



Università Ca' Foscari Venezia

Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali

Determinazione quali-quantitativa di acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli in neve alpina

TESI DI LAUREA

LAUREANDA:

Laura Bressanelli

864565

RELATORE:

dott. Marco Roman

CORRELATORE:

dott. Stefano Frassati

A.A. 2023-2024

Sommario

Sommario	1
Abstract	3
1. Obiettivo della tesi	4
2. Introduzione	5
2.1. L'ecosistema Alpino	6
2.1.1. Definizione e caratteristiche della neve	6
2.1.2. Le alpi come hotspot dell'inquinamento	8
2.2. Analiti	10
2.2.1. Acidi aloacetici	11
2.2.2. Benzotiazoli	16
2.2.3. Bisfenoli	19
3. Materiali e metodi	25
3.1. Reagenti e materiali	25
3.2. Campionamento	26
3.3. Preanalitica	28
3.4. Tecniche analitiche	28
3.4.1. Cromatografia liquida ad alte prestazioni	29
3.4.2. Spettrometria di massa	30
3.5. Metodologie analitiche	34
3.5.1. Metodo analitico per i bisfenoli	34
3.5.2. Metodo analitico per i benzotiazoli	36
3.5.3. Metodo analitico per gli acidi aloacetici	38
3.6. Risposta strumentale	40
3.6.1. Quantificazione	40
3.6.2. Limiti di rivelabilità strumentali	41
3.7. Elaborazione dei dati	43
4. Risultati	43
4.1. Acidi aloacetici	43
4.2. Benzotiazoli	48

4.3. Bisfenoli.....	52
5. Discussione	56
6. Conclusioni	64
Appendice A.....	67
Appendice B.....	83
Appendice D	87
Bibliografia	90

Abstract

La continua individuazione di nuove sostanze chimiche e il recente riconoscimento come potenziali minacce per l'ambiente e per la salute umana, hanno portato all'esigenza di affrontare questa problematica aumentando la ricerca scientifica riguardante gli inquinanti emergenti e sviluppando nuove politiche volte alla gestione del loro impatto e alla limitazione della loro diffusione. Il loro ampio utilizzo come componenti nella produzione di prodotti industriali e per la cura personale ha comportato il loro rilevamento anche nelle aree più remote come traccianti ambientali dei processi di emissione, trasporto e deposizione.

Il presente lavoro di tesi consiste in uno studio volto all'identificazione e alla determinazione delle classi chimiche degli acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli in campioni di neve prelevati presso le aree comprese tra le Alpi occidentali e orientali; le operazioni di campionamento sono state condotte nei mesi di marzo e aprile 2023. Ad oggi, tali inquinanti non sono ancora stati ricercati e studiati in queste aree.

Le tecniche analitiche prevedono l'utilizzo di una tecnica accoppiata HPLC-MS/MS.

I risultati hanno mostrato che gli analiti predominanti risultano coerenti con quelli normalmente impiegati nei prodotti e nei processi industriali. Inoltre, le aree sottoposte a maggiore contaminazione si individuano in prossimità di fonti antropiche e nelle aree soggette a recenti fenomeni di precipitazione atmosferica.

1. Obiettivo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi consiste nell'identificazione di inquinanti organici emergenti quali, acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli nel manto nevoso formatosi presso le Alpi orientali e occidentali, attraverso tecniche analitiche ad alta sensibilità. Successivamente, è stata resa possibile la quantificazione delle concentrazioni di tali inquinanti al fine di valutare il livello di contaminazione presente.

L'obiettivo principale era quello di indagare i possibili meccanismi di trasporto che possono portare alla loro presenza nella neve delle Alpi; infatti, è stata considerata l'ipotesi che, le Alpi italiane, in quanto situate in un'area altamente antropizzata, potessero identificarsi come un punto di osservazione rappresentativo delle emissioni antropogeniche. Per ciascuna classe di inquinante è stata fornita una spiegazione sulle potenziali fonti di emissione e sui possibili impatti ambientali che potrebbero derivarne. In particolare, per quanto concerne gli acidi aloacetici, oltre alle fonti antropiche, sono state identificate e considerate le fonti di origine naturale.

Trattandosi del primo studio riguardante la presenza di tali inquinanti in una matrice nevosa non è stato possibile confrontare i risultati ottenuti dall'analisi con dati analoghi in letteratura. Tuttavia, sono state selezionate delle ricerche disponibili su altre aree geografiche e con ordini di grandezza differenti per individuare se gli analiti determinati in questo studio fossero coerenti con quelli identificati in altri contesti.

2. Introduzione

Il termine inquinante definisce qualsiasi sostanza di origine naturale e/o antropica, rilasciata intenzionalmente o meno in ambiente, e che può comportare rischi per la salute umana e/o per gli ecosistemi¹. Al giorno d'oggi, la presenza di inquinanti tradizionali non rappresenta l'unica fonte di rischio; infatti, negli ultimi decenni la crescente preoccupazione riguardante la presenza di inquinanti emergenti ha rappresentato una vera e propria sfida per la gestione e la salvaguardia dell'ambiente e della salute umana. Le sorgenti attribuibili sono innumerevoli, tra cui l'industria, l'agricoltura, l'uso domestico e farmaceutico, fino ad arrivare ai processi di trattamento delle acque reflue. Si tratta di composti chimici a cui spesso è possibile associare la comparsa di effetti avversi sulla salute umana, poiché molti di questi composti possono essere assorbiti attivamente nelle cellule e nei tessuti². Attualmente, non sono regolamentati e il monitoraggio è limitato a casi particolari. Di conseguenza, i sistemi di abbattimento non sono omologati e non sono sufficientemente efficaci, fattori che possono portare a elevate concentrazioni nelle matrici ambientali, nella catena trofica e a effetti di bioaccumulo (Sauvé & Desrosiers, 2014).

La ricerca scientifica rivolta allo studio di questo gruppo di inquinanti si è concentrata principalmente sulle analisi del comparto acquatico (Álvarez-Ruiz & Picó, 2020; Čelić et al., 2021), definendo nuove metodiche di rilevamento e valutandone gli effetti tossici (K'oreje et al., 2020; Naddeo et al., 2020; Oller & Malato, 2021).

Le regioni remote si identificano come aree marginalmente colpite dalla scarsa influenza umana indigena e locale. Tuttavia, sono in atto una serie di cambiamenti ambientali significativi riconducibili alle attività antropiche attraverso il trasporto a lungo raggio dei contaminanti. L'importanza della presenza di questi composti chimici ha toccato anche le zone più remote come l'Antartide (Amarante Junior et al., 2020; Corsolini, 2009; Corsolini & Ademollo, 2022; Duarte et al., 2021; Emnet et al., 2015; Esteban et al., 2016) e l'Artico, con studi riguardanti le acque superficiali (Tsui et al., 2014), le acque di mare (Vecchiato et al., 2018), il biota marino e terrestre (Sonne et al., 2021; Vorkamp et al., 2019) e la neve (Lebedev et al., 2018; Vecchiato et al., 2018); suscitando una continua preoccupazione a causa della loro crescente

¹ https://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_1981_allegato.pdf

² <https://iia.cnr.it/macroarea-impatti-antropici/inquinanti-emergenti>

produzione e utilizzo, e sugli effetti finora dimostrati sugli organismi viventi e sul comparto ambientale (Gaudin, 2014; Huang et al., 2021; Picone et al., 2021).

Il seguente lavoro di tesi ha l'obiettivo di verificare la presenza di inquinanti emergenti quali, acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli nella neve. In questo caso, è stata considerata una matrice nevosa situata nell'area alpina che, fino ad oggi, non è mai stata oggetto di studio per inquinanti.

2.1. L'ecosistema Alpino

Le Alpi sono il sistema montuoso più alto d'Europa, con un'area che si estende nel territorio italiano pari a 51 941 km², e si suddividono in venti sezioni raggruppate in tre macro-settori: Alpi orientali, centrali e occidentali. Nel complesso, il sistema alpino si estende lungo un arco che include la Pianura Padana e segna il confine con Francia, Svizzera, Austria e Slovenia.

