. Sci. Eng.* 7, 166-172. DOI: 10.1007/s11783-012-0471-2
- Rimkus, G.G. 1999. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters* 111, 37-56. DOI: 10.1016/S0378-4274(99)00191-5
- Rimkus, G.G., Wolf, M. 1996. Polycyclic musk fragrances in human adipose tissue and human milk. *Chemosphere* 33, 2033-2043. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00321-9
- Romero, V., Lavilla, I., Alvarez, A., Bendicho, C., Espiña, B., Salonen, L.M. 2022. Covalent organic framework as adsorbent for ultrasound-assisted dispersive (micro)solid phase extraction of polycyclic synthetic fragrances from seawater followed by fluorescent determination. *Analytica Chimica Acta* 1191. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339293
- Ros, O., Izaguirre, J.K., Olivares, M., Bizarro, C., Ortiz-Zarragoitia, M., Cajaraville, M.P., Etxebarria, N., Prieto, A., Vallejo, A. 2015. Determination of endocrine disrupting compounds and their metabolites in fish bile. *Science of The Total Environment* 536, 261-267. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.074
- Rüdel, H., Böhmer, W., Schröter-Kermani, C. 2006. Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas. *J. Environ. Monit.* 8,

- 812-823. DOI: 10.1039/B602389B
- Salgado, R., Marques, R., Noronha, J.P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A.M. 2012. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environ Sci Pollut Res* 19, 1818-1827. DOI: 10.1007/s11356-011-0693-z
- Sanchez-Prado, L., Lores, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Lourido, M., Cela, R. 2004. Further solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applications: "on-fibre" and aqueous photodegradation of nitro musks. *Journal of Chromatography A* 1048, 73-80. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.035
- Sang, W., Zhang, Y., Zhou, X., Ma, L., Sun, X. 2012. Occurrence and Distribution of Synthetic Musks in Surface Sediments of Liangtan River, West China. *Environmental Engineering Science* 29, 19-25. DOI: 10.1089/ees.2010.0241
- Santiago-Morales, J., Gómez, M.J., Herrera, S., Fernández-Alba, A.R., García-Calvo, E., Rosal, R. 2012. Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater. *Water Research* 46, 4435-4447. DOI: 10.1016/j.watres.2012.05.051
- Saraiva, M., Cavalheiro, J., Lancelu, L., Monperrus, M. 2016. Synthetic musk in seafood products from south Europe using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. *Food Chemistry* 200, 330-335. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.017
- Sarraf, M., Beig-babaei, A., Naji-Tabasi, S. 2020. Application of QuEChERS method for extraction of functional compounds. *SN Appl. Sci.* 2, 1858. DOI: 10.1007/s42452-020-03639-5
- Schiavone, A., Kannan, K., Horii, Y., Focardi, S., Corsolini, S. 2010. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated naphthalenes and polycyclic musks in human fat from Italy: Comparison to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Pollution* 158, 599-606. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.08.011
- Schreurs, R.H.M.M., Sonneveld, E., Jansen, J.H.J., Seinen, W., van der Burg, B. 2005. Interaction of Polycyclic Musks and UV Filters with the Estrogen Receptor (ER), Androgen Receptor (AR), and Progesterone Receptor (PR) in Reporter Gene Bioassays. *Toxicological Sciences* 83, 264-272. DOI: 10.1093/toxsci/kfi035
- Shek, W.M., Murphy, M.B., Lam, J.C.W., Lam, P.K.S. 2008. Polycyclic musks in green-lipped mussels (*Perna viridis*) from Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 5th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology 57, 373-380. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.02.037
- Shen, J., Shao, X. 2005. A comparison of accelerated solvent extraction, Soxhlet extraction, and ultrasonic-assisted extraction for analysis of terpenoids and sterols in tobacco. *Anal Bioanal Chem* 383, 1003-1008. DOI: 10.1007/s00216-005-0078-6
- Simmons, D.B.D., Trudeau, V.L., Marlatt, V.L., Moon, T.W., Sherry, J.P., Metcalfe, C.D. 2008. Interaction of stilbene compounds with human and rainbow trout estrogen receptors. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 442-451. DOI: 10.1897/07-146R.1
- Simonich, S.L., Begley, W.M., Debaere, G., Eckhoff, W.S. 2000. Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 34, 959-965. DOI: 10.1021/es991018g
- Smyth, S.A., Lishman, L.A., McBean, E.A., Kleywegt, S., Yang, J.-J., Svoboda, M.L., Lee, H.-B., Seto, P. 2008. Seasonal occurrence and removal of polycyclic and nitro musks from wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Journal of Environmental Engineering and Science* 7, 299-317. DOI: 10.1139/S08-002
- Sousa, R., Antunes, C., Guilhermino, L. 2007. Species composition and monthly variation of the Molluscan fauna in the freshwater subtidal area of the River Minho estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Biodiversity and Ecosystem Functioning in Coastal and Transitional Waters* 75, 90-100. DOI: 10.1016/j.ecss.2007.02.020
- Sousa, R., Antunes, C., Guilhermino, L. 2008. Ecology of the invasive Asian clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) in aquatic ecosystems: an overview. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 44, 85-94. DOI: 10.1051/limn:2008017
- Sousa, R., Dias, S., Antunes, J.C. 2006. Spatial Subtidal Macrobenthic Distribution in Relation to Abiotic Conditions in the Lima Estuary, NW of Portugal. *Hydrobiologia* 559, 135-148. DOI: 10.1007/s10750-005-1371-2
- Su, Y., Li, F., Xiao, X., Li, H., Wang, D., You, J. 2023. Ecological risk of galaxolide and its transformation product galaxolidone: evidence from the literature and a case study in Guangzhou waterways. *Environmental Science: Processes & Impacts* 25, 1337-1346. DOI: 10.1039/D3EM00139C
- Subedi, B., Du, B., Chambliss, C.K., Koschorreck, J., Rüdell, H., Quack, M., Brooks, B.W., Usenko, S. 2012. Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in German Fish Tissue: A National Study. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9047-9054. DOI: 10.1021/es301359t
- Subedi, B., Lee, S., Moon, H.-B., Kannan, K. 2014. Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea. *Environment International* 68, 33-40. DOI: 10.1016/j.envint.2014.03.006
- Subedi, B., Mottaleb, M.A., Chambliss, C.K., Usenko, S. 2011. Simultaneous analysis of select pharmaceuticals and personal care products in fish tissue using pressurized liquid extraction combined with silica gel cleanup. *Journal of Chromatography A* 1218, 6278-6284. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.07.031
- Sumner, N.R., Guitart, C., Fuentes, G., Readman, J.W. 2010. Inputs and distributions of synthetic musk

