

Rimozione dei Micro contaminanti emergenti presenti in acqua (Bisfenolo A)

Rocco Antonio Battaglia¹

¹Affiliation not available

Abstract

La qualità dell'acqua potabile occupa un posto importante nell'agenda della politica ambientale, ma la regolamentazione degli inquinanti emergenti (CEC) è limitata. Di recente sono stati aggiornati gli standard di qualità tramite l'approvazione di una proposta di revisione della direttiva sull'acqua potabile (Consiglio UE 2020 ¹), che ha introdotto anche un meccanismo di lista di controllo, che include gli interferenti endocrini e i prodotti farmaceutici. Gli interferenti endocrini sono dei contaminanti ambientali e possono provocare delle problematiche che alterano il funzionamento del sistema endocrino, impattando in maniera negativa sulla salute umana e sulla sicurezza ambientale ². È stato riscontrato che gli interferenti endocrini (EDC) possono compromettere i corpi idrici provocandone l'inquinamento tramite diverse cause, come l'emissione industriale diretta e disordinata e il suolo contaminato eroso dalla superficie o dalle piogge ³. I metodi tradizionali come l'adsorbimento fisico e la degradazione biologica non sono capaci ad eseguire una rimozione completa degli EDC nelle acque reflue, dal momento che tali metodi risultano suscettibili ai fattori ambientali come temperatura e pH ⁴. In tali circostanze, gli EDC simili agli estrogeni possono entrare nei corpi umani attraverso l'accumulo biologico, che interrompe gravemente le normali attività fisiologiche influenzando il normale sistema endocrino ⁵. Per tale motivo è necessario la determinazione di un approccio efficace, e al contempo rispettoso per l'ambiente, al fine di ottenere una rimozione efficiente degli EDC. In riferimento a tele osservazione nel seguente articolo verranno trattate delle metodologie che consentono un abbattimento dei contaminanti emergenti; in partivolar modo del contaminante BPA.

Introduzione

Oggi come oggi una preoccupazione sempre crescente è rivolta alle conseguenze tossicologiche dell'esposizione ai contaminanti e all'impatto di questi ultimi sulla salute dell'uomo e su tutte le specie viventi sul nostro pianeta. Particolare interesse ha lo studio dei contaminanti emergenti (CEC), i quali possono essere costituiti da molecole (sintetiche o naturali) o da microrganismi che non vengono comunemente monitorati nell'ambiente ma che hanno la capacità di diffondersi all'interno dello stesso e causano possibili o conclamati effetti avversi per l'uomo e/o l'ecosistema ⁶. È stata associata una correlazione tra l'esposizione agli interferenti endocrini e i problemi di salute negli esseri umani, tra cui infertilità, diabete; essi costituiscono un rischio importante per la salute umana ⁷. Con la recente revisione della Direttiva Acqua Potabile ⁸, è stato posto per la prima volta un limite superiore inerente alla presenza di BPA nelle acque destinate al consumo umano; limite superiore pari a 2,5 µg/L.

Attualmente la nostra acqua è contaminata da una moltitudine di sostanze chimiche tra cui BPA, un additivo ampiamente utilizzato nella produzione di policarbonato e resine epossidiche plastiche. Il BPA è un contaminante onnipresente nell'ambiente, trovato nell'acqua del rubinetto ^{9,10,11,12} e può reagire con una moltitudine di sostanze nell'acqua come gli ioni ipoclorito (ClO) dall'ipoclorito di sodio (NaOCl) che vengono spesso aggiunti all'acqua del rubinetto come disinfettante ^{13,14}. Un gruppo emergente di contaminanti, che si forma principalmente nell'acqua e rappresentano un rischio per la popolazione umana, sono i derivati clorurati del BPA o Cl_xBPA (ClBPA, 3,3'-Cl₂BPA, 3,5-Cl₂BPA, Cl₃BPA e Cl₄BPA) ¹⁵. La clorazione dell'acqua con vari tipi di cloro (principalmente gas di cloro, ipoclorito di sodio e ipoclorito di calcio), rimane il metodo più utilizzato al mondo, in quanto efficiente, affidabile ed economico. Il caso di Cl_xBPA illustra il principale problema di salute relativo ai sottoprodotti della clorazione formati durante le procedure di disinfezione dell'acqua. I trialometani (THM) ¹⁶ e gli acidi aloacetici (HAA) ¹⁷ sono stati i primi sottoprodotti