Lo studio degli inquinanti organici nelle zone alpine è di particolare importanza per il rischio che questi possono rappresentare per la salute umana e per gli ecosistemi terrestri e acquatici, che in ambiente montano sono particolarmente sensibili anche alle più piccole perturbazioni. In generale, le aree montane sono anche ambienti ideali per lo studio e la modellazione delle dinamiche di trasporto e di trasformazione dei contaminanti lungo i gradienti climatici e di copertura superficiale (Daly & Wania, 2005).

2.1.1. Definizione e caratteristiche della neve

La neve è una precipitazione atmosferica sottoforma di acqua ghiacciata cristallina, la cui formazione inizia quando il vapore acqueo nell'atmosfera si condensa attorno a minuscole particelle, chiamate nuclei di condensazione, tipicamente del diametro di circa 1 µm (sali, pollini o polveri). Le precipitazioni nevose derivano principalmente da vasti sistemi di nubi stratificate che si trovano in continuo movimento a causa di gradienti termici che innescano moti ascensionali delle masse d'aria. Il manto nevoso (*snowpack*) formatosi nel corso dell'inverno è una struttura porosa, complessa e multistrato, la cui composizione è strettamente correlata alla frequenza e all'intensità dei fenomeni nevosi, al gradiente di temperatura, di umidità e alla radiazione solare³. I processi che portano alle trasformazioni della microstruttura possono essere di origine sia termodinamica che meccanica, e prendono il nome di metamorfismo. Tali processi

³ <https://webassets.eurac.edu/31538/1614848423-dossierneveit.pdf>

coinvolgono numerosi fenomeni che avvengono simultaneamente, come la ripartizione e la traslocazione all'interno del manto, la volatilizzazione e il drenaggio con l'acqua di fusione (Pogorzelski et al., 2021). Il manto nevoso stagionale è caratterizzato da una grande variabilità spazio-temporale delle caratteristiche chimico-fisiche, che lo rende un potenziale *sink* di sostanze inquinanti (Arellano et al., 2014; Hoff et al., 1995) derivanti dal trasporto a lungo raggio (Herbert et al., 2006). Ad oggi, non esistono teorie sufficientemente esaustive per la descrizione della velocità di evoluzione spazio-temporale delle sostanze chimiche e riguardanti i processi fisici che avvengono all'interfaccia tra l'atmosfera e la neve (Kinar & Pomeroy, 2015). Lo studio di Daly & Wania (2005), riporta una suddivisione dei meccanismi di reazione neve-inquinante nelle categorie rappresentate in Figura 1 e riportate di seguito:

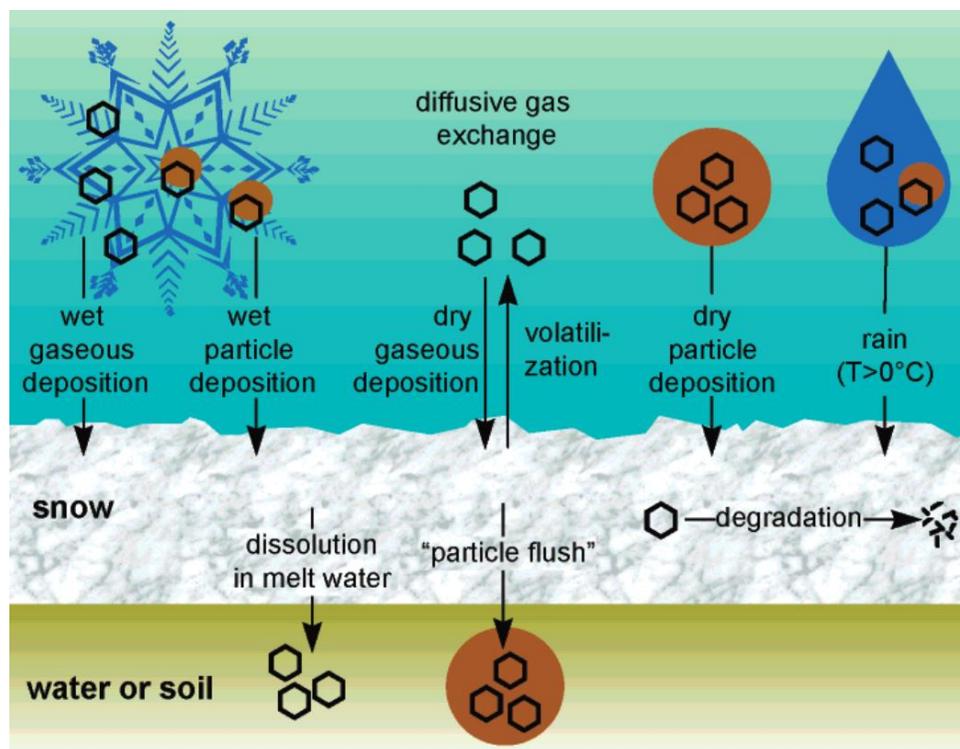


Figura 1 - Rappresentazione dei processi che coinvolgono il meccanismo di interazione neve-inquinante (Daly & Wania, 2005)

- deposizione della fase gassosa umida con adsorbimento sul fiocco di neve;
- deposizione della fase particellare umida contenente la sostanza chimica adsorbita sul fiocco;
- deposizione gassosa secca;
- deposizione particellare secca;
- deposizione tramite pioggia (umida);

- volatilizzazione;
- dissoluzione in acqua di fusione;
- flusso particellare;
- degradazione.

L'insieme dei processi che coinvolgono il manto nevoso avviene principalmente in due fasi consecutive: durante la precipitazione e in seguito alla deposizione dei pacchetti di neve. Per quanto riguarda i contaminanti organici più volatili, in seguito alla deposizione con la neve fresca, vanno incontro a un processo di volatilizzazione. Al contrario quelli meno volatili, che si accumulano e rimangono nella neve fino allo scioglimento, sono successivamente trasferiti ai mezzi superficiali attraverso l'acqua di disgelo e le particelle (Daly & Wania, 2004), dando luogo ad aumenti temporanei delle concentrazioni (Herbert et al., 2006). Quest'ultimi, a causa della loro maggiore permanenza nella neve superficiale, possono essere soggetti a trasformazioni fotochimiche che in alcuni casi comportano la formazione di composti più tossici e persistenti (Daly & Wania, 2004).

Per effetto di queste dinamiche, la neve rappresenta una matrice ambientale di fondamentale importanza negli ecosistemi di numerose regioni del mondo, influenzando una vasta gamma di processi biologici, ecologici e idrologici. È probabile che il destino di gran parte delle sostanze chimiche organiche sia influenzato dalle caratteristiche degli ecosistemi ad elevate altitudini in particolare, le basse temperature e la prolungata copertura nevosa (Wania et al., 1998).

2.1.2. Le alpi come hotspot dell'inquinamento

I primi studi riguardanti la determinazione della contaminazione di campioni di neve si sono concentrati sulla ricerca di prove del trasporto a lungo raggio in aree remote di inquinanti organici di origine antropica (Gregor & Gummer, 1989; Hargrave et al., 1988; Stengle et al., 1973; Tanabe et al., 1983); mentre, nelle aree temperate, l'obiettivo primario era studiare le differenze di concentrazione su scala regionale (Herrmann, 1978; Kawamura & Kaplan, 1986; Lunde et al., 1977; Schrimpf et al., 1979).

Le Alpi italiane rappresentano un ottimo punto di osservazione per le emissioni antropogeniche, in quanto sono situate in prossimità di una delle aree più industrializzate d'Europa (Moser et al., 2019); identificandosi, secondo la definizione di Pastorino et al. (2020), come un serbatoio per oligoelementi (Barbante et al., 2004; Gabrielli et al., 2008; Schwikowski et al., 2004; Van De Velde et al., 2000;

Veysseyre et al., 2001) e inquinanti organici (Carrera et al., 2001; Finizio et al., 2006; Gabrieli et al., 2010; Herbert et al., 2004; Villa et al., 2006).