- frances in an estuarine and coastal environment; a case study. *Environmental Pollution* 158, 215–222. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.07.018
- Sun, P., Casteel, K., Dai, H., Wehmeyer, K.R., Kiel, B., Federle, T. 2014. Distributions of polycyclic musk fragrance in wastewater treatment plant (WWTP) effluents and sludges in the United States. *Science of The Total Environment* 493, 1073–1078. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.038
- Taskinen, J., Urbařska, M., Ercoli, F., Andrzejewski, W., Ořgo, M., Deng, B., Choo, J.M., Riccardi, N. 2021. Parasites in sympatric populations of native and invasive freshwater bivalves. *Hydrobiologia* 848, 3167–3178. DOI: 10.1007/s10750-020-04284-0
- Tasselli, S., Guzzella, L. 2020. Polycyclic musk fragrances (PMFs) in wastewater and activated sludge: analytical protocol and application to a real case study. *Environ Sci Pollut Res* 27, 30977–30986. DOI: 10.1007/s11356-019-06767-7
- Tasselli, S., Rogora, M., Orrù, A., Guzzella, L. 2023. Behaviour of synthetic musk fragrances in freshwaters: occurrence, relations with environmental parameters, and preliminary risk assessment. *Environ Sci Pollut Res* 30, 109643–109658. DOI: 10.1007/s11356-023-30030-9
- Tasselli, S., Valenti, E., Guzzella, L. 2021. Polycyclic musk fragrance (PMF) removal, adsorption and biodegradation in a conventional activated sludge wastewater treatment plant in Northern Italy. *Environ Sci Pollut Res* 28, 38054–38064. DOI: 10.1007/s11356-021-13433-4
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A. 2004. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38, 4075–4084. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.015
- Tian, B., Gao, S., Huo, S., Zeng, X., Yu, Z. 2021. Occurrence, spatial distribution, and fate of polycyclic musks in sediments from the catchment of Chaohu Lake, China. *Environ Monit Assess* 193, 727. DOI: 10.1007/s10661-021-09532-x
- Toet, S., Van Logtestijn, R.S.P., Kampf, R., Schreijer, M., Verhoeven, J.T.A. 2005. The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system. *Wetlands* 25, 375–391. DOI: 10.1672/13
- Trabalón, L., Cano-Sancho, G., Pocurull, E., Nadal, M., Domingo, J.L., Borrull, F. 2015. Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment. *Environmental Research, Non-regulated environmental contaminants in seafood: contributions of the ECsafeSEAFOOD EU project* 143, 116–122. DOI: 10.1016/j.envres.2015.04.007
- Tran-Lam, T.-T., Quan, T.C., Bui, M.Q., Dao, Y.H., Le, G.T. 2024. Endocrine-disrupting chemicals in Vietnamese marine fish: Occurrence, distribution, and risk assessment. *Science of The Total Environment* 908, 168305. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168305
- Tsuchiyama, T., Katsuhara, M., Nakajima, M. 2017. Compensation of matrix effects in gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards. *Journal of Chromatography A* 1524, 233–245. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.09.072
- Tumova, J., Grabicova, K., Golovko, O., Koba, O., Kodes, V., Fedorova, G., Grabic, R., Kroupova, H.K. 2017. Comparison of passive sampling and biota for monitoring of tonalide in aquatic environment. *Environ Sci Pollut Res* 24, 22251–22257. DOI: 10.1007/s11356-017-9850-3
- Tumová, J., Šauer, P., Golovko, O., Koba Ucu, O., Grabic, R., Máchová, J., Kocour Kroupová, H. 2019. Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data. *Science of The Total Environment* 651, 2235–2246. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.028
- US-EPA. 2010. TSCA Work Plan Chemical Risk Assessment HHCB 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-g-2- benzopyran, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of landuse proximity, rainfall and physicochemical properties. *Science of the Total Environment*, 574(1), 143941447". https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/hhcb_wp_ra_final_08_27_14.pdf Consultato il 09/07/2025
- Vallecillos, L., Pocurull, E., Borrull, F. 2013. A simple and automated method to determine macrocyclic musk fragrances in sewage sludge samples by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1314, 38–43. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.09.033
- Vallecillos, L., Borrull, F., Pocurull, E. 2014. On-line coupling of solid-phase extraction to gas chromatography-mass spectrometry to determine musk fragrances in wastewater. *Journal of Chromatography A* 1364, 1–11. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.08.018
- Vallecillos, L., Borrull, F., Pocurull, E. 2015a. Recent approaches for the determination of synthetic musk fragrances in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 72, 80–92. DOI: 10.1016/j.trac.2015.03.022
- Vallecillos, L., Pocurull, E., Borrull, F. 2015b. Influence of pre-treatment process on matrix effect for the determination of musk fragrances in fish and mussel. *Talanta* 134, 690–698. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.12.010
- Vaughn, C.C., Hoellein, T.J. 2018. Bivalve Impacts in Freshwater and Marine Ecosystems. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 49, 183–208. DOI: 10.1146/annurev-ecolsys-110617-062703
- Viganò, L., Guzzella, L., Marziali, L., Mascolo, G., Bagnuolo, G., Ciannarella, R., Roscioli, C. 2023. The