clorurati rilevati nell'acqua più di 40 e 20 anni fa, rispettivamente. I THM e l'HAA sono cancerogeni e genotossici ¹⁸ e l'esposizione a questi composti è stata collegata al cancro della vescica e del colon-retto nell'uomo ¹⁹. La formazione di altri sottoprodotti della clorazione è prevista a causa della contaminazione onnipresente del nostro ambiente (in particolare dell'acqua) da contaminanti tra cui interferenti endocrini come BPA e suoi analoghi, parabeni, ftalati, ecc. ^{20,21,22}. È stata identificata la formazione di derivati clorurati del bisfenolo S e del bisfenolo F ed è stato dimostrato il loro potenziale come agonisti dei recettori PPAR-gamma ^{23,24}. Allo stesso modo, i parabeni alogenati (clorurati e anche bromurati) presenti nell'acqua hanno mostrato un'attività estrogenica e aumentata dell'Ahr ²⁵. La popolazione mondiale può essere esposta in modo differenziato a Cl_xBPA secondo diversi processi di clorazione dell'acqua. Infatti, ²⁶ et al. hanno dimostrato che Cl_xI BPA sono stati rilevati meno frequentemente nelle urine dei tedeschi rispetto alla popolazione francese, rispettivamente l'8% contro il 24%. Le differenze di esposizione erano probabilmente correlate a diversi metodi di disinfezione dell'acqua nei due paesi. Alcuni paesi utilizzano metodi di disinfezione dell'acqua che non generano sottoprodotti della clorazione. Ciò vale in particolare per la Germania, che utilizza biossido di cloro (ClO)₂, un disinfettante che non produce derivati del cloro in reazione con fenoli (incluso il BPA), a differenza del cloro ^{27,28}. Tuttavia, il biossido di cloro è considerevolmente più costoso e, sebbene non produca sottoprodotti alogenati, si decompone in clorito (ClO₂⁻) e cloro (ClO₃⁻) ^{29,30,31} che possono essere dannosi per la salute umana ^{32 33,34,3536,37,38}. È stato anche dimostrato che le concentrazioni di pH e cloro influenzano la formazione di Cl_xBPA ³⁹.

Panoramica delle tecnologie comuni per il trattamento del contaminante BPA nelle acque

Negli ultimi decenni sono stati proposti ed applicati diverse tecniche per il trattamento delle acque contaminate da BPA tra cui trattamento biologico, ossidazione avanzata, adsorbimento, separazione a membrana, fitodepurazione, coagulazione e sgrassaggio fotocatalitico⁴⁰); che a loro volta possono essere classificate in processi fisici, chimici, biologici e integrati (combinati) come mostrato in figura 2 (BMB Ensano, V Naddeo, V Naddeo).

I processi di trattamento fisici sono tra le tecnologie più adottate per la rimozione di vari contaminanti nelle risorse idriche e nelle acque reflue grazie alla loro flessibilità, semplicità e alta efficienza⁴². I modelli fisici più utilizzati per l'abbattimento da contaminante BPA includono l'adsorbimento^{43,44}, filtrazione a membrana⁴⁵ e osmosi inversa⁴⁶. Nei processi chimici ricadono i processi di ossidazione avanzata (AOP) che sono ampiamente utilizzati per il trattamento di soluzioni acquose contaminate da BPA o altri inquinanti refrattari^{47,48}. I processi di ossidazione avanzata (AOP) per la rimozione dei BPA in matrice acquosa comprendono l'ozonizzazione⁴⁹, fotocatalisi^{50,51}, ossidazione di Fenton⁵² Fenton⁵² e luce UV⁵³. I processi di trattamento biologico coinvolgono il meccanismo per cui il BPA viene biodegradato in sostanze non tossiche attraverso l'utilizzo di agenti biologici come piante⁵⁴, enzimi⁵⁵ e microrganismi⁵⁶. La biodegradazione è considerata la tecnologia più efficace per eliminare il BPA dalle acque reflue e dall'ambiente in generale⁵⁷ (V Naddeo, V Naddeo, BMB Ensano).