Le ragioni che hanno portato all'esigenza di determinare la presenza di inquinanti organici negli ecosistemi alpini sono riassumibili in due potenziali macro-fattori:

1. il rischio che si verifichino effetti sugli esseri umani le cui risorse dipendono dall'approvvigionamento idrico in tali aree, che tuttavia è considerata una via di esposizione minoritaria rispetto al consumo alimentare di derivati animali contaminati (Daly & Wania, 2005);
2. il potenziale impatto sull'ecosistema, in quanto le aree montane ospitano un elevato grado di diversità degli *habitat* che potrebbero essere compromessi dai composti con potenziale di bioaccumulo (Daly & Wania, 2005). Un esempio è stato fornito dagli studi di Natangelo et al. (1999) e Weissflog et al. (2001), che hanno dimostrato che i nitrofenoli e gli acidi aloacetici sono in grado di reagire come fitotossine anche a concentrazioni di 20-200 ppb (Leuenberger et al., 1988), assumendo un ruolo attivo nei sintomi delle malattie degli alberi presenti nei siti alpini.

Per quanto riguarda il loro accumulo in ambienti montani, le concentrazioni sono risultate fortemente correlate con i gradienti altitudinali: le sostanze chimiche più volatili sono più inclini al trasporto ad alta quota mentre quelle meno volatili tendono ad accumularsi nelle pianure (Chen et al., 2008; Wania & Westgate, 2008). Nel contempo, sebbene le concentrazioni in ambiente tendenzialmente diminuiscano con l'aumentare della distanza dalla sorgente, quando ad un trasporto orizzontale si combina una variazione di quota è possibile anche riscontrare un effetto contrario, di accumulo degli inquinanti a maggiori distanze (Macdonald et al., 2002; Wania, 1999).

La Figura 2 illustra i processi che avvengono lungo un pendio montano nelle rispettive situazioni diurne e notturne. Le basse altezze di mescolamento atmosferico che si ottengono nel corso della stagione invernale favoriscono l'intrappolamento dei contaminanti nello strato limite, la cui estensione raggiunge i 3000 metri in prossimità delle Alpi orientali, rendendolo rappresentativo del contenuto chimico troposferico delle aree alpine e delle regioni adiacenti (Gabrielli et al., 2008).

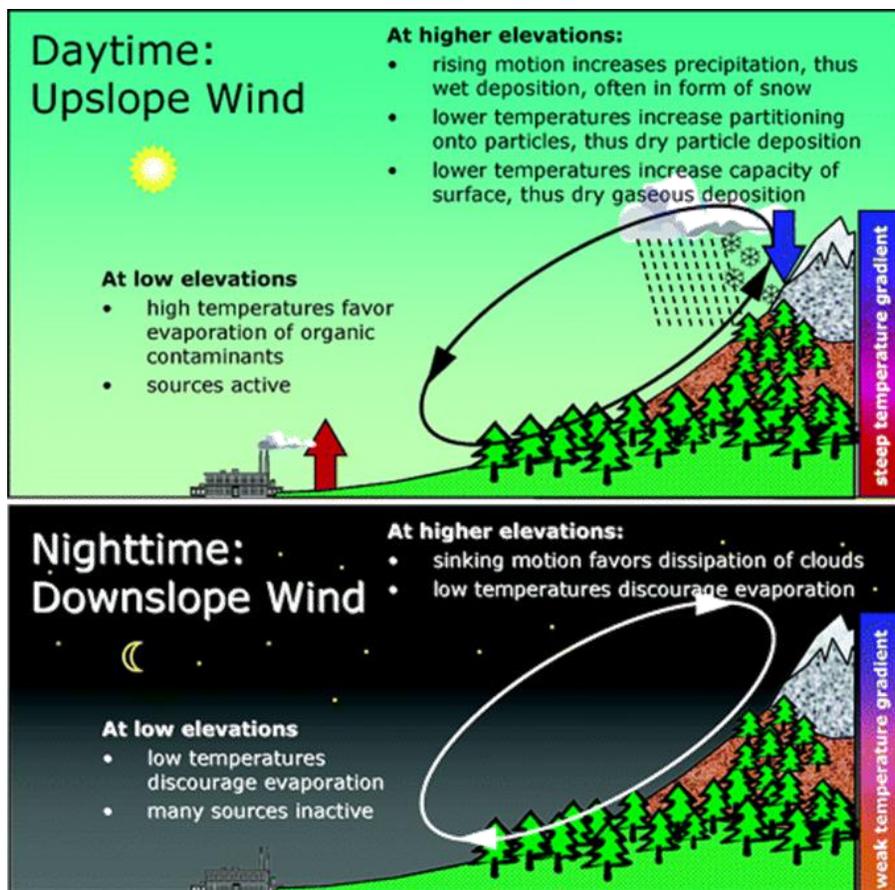


Figura 2 - Rappresentazione dei processi di trasporto atmosferico lungo il pendio montano nelle ore diurne e notturne (Daly & Wania, 2005)

2.2. Analiti

Tra gli inquinanti emergenti che al giorno d'oggi destano particolare interesse e preoccupazione, si possono individuare alcune classi di sostanze, tra cui gli acidi aloacetici, i benzotiazoli e i bisfenoli. Tali sostanze possono essere considerate emergenti in quanto sono state individuate come potenziali agenti inquinanti e dannosi per l'ambiente e per la salute umana. In particolare, gli acidi aloacetici si identificano come composti organici derivati da fonti naturali (e.g. alghe e piante acquatiche) oppure come sottoprodotti di processi industriali. Per quanto concerne i benzotiazoli, si classificano come inquinanti emergenti data la loro presenza in molteplici prodotti di uso comune come pesticidi, plastiche e pneumatici. Infine, i bisfenoli sono stati ampiamente utilizzati in molti materiali di uso comune, come plastiche e rivestimenti per cibi in scatola e bevande; inoltre, sono stati associati a problemi di salute come danni al sistema riproduttivo e disfunzioni ormonali. L'insieme di questi fattori rende fondamentale

la ricerca, il monitoraggio e l'identificazione di misure volte al contenimento dell'impatto che potrebbero provocare.

Attualmente, le informazioni presenti in letteratura per quanto concerne la presenza di tali classi di composti chimici nella neve sono limitate e, in alcuni casi, assenti. In considerazione di questi fattori, nel presente lavoro di tesi si è deciso di concentrare la ricerca sulla determinazione quali-quantitativa di queste classi di sostanze inquinanti, che nello specifico possono essere definiti microinquinanti organici emergenti, ovvero come una classe di sostanze chimiche esogene presenti nei comparti ambientali a concentrazioni ridotte nell'ordine dei $\mu\text{g L}^{-1}$ o dei ng L^{-1} .

2.2.1. Acidi aloacetici

Origine e caratteristiche

Gli acidi aloacetici (HAAs) sono prodotti di degradazione di composti sia di origine naturale che antropica. Nello specifico, si tratta di acidi organici derivati dall'alogenazione dell'acido acetico (CH_3COOH), ovvero attraverso la sostituzione degli idrogeni del gruppo metilico con uno o più alogeni. Si distinguono in base al numero e al tipo di sostituzioni (con bromo, cloro, fluoro o iodio) che avvengono sul carbonio - α dell'acido acetico. La presenza degli alogeni conferisce dei valori di acidità maggiori (e.g. $\text{pK}_a_{\text{MCAA}} = 2.8$) rispetto all'originario CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4.8$), in quanto avendo un'elevata elettronegatività stabilizzano lo ione acetato. Gli HAAs sono composti polari e hanno elevata solubilità in acqua⁵. La prima sintesi di un HAA, in particolare dell'acido monocloroacetico avvenne nel 1857 ad opera del chimico Reinhold Hoffmann. La reazione prevedeva di mettere a riflusso acido acetico glaciale in presenza di cloro e luce. Nello stesso anno, il chimico Charles-Adolphe Wurtz ottenne il medesimo prodotto attraverso la reazione tra cloroacetil cloruro e acqua⁶.