- last 50 years of organic contamination of a highly anthropized tributary of the Po River (Italy). *Journal of Environmental Management* 326. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116665
- Vignati, D.A.L., Burdino, E., Congiu, A.M., Cicala, F., Pardos, M., Nieddu, G.F., Ugazio, G. 2008. Quality Evaluation of Sediments from 24 Tributaries of the Po River, Italy. *Water Air Soil Pollut* 190, 129–141. DOI: 10.1007/s11270-007-9586-7
- 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 (Lombardia Region, Northern Italy). *Science of The Total Environment* 416, 137–141. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.027
- Villa, S., Di Nica, V., Castiglioni, S., Finizio, A. 2020. Environmental risk classification of emerging contaminants in an alpine stream influenced by seasonal tourism. *Ecological Indicators* 115, 106428. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106428
- Villa, S., Vighi, M., Finizio, A. 2014. Theoretical and experimental evidences of medium range atmospheric transport processes of polycyclic musk fragrances. *Science of The Total Environment* 481, 27–34. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.017
- Vimalakumar, K., Mayilsamy, M., Arun, E., Gobinath, B., Prasanth, S., Nikhil, P.N., Krishna-Kumar, S., Srimurali, S., Mkandawire, M., Babu-Rajendran, R. 2022. Screening of antimicrobials, fragrances, UV stabilizers, plasticizers and preservatives in sewage treatment plants (STPs) and their risk assessment in India. *Chemosphere* 308. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136452
- Vimalakumar, K., Nikhil, N.P., Arun, E., Mayilsamy, M., Babu-Rajendran, R. 2021. Synthetic musks in surface water and fish from the rivers in India: Seasonal distribution and toxicological risk assessment. *Journal of Hazardous Materials* 414. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125558
- Walters, E., McClellan, K., Halden, R.U. 2010. Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. *Water Research* 44, 6011–6020. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.051
- Wang, C., Feng, Y., Gao, P., Ren, N., Li, B.-L. 2012. Simulation and prediction of phenolic compounds fate in Songhua River, China. *Science of The Total Environment* 431, 366–374. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.047
- Wang, Q., Kelly, B.C. 2017. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. *Science of The Total Environment* 574, 1439–1447. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.091
- Wen, L., Wu, P., Wang, L.-L., Chen, L.-Z., Wang, M.-L., Wang, X., Lin, J.-M., Zhao, R.-S. 2020. Solid-phase microextraction using a β -ketoenamine-linked covalent organic framework coating for efficient enrichment of synthetic musks in water samples. *Analytical Methods* 12, 2434–2442. DOI: 10.1039/C9AY02755F
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42, 9018–9040. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.052
- Wu, C., Witter, J.D., Sponberg, A.L., Czajkowski, K.P. 2009. Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Research* 43, 3407–3416. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.014
- Wu, M.-W., Yeh, P.-C., Chen, H.-C., Liu, L.-L., Ding, W.-H. 2013. A Microwave-assisted Headspace Solid-phase Microextraction for Rapid Determination of Synthetic Polycyclic and Nitro-aromatic Musks in Fish Samples. *Journal of the Chinese Chemical Society* 60, 1169–1174. DOI: 10.1002/jccs.201300029
- Xie, Z., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wang, P., Wang, Y. 2017. Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake. *Environmental Pollution* 222, 356–366. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.12.026
- Xu, X., Xu, Y., Xu, N., Pan, B., Shu, F., Ni, J. 2023. Bioaccumulation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in freshwater pearl mussels *Hyriopsis cumingii* in Poyang Lake. *Marine Pollution Bulletin* 193. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115221
- Yamauchi, R., Ishibashi, H., Hirano, M., Mori, T., Kim, J.-W., Arizono, K. 2008. Effects of synthetic polycyclic musks on estrogen receptor, vitellogenin, pregnane X receptor, and cytochrome P450 3A gene expression in the livers of male medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology* 90, 261–268. DOI: 10.1016/j.aquatox.2008.09.007
- Yang, J.-J., Metcalfe, C.D. 2006. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids. *Science of The Total Environment* 363, 149–165. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.06.022
- Yao, L., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Jiang, Y.-X., Liu, S., Liu, W.-R., Yang, Y.-Y., Ying, G.-G. 2018. Personal care products in wild fish in two main Chinese rivers: Bioaccumulation potential and human health risks. *Science of The Total Environment* 621, 1093–1102. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.117
- Zeng, X., Hu, Q., He, L., Liu, Z., Gao, S., Yu, Z. 2018. Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 160, 178–183. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.034
- Zeng, X., Sheng, G., Gui, H., Chen, D., Shao, W., Fu, J. 2007. Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China.