Tra i processi di trattamento emergenti troviamo i *processi di ossidazione avanzata basata su radicali solari* (SR-AOP), che hanno riscosso particolare attenzione come alternativa alle più diffuse tecnologie di trattamento delle acque; questo grazie alla loro capacità di ossidazione ed adattabilità^{58,59}. La struttura molecolare asimmetrica del PMS lo rende più facilmente attivabile rispetto al

perossido di idrogeno simmetrico (H_2O_2) e perossidisolfato (PDS) ⁶⁰. Inoltre, nell'attivazione dei sistemi PMS è fortemente adottato il processo di attivazione mediante metalli di transizione che risulta essere più semplice ed economico se paragonato ai modelli basati sull'energia. Ossidi di tipo perovskite (LaMeO_3 , Me = metallo di transizione Fe, Co, Mn, Ni), come alternative economiche al catalizzatore metallico del gruppo del platino, hanno attirato un'attenzione diffusa per la loro stabilità termica e per l'attività catalitica predominante ⁶¹. Nel dettaglio si utilizza come catalizzatore LaFeO_3 negli AOP grazie alla presenza di ferro nella sua struttura che è stato ben noto come un efficace attivatore di H_2O_2 , PDS e PMS ^{62,63}. Per poter superare i limiti, inerenti alla bassa superficie (m^2g^{-1}) e alla scarsa conducibilità elettronica, dei sistemi catalitici LaFeO_3 sono stati creati dei composti aventi pori e drogandone i cationi metallici. ⁶⁴ et al. hanno sintetizzato LaAlO drogato con Cu_3 perovskite ($\text{LaAl}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$) con degradazione 100% 2-clorofenolo e rimozione del TOC al 62% in reazioni fenton-simili, molto superiore a quella di LaAlO_3 con il 30% e il 15%, rispettivamente. È stato dimostrato che il metallo di transizione ione Co^{2+} è il catalizzatore ottimale per l'attivazione del PMS, che però ha riscontrato dei limiti nell'applicazione pratica a causa della sua tossicità ^{65,66}. Nonostante tale limitazione il Co può essere utilizzato per una parziale sostituzione di Fe nel LaFeO_3 , matrice di perovskite ($\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$), al fine di migliorare la catalisi eterogenea ed evitare la contaminazione secondaria di Co omogenea²⁺⁶⁷. La sostituzione di Fe con Co potrebbe controllare lo stato di ossidazione e introdurre i vuoti di ossigeno senza distruggere la struttura ⁶⁸. Il Cl^- potrebbe reagire con OH^- e SO_4^{4-} promuovendo una maggiore capacità di ossidazione (Cl^* e Cl_2^{*-}) ⁶⁹. Quindi la combinazione di Cl^- in acqua salata e $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ del sistema PMS promuove l'eliminazione degli inquinanti organici ⁶⁷.

Conclusioni

In conclusione è possibile affermare che la qualità dell'acqua potabile e l'efficienza dei trattamenti in relazione agli inquinanti emergenti (CEC), sono motivo di preoccupazione, perché causerebbero dei rischi alla salute umana e all'ambiente che non sono ancora completamente compresi. In particolar modo bisogna tenere in considerazione i derivati clorurati del BPA (Cl_xBPA) che sono riscontrabili in diversi ambienti acquatici, nelle urine umane e nel tessuto adiposo. Quindi risulta necessario effettuare un'analisi completa del rischio, compreso lo studio della tossicità di tali sostanze, poiché l'acqua potabile è una risorsa vitale per l'uomo ed ogni specie vivente. Tuttavia con lo stato attuale della ricerca risulta ancora complicato ricavare una comprensione dettagliata sugli effetti tossicologici ed ecologici generati dagli interferenti endocrini (EDC).

References

- 1.2020, C. U. E. Safe and clean drinking water: council approves provisional deal which updates quality standards.
- 2.Method development for effect-directed analysis of endocrine disrupting compounds in human amniotic fluid. in (2019).
- 3.Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. in (2009).
- 4.Heterogeneous activation of persulfate by reduced graphene oxide–elemental silver/magnetite nanohybrids for the oxidative degradation of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in water. in (2018).