Gli acidi aloacetici presi in considerazione nel lavoro di tesi sono i seguenti: acido monobromoacetico (MBAA), acido monocloroacetico (MCAA), acido dibromoacetico (DBAA), acido dicloroacetico (DCAA), acido tribromoacetico (TBAA), acido tricloroacetico (TCAA), acido bromocloroacetico (BCAA), acido bromodicloroacetico (BDCAA) e acido clorodibromoacetico (CDBAA). Per la sua relazione diretta con la classe degli HAAs (e grazie alla possibilità di determinazione nella stessa

⁵ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=haloacetic%20acids>

⁶ <https://it.scribd.com/document/385876766/acido-cloro-acetico#download>

metodica), è stato determinato anche lo ione bromato (BrO_3^-), che solo per semplicità nella parte restante della tesi è considerato come un composto della classe degli acidi aloacetici. Le formule di struttura dei composti sono riportate in Figura 3.

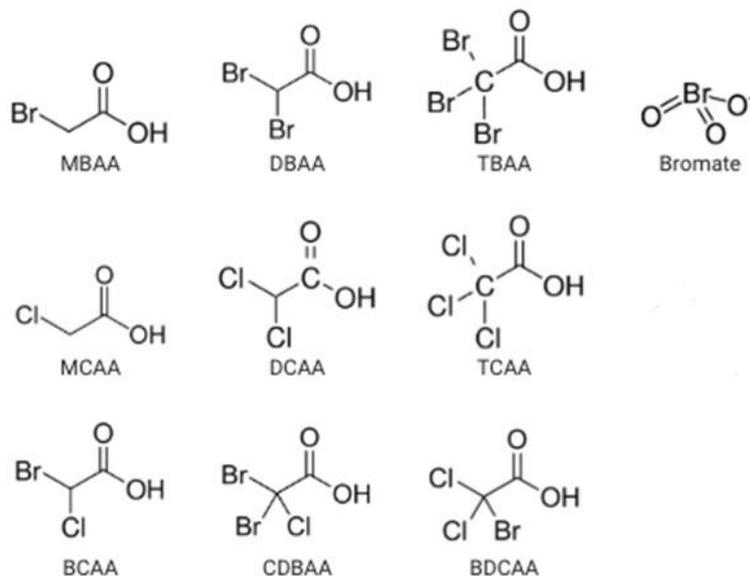


Figura 3 – Formule di struttura degli acidi aloacetici considerati in questo lavoro di tesi

La distribuzione globale degli HAAs e la loro elevata stabilità hanno suscitato nel corso degli ultimi decenni la preoccupazione che possano rappresentare una minaccia per l'ecosistema e per l'uomo. Gli organoalogenati presenti in natura sono i principali precursori degli HAAs bromo e cloro sostituiti rinvenibili prevalentemente negli ambienti marini (Gribble, 1999; Hoekstra et al., 1998; Laturnus, 2001). Le vie di sintesi antropogeniche sono associate all'impiego di clorocarburi C2 e di composti sostitutivi dei clorofluorocarburi (CFC) che hanno innumerevoli applicazioni industriali.

Le principali fonti di MCAA in ambiente sono dovute al processo di fotodegradazione degli erbicidi metaloclor e cloroacetanilide (Wilson & Mabury, 2000) e alla degradazione dell'alaclor in presenza di microrganismi in ambienti fluviali (Mangiapan et al., 1997). Per quanto riguarda il DCAA, secondo lo studio di Moghaddam et al. (1996), deriva dal processo di degradazione anaerobica del TCAA. Quest'ultimo invece, ha origine dalla volatilizzazione dei clorocarburi a catena corta (Juuti et al., 1995).

La disinfezione delle acque gioca un ruolo fondamentale nella produzione di questi inquinanti emergenti. In particolare, il processo di clorazione, che ha l'obiettivo di prevenire la diffusione di malattie attraverso l'acqua potabile, porta alla formazione di sottoprodotti di disinfezione potenzialmente dannosi (DBP)

come risultato delle reazioni tra gli agenti disinfettanti e le molecole organiche. Ad oggi, i sottoprodotti più abbondanti di questi processi sono i trialometani (THM) (Beech et al., 1980) e gli acidi aloacetici (Martínez et al., 1999), che rappresentano la seconda specie di DBP maggiormente presente nell'acqua (Malliarou et al., 2005). A tal proposito, l'US *Environmental Protection Agency* (US EPA) ha classificato la somma di cinque HAAs come potenzialmente dannosa per la salute umana, stabilendo un limite massimo di concentrazione ammissibile pari a $60 \mu\text{g L}^{-1}$. Per quanto concerne l'esposizione al bromato, anch'esso è stato definito potenzialmente dannoso per l'uomo dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC), per questo l'US EPA ha regolamentato la soglia massima prevista nell'acqua potabile⁷ pari a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Presenza in ambiente

Gli HAAs sono inquinanti ambientali ubiquitari rilevati nelle matrici biologiche, nell'acqua piovana, nella nebbia, nel ghiaccio e nella neve (Berg et al., 2000; Frank et al., 1994; Haiber et al., 1996; Martin et al., 2000; Müller et al., 1996b; Römpf et al., 2001; Scott et al., 2000, 2002; L. M. Von Sydow, Nielsen, et al., 2000; Wujcik et al., 1999).

Come è stato precedentemente anticipato, la maggior parte delle ricerche sulla presenza di HAAs si sono concentrate sulla loro formazione all'interno dei sistemi di distribuzione delle acque. Lo studio di Rodriguez et al. (2007) fornisce un ottimo modello per la valutazione degli andamenti di HAAs durante il processo di trattamento dell'acqua. In questo caso, le analisi sono state effettuate in un impianto in cui l'acqua viene precedentemente pre-clorurata e successivamente trattata mediante processi chimico-fisici convenzionali. La peculiarità di questo studio è data dalle indagini sulle fluttuazioni sia stagionali sia punto-a-punto dei contaminanti: la formazione è risultata più elevata nella fase iniziale di pre-clorazione, per poi ridursi pur continuando fino all'arrivo all'acqua sedimentata per effetto della presenza di cloro residuo. Al contrario, la presenza di DCAA registra un'improvvisa riduzione nel corso della filtrazione, probabilmente dovuta ai processi di biodegradazione all'interno del filtro. Inoltre, è stato dimostrato che, la sua presenza è altamente influenzata dalle oscillazioni stagionali, con la massima degradazione nei periodi estivi e un andamento costante nei mesi freddi.

La loro elevata polarità e solubilità in acqua e i bassi valori della costante di Henry (K_H) (Bowden et al., 1996, 1998), hanno fatto sì che la letteratura si concentrasse sulle analisi della deposizione umida (Berg

⁷ http://www.epa.gov/ncea/raf/car2sab/guidelines_1986.pdf

et al., 2000; Martin et al., 2000; Müller et al., 1996a; Reimann et al., 1996; Römpf et al., 2001; L. M. Von Sydow, Grimvall, et al., 2000; Wujcik et al., 1998, 1999), ad esempio in campioni di acqua nebbiosa e piovana in Germania, mostrando alte concentrazioni, fino a $11 \mu\text{g L}^{-1}$, di MCAA, DCAA, TCAA e TFAA (Römpf et al., 2001). In particolare quest'ultimo studio ha suggerito una possibile origine marina di questi composti, in quanto le concentrazioni maggiori sono state riscontrate in corrispondenza delle masse d'aria provenienti dall'Atlantico.