- Chemosphere 69, 1305–1311. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.029
- Zhang, H., Bu, Q., Wu, D., Yu, G. 2020. Polycyclic musks in surface water and sediments from an urban catchment in the megacity Beijing, China. *Environmental Pollution* 263, 114548. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114548
- Zhang, X., Xu, Q., Man, S., Zeng, X., Yu, Y., Pang, Y., Sheng, G., Fu, J. 2013. Tissue concentrations, bioaccumulation, and biomagnification of synthetic musks in freshwater fish from Taihu Lake, China. *Environ Sci Pollut Res* 20, 311–322. DOI: 10.1007/s11356-012-1095-6
- Zhou, H., Huang, X., Gao, M., Wang, X., Wen, X. 2009. Distribution and elimination of polycyclic musks in three sewage treatment plants of Beijing, China. *J Environ Sci (China)* 21, 561–567. DOI: 10.1016/s1001-0742(08)62308-6
- Zhou, W., Yang, S., Wang, P.G. 2017. Matrix Effects and Application of Matrix Effect Factor. *Bioanalysis* 9, 1839–1844. DOI: 10.4155/bio-2017-0214
- Ziarrusta, H., Olivares, M., Delgado, A., Posada-Ureta, O., Zuloaga, O., Etxebarria, N. 2015. Multiscreening determination of organic pollutants in molluscs using matrix solid phase dispersion. *Journal of Chromatography A* 1391, 18–30. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.02.072