5. Bisphenol A and its analogues bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF induce oxidative stress and biomacromolecular damage in human granulosa KGN cells. in (2020).
6. Influence of Fe substitution into LaCoO₃ electrocatalysts on oxygen-reduction activity. (2019).
7. Endocrine-disrupting chemicals: implications for human health. (2020).
8. Council, E. U. Safe and clean drinking water: council approves provisional deal which updates quality standards. (2020).
9. Quantification of bisphenol A, 353-nonylphenol and their chlorinated derivatives in drinking water treatment plants. in *Environ Sci Pollut Res Int* (2012).
10. Elution of bisphenol A and its chlorination by-products from lined pipes in water supply process. in *Water Supply* (2012).
11. Transformation of bisphenol A in water distribution systems: a pilot-scale study. in *Chemosphere* (2015).
12. Ubiquitous occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol A and nonylphenol in bleached food contacting papers and their implications for human exposure. in *Environ Sci Technol* (2015).
13. Identification and quantification of chlorinated bisphenol A in wastewater from wastepaper recycling plants. *Chemosphere* **2001**,
14. H. Gallart-Ayala, M. T. G., E. Moyano. On-line solid phase extraction fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A and its chlorinated derivatives in water samples. *J Chromatogr A* (2010).
15. An overview of the literature on emerging pollutants: Chlorinated derivatives of Bisphenol A (ClxBPA). in (<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106547>, 2021).
16. Rook, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. (1974).

- 17.EPA, 1998. National primary drinking water regulations.
- 18.Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. in (<https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>, 2007).
- 19.IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs. *International Agency for Research on Cancer* (1987).
- 20.Phenols, flame retardants and phthalates in water and wastewater – a global problem — Water Science & Technology — IWA Publishing. in (<https://doi.org/10.2166/wst.2016.314>, 2016).
- 21.M. Becerra-Herrera, P. R., V. Miranda. Rapid Determination of Parabens in Water Samples by Ultra-high Performance Liquid Chromatography Coupled to Time of Flight Mass Spectrometryvv. in (2020).
- 22.Occurrence of bisphenol-A and its brominated derivatives in tributary and estuary of Xiaoqing River adjacent to Bohai Sea. in (<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110551>) .
- 23.Chlorination of bisphenol F and the estrogenic and peroxisome proliferator-activated receptor gamma effects of its disinfection byproducts. in (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.048>) .
- 24.Identification of the disinfection byproducts of bisphenol S and the disrupting effect on peroxisome proliferator-activated receptor gamma (PPARgamma) induced by chlorination. in (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.071>, 2018).
- 25.Occurrence and AhR activity of brominated parabens in the Kitakami River. in (<https://>

doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126152, 2020).

26.J.Y. Hu, S. O., T. Aizawa. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. in (2020).

27.I.M. Ganiev, N. K. N., S. Suvorkina. Reaction of chlorine dioxide with phenol. in (2003).

28.Masschelein, W. Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. **1979**,

29.EPA. Toxicological Review of Chlorine Dioxide and Chlorite, In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). (2020).

30.X. Qingdong, W. L., Z. Guangming. Study on subchronic toxicity of chlorine dioxide and by-products in water. in (2006).

31.Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. in (2014).

32.D. Couri, R. J. B., M.S. Abdel-Rahman. Toxicological effects of chlorine dioxide, chlorite and chlorate. in (1982).

33.Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation-a critical review.

34.Degradation of antibiotics in wastewater during sonolysis, ozonation, and their simultaneous application: operating conditions effects and processes evaluation.

35.Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds.

36.Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency.

37.Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros

trans-boundary river basin: priority pollutants.

38.Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater.

39.H. Gallard, J. P. C., A. Leclercq. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. in (2004).

40.Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. (2017).

41.Farid Mzee Mpatani, R. H. Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review.

42.MnO drogato con metallo supportato da CNT multifunzionale2 composito per la rimozione adsorbente del colorante anionico e del rilevamento della tiourea. (2019).

43.Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol A, and diuron adsorption by response surface methodology. (2018).

44.A new approach to obtain mesoporous-activated carbon via hydrothermal carbonization of Brazilian Cerrado biomass combined with physical activation for bisphenol A removal. (2019).

45.Removal of bisphenol a by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. (2006).

46.S. Yüksel, M. Y., N. Kabay. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. (2013).

47.M.E. Mutseyekwa, S. P., Ş. Doğan. Ozonation for the removal of bisphenol A. (2017).