Tuttavia, a causa della continua evoluzione del processo di urbanizzazione e all'aumento degli *input* antropogenici, gli HAAs potrebbero essere presenti come sottoprodotti di precursori volatili di origine antropica (Ellis et al., 2001). Per questo, in studi più recenti è stata dedicata maggiore attenzione al comparto atmosferico, confermando la loro presenza sia negli ambienti *indoor* (Cardador & Gallego, 2011; Levesque et al., 2006; Parvez et al., 2019; Xu & Weisel, 2003) che *outdoor*. Frank et al. (1995) e Martin et al. (2003) hanno rilevato la presenza di HAAs bromurati e clorurati nell'aria urbana in Germania e in Canada, in entrambi i casi l'acido monocloroacetico risultava quello più abbondante. Inoltre, nel recente studio di Feltracco et al. (2024) è stato proposto un nuovo metodo analitico per la determinazione di HAAs bromurati, clorurati e, per la prima volta, iodati nell'aerosol atmosferico $\text{PM}_{2.5}$ (*particulate matter* $\phi = 2.5 \mu\text{m}$), poi applicato per uno studio dell'area di Venezia. I risultati dimostrano che le specie considerate possono derivare da diverse fonti a seconda delle caratteristiche atmosferiche e meteorologiche.

Nonostante la causa principale della presenza di questi composti chimici sia attribuibile alle attività antropiche, in alcuni casi sembrerebbero riconducibili a periodi antecedenti all'attività industriale, suggerendo l'esistenza di fonti naturali (Frank et al., 2002; Jordan & Frank, 1999; Von Sydow et al., 1999; Von Sydow, Nielsen, et al., 2000). Un esempio, è quello fornito dallo studio di Von Sydow et al. (2000) che si è basato sulla ricerca di MCAA, MBAA, DCAA, DBAA e TCAA in un carotaggio rappresentativo di 200 anni nella Terra di Dronning Maud in Antartide. In questo caso, il trasporto aereo degli aloacetati è molto improbabile poiché a determinate condizioni di pH nel firn (neve compattata) si presentano sottoforma di sali non volatili; anche il trasporto verticale con acqua di disgelo percolante non è possibile a causa delle temperature molto basse. Il verificarsi di eruzioni vulcaniche nel 1815 ha prodotto una serie di effetti ben distinti, tra cui una rideposizione del vento relativamente scarsa e una significativa variazione intra-annuale, mostrando rilevamenti di acidi aloacetici negli strati più profondi, depositati molto prima della diffusione delle produzioni industriali. Oltre all'attività vulcanica (Von Sydow et al., 2000), è stato dimostrato che le alghe rosse, *A. taxiformis* e *A. armata* producono alometani

e altre molecole organiche che attraverso ulteriori reazioni di ossidazione portano alla formazione di acidi aloacetici (McConnell & Fenical, 1977; Woolard et al., 1976).

Effetti sugli ecosistemi e sulla salute umana

Gli acidi aloacetici sono composti chimici mutageni, citotossici, genotossici e cancerogeni (Attene-Ramos et al., 2010; Muellner et al., 2010; S. Richardson et al., 2007; Zhang et al., 2010). La loro pericolosità è dovuta principalmente al facile assorbimento nell'organismo umano.

Come è stato precedentemente anticipato, la via di esposizione più comune per l'uomo è l'acqua potabile e la conferma dell'esistenza della relazione tra l'incidenza di alcune forme di cancro e l'esposizione ai sottoprodotti dell'acqua clorata è stata fornita da Villanueva et al. (2017), che ha riscontrato un'elevata associazione con il cancro della vescica urinaria. Le analisi condotte da Hu et al. (2018); Plewa et al. (2004); Richardson et al. (2007) indicano che gli acidi aloacetici iodati sono significativamente più tossici di quelli bromurati e clorurati; inoltre, alcuni sottoprodotti di disinfezione bromurati aromatici, in seguito al verificarsi di ulteriori reazioni di ossidazione a contatto con i disinfettanti, si trasformano in acidi aloacetici. Pertanto, risultano rinvenibili non solo nei processi di disinfezione, ma anche nel corso del trasporto delle acque disinfettate (Zhai & Zhang, 2011).

Le analisi ecotossicologiche si sono concentrate sull'impatto nelle popolazioni algali di acqua dolce che, secondo Hanson & Solomon (2004) mostrano un'elevata sensibilità per l'acido tricloroacetico (TCAA); mentre, per quanto riguarda gli studi condotti sugli effetti avversi per le macrofite acquatiche, le concentrazioni ambientali rilevate in Europa, Canada e Africa non rappresentano un rischio significativo, tuttavia, la loro presenza sottoforma di miscele è ancora scarsamente compresa e potenzialmente dannosa (Hanson et al., 2001, 2002; Hanson & Solomon, 2004). L'esposizione dei roditori e gli studi rivolti agli effetti sulle *embryo culture*⁸, ad elevate concentrazioni di HAAs, hanno mostrato la capacità di indurre tumori al fegato e di compromettere il loro sviluppo, comportando tassi di crescita minori e malformazioni cardiache e renali (Cemeli et al., 2006; Hunter et al., 1996; Kargalioglu et al., 2002; Plewa et al., 2002, 2004; Richardson et al., 2008); tuttavia, pochi studi si sono concentrati sulla genotossicità di questi inquinanti.

⁸ Componente della fecondazione *in vitro* in cui gli embrioni risultanti possono crescere per un dato periodo di tempo in un mezzo artificiale

2.2.2. Benzotiazoli

Origine e caratteristiche

Il benzotiazolo (C_7H_5NS) è un composto eterociclico costituito da un anello 1,3-triazolico e un anello benzenico in posizione 4,5. La prima sintesi di benzotiazoli di-sostituiti (Figura 5a) è avvenuta nel 1887 ad opera del chimico A.W. Hoffmann, mediante un meccanismo di ciclizzazione, attraverso la reazione di condensazione del 2-amminotiofenolo con nitrili o esteri sostituiti, acidi carbossilici e cloruri acilici (Fan et al., 2011). La seconda reazione, riportata nella Figura 5b, riguarda un'ulteriore metodologia, ovvero la ciclizzazione di Jacobson dei tiobenzanilidini.

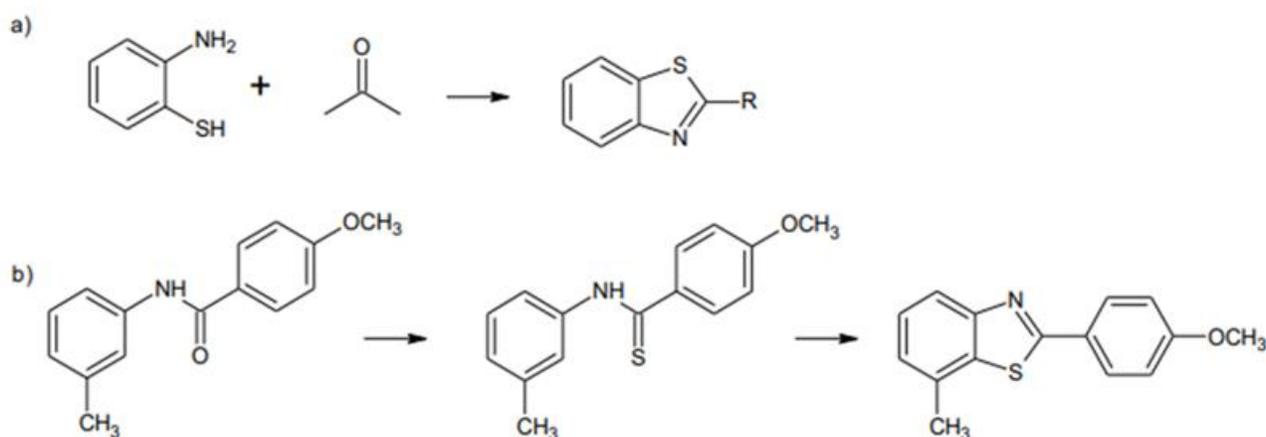


Figura 4 - Reazioni di sintesi dei benzotiazoli. a) sintesi di Hoffmann; b) ciclizzazione di Jacobson

I benzotiazoli oggetto di studio in questa tesi sono rappresentati nella Figura 6 e includono: benzotiazolo (BTH), 2-idrossibenzotiazolo (2-OH-BTH), 2-mercaptobenzotiazolo (2-SH-BTH), 2-metiltio-benzotiazolo (2-Me-S-BTH), 2-ammino-benzotiazolo (2-NH₂-BTH), 2-metilbenzotiazolo (2-Me-BTH), 2-tiocianometiltio-benzotiazolo (2-SCNMeS-BTH) e l'acido 2-benzotiazolo-solfonico (2-SO₃H-BTH).