APPENDICE



APPENDICE: ACRONIMI

L'elenco riportato ha una funzione esplicativa ma non esaustiva del significato degli acronimi utilizzati in modo gergale e ripetuto in un testo tecnico come quello di questo rapporto. Alcuni acronimi usati saltuariamente potrebbero essere esplicitati solo nel testo.

ADBI	Celestolide
AHDI	Phantolide
AHTN	Tonalide
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ASE	Accelerated Solvent Extraction
CLP	Classificazione, Etichettatura e Imballaggio
CoRAP	Community Rolling Action Plan
ECB	European Chemical Bureau
ECHA	European Chemical Agency
ED	Endocrine Disruptor
EU-SCCNFP	Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-food products intended for Consumers
GC	Gas Chromatography
GCxGC-(TOF) MS	Two dimensional Gas Chromatography coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
HERA	Human and Environmental Risk Assessment
HHCB	Galaxolide
HHCB-L	Galaxolidone
IFRA	International Fragrance Association
LLE	Liquid-Liquid Extraction
LLME	Liquid-Liquid Micro Extraction
LOD	Limit of Detection
MIE	Microinquinanti Emergenti
MP	Microplastiche
MXR	Multixenobiotica
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PBT	Persistente, Bioaccumulabile e Tossica
PSE	Pressurized Solvent Extraction
PCP	Personal Care Products
PMF o PCM	Polycyclic Musk Fragrances
p.l.	peso lipidico
p.s.	peso secco
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe
RIFM	Research Institute for Fragrance Materials
SCCS	Scientific Committee for Consumers Safety
SCHER	Scientific Committee on Health and Environmental Risks
SE	Soxhlet Extraction
SIDS	Screening Information Data Sets
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid-Phase Micro Extraction
SVHC	Substances of Very High Concern
UAE	Ultrasounds Assisted Extraction
US EPA	United States Environmental Protection Agency

COPYRIGHT

I testi sono pubblicati da Lombardy Cleantech Cluster con la licenza CREATIVE COMMONS
Attribuzione - Non commerciale (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/it/deed.it>)



www.energycluster.it

info@energycluster.it

Via Pantano, 9 - 20122 Milano



ISBN 978-88-945557-4-5



9 788894 555745