48.Engineered carbon supported single iron atom sites and iron clusters from Fe-rich Enteromorpha for Fenton-like reactions via nonradical pathways. (2021).

49.E. Kusvuran, D. Y. Degradation of bisphenol a by ozonation and determination of degradation

intermediates by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. (2013).

50. Photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). (2009).

51. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol a in water using titanium dioxide. (2004).

52. The relevance of bisphenol A adsorption during Fenton's oxidation. (2013).

53. I. Sharma, V. K., I.M. Mishra. Degradation and mineralization of bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. (2015).

54. Bisphenol A removal from a plastic industry wastewater by *Dracaena sanderiana* endophytic bacteria and *Bacillus cereus* NI. (2019).

55. H. Melcer, G. K. Treatment of wastewaters containing bisphenol A: state of the science review. (2011).

56. J.H. Kang, F. K. Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water. (2002).

57. Removal of endocrine disruptor compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. (2008).

58. Formation and control of bromate in sulfate radical-based oxidation processes for the treatment of waters containing bromide: a critical review. in (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115725>, 2020).

59. Low-temperature synthesis of novel polyvinylalcohol (PVA) nanofibrous membranes for catalytic dye degradation. in (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121301>, 2020).

- 60.F. Ghanbari, M. M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. in (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>, 2017).
- 61.Electronic parameters in cobalt-based perovskite-type oxides as descriptors for chemocatalytic reactions. in (2020).
- 62.Bolm, C. A new iron age. in (2009).
- 63.Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. in (2020).
- 64.Enhanced degradation of organic pollutants over Cu-doped LaAlO₃ perovskite through heterogeneous Fenton-like reactions. in (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.058>, 2018).
- 65.P. Hu, M. L. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications. in (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>, 2016).
- 66.Controlling bromate formation in the Co(II)/peroxymonosulfate process by ammonia, chlorine-ammonia and ammonia-chlorine pretreatment strategies. in (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.013>, 2018).
- 67.Rimozione altamente efficiente del bisfenolo A da parte di un nuovo LaFeO₃ co-drogato sistema perovskite/PMS in acqua di salinità. in *Scienza dell'Ambiente Totale* (2021).
- 68.Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. in (2014).
- 69.Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water. in (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.045>, 2013).

Figure Captions

Figure 1. This is a caption

Figure 2. Tecnologie comuni per il trattamento dell'acqua contaminata da BPA ⁴¹.

Figures



Figure 1: This is a caption

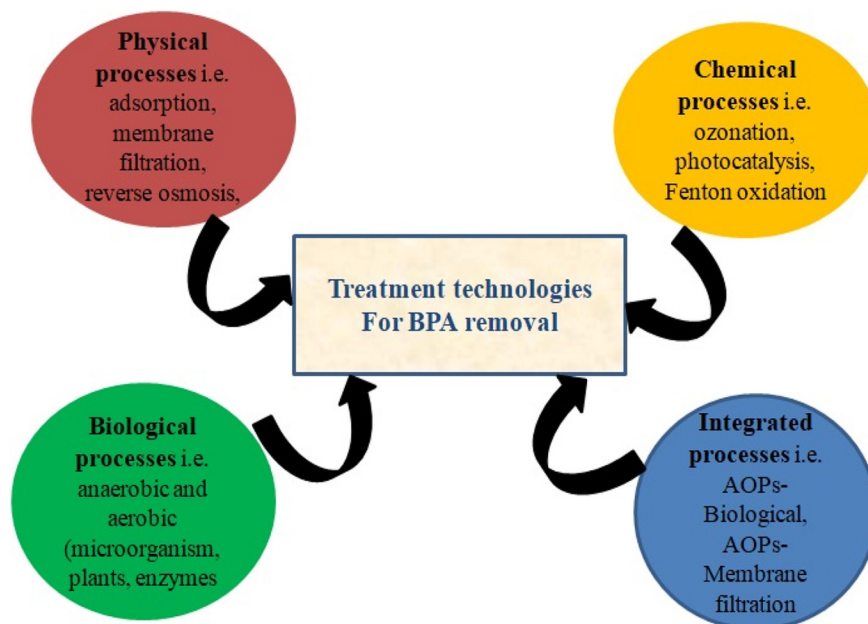


Figure 2: Tecnologie comuni per il trattamento dell'acqua contaminata da BPA ⁴¹.