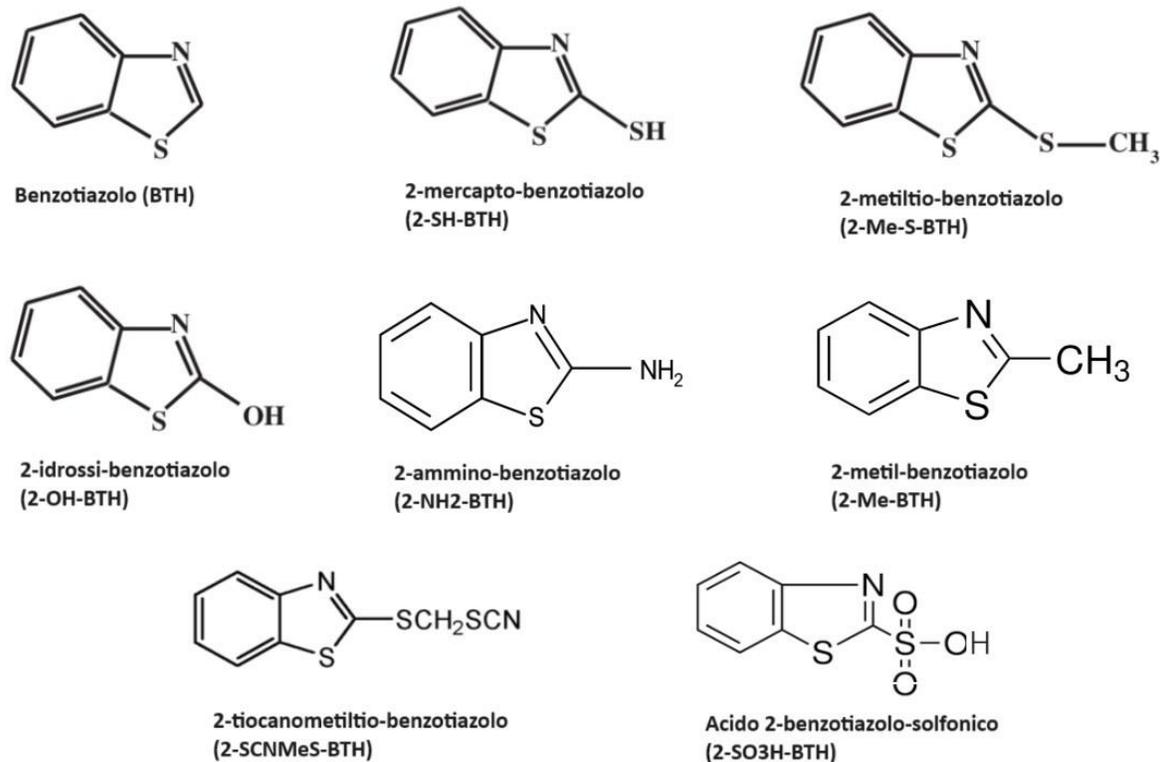


Figura 5 - Struttura chimica del benzotiazolo e dei suoi derivati

Il BTH e i suoi derivati si contraddistinguono per il loro elevato grado di diversità strutturale che li rende degli ottimi punti di partenza per la ricerca di nuovi agenti biologici e per molteplici applicazioni industriali (Asimakopoulos et al., 2013; Richardson, 2012). Oltre alle fonti antropogeniche, possono essere riconducibili anche a derivati naturali in quanto costituenti delle foglie di tè e di tabacco (De Wever & Verachtert, 1997; Seo et al., 2000). La loro struttura eterociclica e l'affinità intrinseca per diversi recettori biologici fanno sì che vengano implicati nella produzione di un'ampia varietà di agenti terapeutici (Keri et al., 2015; Gill et al., 2015; Khan et al., 2016) tra cui e farmaci antitumorali (Azam et al., 2013; Bondock et al., 2010; Cai et al., 2013; Patel et al., 2012; Venugopala et al., 2013; Zablotskaya et al., 2013). A partire dagli anni '50, il 2-ammino-benzotiazolo è stato sottoposto a numerosi studi nell'ambito della chimica medicinale (Cordeiro & Kachroo, 2020; Hisamoddin et al., 2014) in quanto la sua combinazione con altri composti eterociclici consente di ottenere nuovi prodotti farmacologici limitandone l'azione tossica (Hisamoddin et al., 2014).

Presenza ed effetti in ambiente e sulla salute umana

I BTHs sono composti chimici prodotti su larga scala e per questo motivo possono trovarsi in vari comparti ambientali. La loro presenza è stata segnalata nelle acque, nei liquami, nei terreni e nei suoli agricoli e industriali (Herrero et al., 2013; Naccarato et al., 2014; Salas et al., 2016; Speltini et al., 2016); nelle acque fluviali, in particolare in Catalogna (Spagna), nel delta del fiume Pearl in Cina (Herrero et al., 2013; Ni et al., 2008) e nel comparto atmosferico sia *indoor* che *outdoor* (Grung et al., 2017; Wan et al., 2016; Wang et al., 2013). Tra i loro molteplici utilizzi, li troviamo nei biocidi, nella produzione di tappi di sughero e all'interno di aromi ad uso alimentare (Bellavia et al., 2000; Fedrizzi et al., 2007,2010; Prat et al., 2011).

Negli anni '80, l'EPA statunitense stimò un valore superiore a 500 tonnellate di 2-SH-BTH provenienti da scarichi diretti e indiretti e processi di degradazione degli acceleranti coinvolti nella produzione della gomma (Liao et al., 2018). La presenza dei benzotiazoli nelle acque ha la funzione di indicatore delle fonti di prodotti in gomma e pneumatici (Dsikowitzky et al., 2014); infatti, l'indagine svolta sui campioni provenienti dalle acque superficiali in Tianjin (Cina) ha riportato, con una frequenza del 20%, la presenza di BTH con concentrazioni medie pari a $1.88 \mu\text{g L}^{-1}$ e 2-Me-S-BTH con una frequenza di rilevamento dell'85%, con valori pari a $2.47 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kong et al., 2015). La presenza di BTH è stata confermata con il 100% di frequenza di rilevamento anche nei campioni di acqua fluviale in Germania, registrando valori di concentrazione tra $5.8 \cdot 10^{-2}$ e $8.5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ (Fries et al., 2011). Sono disponibili poche informazioni relative alla loro presenza nei sedimenti e alcuni studi ne hanno segnalato la presenza nei fanghi provenienti dagli impianti di depurazione in diversi paesi (Asimakopoulos et al., 2013; De Vos et al., 1993; Herrero, Borrull, Marcé, et al., 2014; Herrero, Borrull, Pocurull, et al., 2014; Karthikraj & Kannan, 2017; Stasinakis et al., 2013; Wick et al., 2010).

Sorprendentemente, si registrano pochi studi sulla presenza dei benzotiazoli nelle matrici ambientali come aria, polvere stradale e particolato *indoor*. Tuttavia, negli ultimi anni, oltre alle vie di esposizione per ingestione, l'attenzione si è concentrata anche sui percorsi per inalazione. In particolare, il $\text{PM}_{2.5}$ è noto come *carrier* di inquinanti tossici ed è in grado di raggiungere i polmoni e penetrare nel sistema circolatorio del corpo umano. Pertanto, è necessario avere una chiara visione e comprensione dei profili di contaminazione dei benzotiazoli nel particolato atmosferico, soprattutto nelle aree altamente popolate. Lo studio di Liao et al. (2021) volto alla caratterizzazione e analisi della presenza di benzotiazoli legati a $\text{PM}_{2.5}$ in tre città della Cina (Guangzhou, Shanghai e Taiyuan) ha mostrato che il 2-OH-BTH è il

composto predominante, rappresentando il 50-80% dei BTHs totali in tutte le aree di campionamento. Inoltre, i risultati della valutazione e dello *screening* di tossicità hanno dimostrato che il rischio di esposizione *outdoor* era più elevato nei bambini rispetto agli adulti. Per quanto riguarda gli ambienti *indoor*, attualmente abbiamo a disposizione due studi: il primo è stato condotto su 81 campioni di aria raccolti in varie località di New York, USA, nel 2014, mostrando concentrazioni complessive nell'aria tra 4.36 e 2229 ng m⁻³ (Wan et al., 2016); il secondo studio si è basato sulla raccolta di campioni presso gli uffici amministrativi del Campus Scientifico dell'Università Ca' Foscari di Venezia (Mestre-Venezia), attraverso i quali è stata identificata la presenza di BTH, OH-BTH, SH-BTH, Me-BTH, Me-S-BTH e SO₃H-BTH in tutti i campioni d'aria interna e 2-NH₂-BTH e 2-SCNMeS-BTH nel 22-25% di questi (Feltracco et al., 2024). La presenza di questi componenti nell'aerosol *indoor* può essere spiegata dall'utilizzo di deodoranti per ambienti, l'impiego di materiali isolanti in gomma, nelle vernici (Kloepfer et al., 2005) e nei materiali tessili, dove le concentrazioni assumevano valori da 7.3·10⁻¹ a 8.64 µg g⁻¹ rendendoli una possibile via di esposizione umana (Avagyan et al., 2013).

Per quanto riguarda il comparto acquatico, è stato ampiamente considerato l'aspetto tossicologico con particolare attenzione agli effetti riscontrati nei pesci e sulle loro colture, che risulterebbero un indicatore utile per l'indagine sul potenziale effetto degli inquinanti (Schirmer et al., 2008; Zeng et al., 2016).

Tuttavia, nonostante la presenza dei benzotiazoli nelle matrici ambientali e i loro effetti sugli animali siano stati confermati, le informazioni riguardanti la presenza e tossicità nell'uomo non sono ancora del tutto esaustivi. Fino ad oggi, la concentrazione più elevata è stata rilevata in alcuni studi condotti in Giappone e negli Stati Uniti che prevedevano l'analisi di campioni di urine, registrando valori medi da 3.6 a 10.9 ng mL⁻¹ (Asimakopoulos et al., 2013; Ferrario et al., 1985; Wang et al., 2015).

2.2.3. Bisfenoli

Origine e caratteristiche

I bisfenoli sono una classe di composti organici costituiti da due gruppi funzionali idrossifenile. Hanno una bassa tensione di vapore e una moderata solubilità in acqua e a temperatura ambiente si trovano allo stato solido. Si tratta di composti sintetici prodotti in grande quantità e utilizzati nella sintesi di materiali plastici e resine epossidiche (Huang et al., 2012). In particolare, il bisfenolo A (BPA), noto come 2,2-bis(4-idrossifenil)propano, è il monomero maggiormente utilizzato in molti prodotti di consumo, PVC,

imballaggi per alimenti, ricevute termiche e sigillanti dentali (Calafat et al., 2009; Cao et al., 2009; Carwile et al., 2009; Iribarne-Durán et al., 2019; Molina-Molina et al., 2019; Santhi et al., 2012; Vandenberg et al., 2007).

La prima sintesi del bisfenolo A è stata proposta nel 1891 dal chimico Alexander Pavlovich Dianin e, come si evince dalla Figura 7 sotto riportata, consiste in una reazione di condensazione tra acetone e due equivalenti di fenolo in presenza di un acido forte (acido cloridrico) come catalizzatore e di metantiolo (CH_3SH) come co-catalizzatore. I prodotti di reazione sono BPA e acqua (Vogel, 2009).

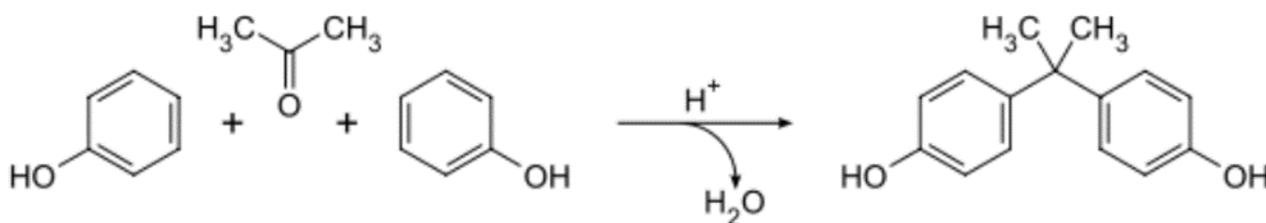


Figura 6 - Sintesi del bisfenolo A

L'elevato utilizzo del BPA ha portato a un costante aumento della produzione; infatti, è stata definita come una sostanza pseudo persistente, in quanto, nonostante abbia tempi di emivita brevi, il suo continuo rilascio in ambiente la rende ubiquitaria.

Presenza in ambiente ed effetti sugli ecosistemi

Il BPA è un contaminante unicamente antropogenico legato a molteplici utilizzi in ambito industriale (Ramakrishna et al., 2021). La degradazione delle materie plastiche, la combustione incontrollata di rifiuti domestici e in generale lo scarico di rifiuti sono le vie principalmente coinvolte nella contaminazione del suolo, dell'acqua e dell'aria. Numerosi studi hanno quantificato i livelli di BPA nelle matrici acquose (es. acque superficiali dolci, acque marine, affluenti e influenti degli impianti di trattamento dei reflui), dove tende a mostrare un basso tasso di evaporazione dovuto ad altrettanto basso valore del coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua⁹ (K_{ow}) (Borrirukwisitsak et al., 2012). Inoltre,

⁹ Coefficiente adimensionale utilizzato come indice della tendenza di un composto organico a ripartirsi tra una fase acquosa e una fase organica.

alcuni studi hanno dimostrato che, nonostante la breve emivita del BPA dovuta alla degradazione microbica e alla sua attività fotochimica, i suoi metaboliti sono in grado di persistere (Crain et al., 2007). Fiumi, laghi ed estuari si identificano come i principali *sink*, in cui si accumula il BPA lisciviato da detriti di plastica e dai rifiuti delle discariche. In condizioni aerobiche, il BPA ha un tempo di emivita di circa 4.5 giorni (Cousins et al., 2002) per effetto della degradazione da parte dei batteri (Kang & Kondo, 2002), mentre in condizioni anaerobiche tende ad accumulare (Ike et al., 2006). Ne conseguono delle concentrazioni più elevate negli *habitat* caratterizzati da acque stagnanti, come gli estuari, rispetto alle acque correnti (Cousins et al., 2002). In tal senso, un esempio è stato fornito da uno studio condotto sul fiume Aja in Giappone, che ha riportato delle concentrazioni dell'acqua pari a $5.8 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$, mentre nei sedimenti si registravano valori di $11 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kawahata et al., 2004).

Le concentrazioni di BPA sono fortemente influenzate dal luogo e dal momento del campionamento: in alcune analisi condotte nei fiumi in Germania sono stati rilevati valori compresi tra 0.5 e 702 ng L⁻¹ (Fromme et al., 2002; Kuch & Ballschmiter, 2001) e, negli Stati Uniti alcuni non risultavano rilevabili mentre altri raggiungevano concentrazioni pari a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Kolpin et al., 2002). In generale, la maggior parte dei campioni prelevati dai fiumi e campionati fino ad oggi, sono caratterizzati da concentrazioni di BPA al di sotto di 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Crain et al., 2007).

I ricercatori hanno ampiamente descritto i vari effetti del bisfenolo A sugli animali caratteristici del comparto acquatico come i pesci (Flint et al., 2012), i rettili, gli anfibi (Iwamuro et al., 2003) e mammiferi, che esposti ad elevate concentrazioni hanno mostrato interferenze sul sistema neurale, sessuale e sulle modalità di sviluppo. Inoltre, pochi studi hanno quantificato la presenza di BPA nei tessuti animali nonostante una ricerca condotta in Giappone abbia riportato valori di concentrazione fino a 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Crain et al., 2007).

Il bisfenolo A agisce sia come interferente endocrino che come teratogeno in numerosi vertebrati (Crain et al., 2007). Gli effetti tossici si verificano solo in prossimità di dosaggi di BPA poco realistici dal punto di vista ambientale; ad esempio, una concentrazione superiore a 4.6 mg L⁻¹ è in grado di indurre microcefalia, riduzione della lunghezza del corpo, avvolgimenti anomali dell'intestino ed edema nell'anfibio *Xenopus laevis* (Sone et al., 2004) e, concentrazioni superiori a 5.7 mg L⁻¹ possono comportare malformazioni e soppressione dell'organogenesi (Iwamuro et al., 2003). Al contrario, gli effetti di interferenza endocrina si riscontrano a concentrazioni normalmente rilevabili in ambiente,

provocando nelle specie selvatiche l'alterazione della determinazione del sesso e della funzione gonadica (Crain et al., 2007).

Esposizioni al BPA negli esseri umani

Esistono numerose prove della contaminazione da bisfenolo A nelle matrici umane. La sua presenza è stata confermata da studi di biomonitoraggio che lo hanno rilevato nel plasma sanguigno, nelle urine e nei tessuti (Calafat et al., 2015). Alcuni studi hanno stimato che le urine di oltre il 90% della popolazione europea e statunitense possano essere contaminate dal BPA (Becker et al., 2009; Calafat et al., 2008). Il BPA è un composto in grado di alterare il sistema endocrino (EDC) interferendo con l'equilibrio ormonale (Rubin, 2011). Il valore di *lowest observed adverse effect level* (LOAEL) è stato stabilito in base ad uno studio di carcinogenesi svolto sull'esposizione quotidiana a dosi elevate dei roditori adulti (Vogel, 2009); il primo standard di sicurezza stabilito nel 1988 dall'EPA e adottato come dose di riferimento ancora oggi, è calcolato in $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ di peso corporeo/giorno (Rubin, 2011).

La sua azione tossica è dovuta alla capacità di legarsi ai recettori estrogeni nucleari e di membrana, ai recettori della tiroide e di interagire con enzimi steroidogenici (Acconcia et al., 2015; Rubin, 2011). Il BPA è in grado di interferire anche con altri organi e sistemi fisiologici, tra cui il sistema nervoso centrale in via di sviluppo, il sistema immunitario e il pancreas (Wetherill et al., 2007). In generale, contribuisce a vari *endpoint*¹⁰ di salute (Ferreira et al., 2015; Kundakovic & Champagne, 2011), illustrati nella Figura 8 sotto riportata. La maggior parte degli studi riguardanti le vie di esposizione si sono concentrati sulle fonti alimentari, ovvero ai meccanismi per ingestione. Tuttavia, l'indagine condotta da Rudel et al. (2003) ne indica anche la presenza nell'86% dei campioni di polvere domestica, provenienti da abitazioni e uffici. Per quanto concerne la loro presenza negli ambienti *indoor* che *outdoor*, dimostrano una rilevanza tossicologica uguale o superiore alle precedenti (J. Liu & Martin, 2017; Von Goetz et al., 2017).

¹⁰ Rappresenta la tipologia di misurazione dell'esito di uno studio clinico, ovvero il verificarsi di effetti avversi sulla salute umana dovuti all'esposizione a determinate concentrazioni di contaminante.

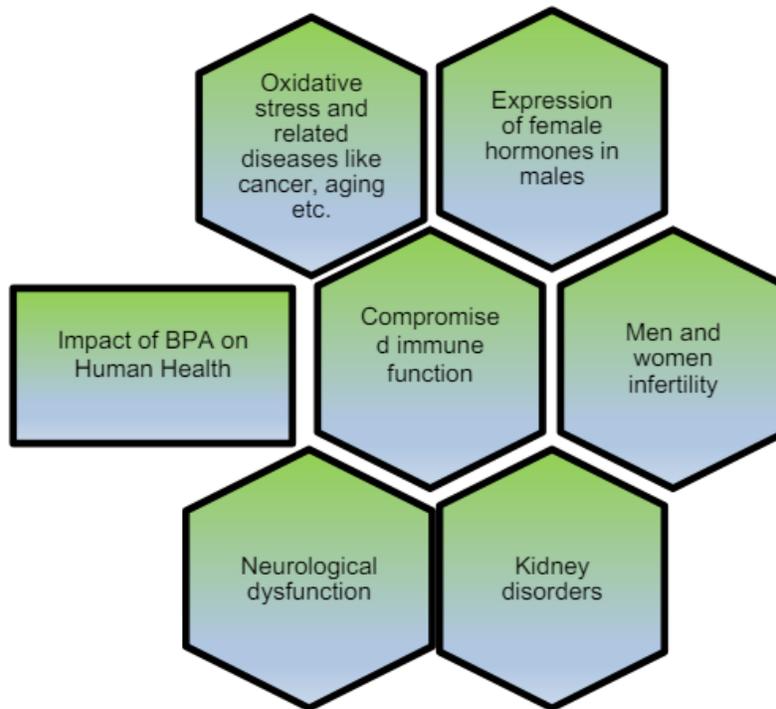


Figura 7 - Effetti sulla salute umana dovuti all'esposizione al bisfenolo A

Il BPA è stato segnalato dall'*European Chemicals Agency* (ECHA) come una sostanza estremamente preoccupante¹¹. A tal proposito, la *Food and Drug Administration*¹², la *National Conference of State Legislatures* (NCSL) e la Commissione Europea¹³, hanno imposto una serie di restrizioni sull'utilizzo dei prodotti di consumo che lo contengono.

I sostituenti del bisfenolo A

La pericolosità del BPA e le restrizioni che ne sono derivate, ha spinto l'industria nello sviluppo di un'ampia classe di sostituenti (Figura 8) che sono stati successivamente introdotti come alternative sicure. In particolare, bisfenolo AF (BPAF), bisfenolo F (BPF) e bisfenolo S (BPS) sono i sostituenti più utilizzati, essendo caratterizzati da una notevole similarità strutturale e funzionale con il composto originale. Paradossalmente, la stessa similarità con il BPA suscita ulteriori preoccupazioni sulla sicurezza

¹¹ <https://echa.europa.eu>

¹² <https://www.fda.gov/food/food-packaging-other-substances-come-contact-food-information-consumers/bisphenol-bpa-use-food-contact-application>

¹³ <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol>

di tali composti (Kitamura, 2005). Il bisfenolo S è impiegato in molteplici applicazioni come costituente di resine fenoliche, solvente e come additivo nella carta termica. Tra tutti, sembrerebbe quello effettivamente destinato alla sostituzione definitiva del BPA in diversi processi di produzione in quanto risulta chimicamente più stabile al calore e alla luce grazie alla presenza dei gruppi solfonici (Chen et al., 2016).

Il bisfenolo F è ampiamente utilizzato nella produzione di prodotti per la cura personale, lacche, sigillanti dentali, imballaggi per alimenti e in alcuni casi anche in bevande ed *energy drinks* (Cunha et al., 2020; Usman et al., 2019). L'utilizzo del BPF è favorito dalla sua bassa viscosità e maggiore resistenza ai solventi rispetto al BPA (J. Liu et al., 2021).

Il BPAF è un composto fluorurato, utilizzato principalmente come reticolante per la produzione di fibre ottiche ed elettriche, e come monomero ultra-performante nella produzione di policarbonati e poliammidi (Catenza et al., 2021; Chen et al., 2016).

I dati riguardanti la tossicità degli analoghi del BPA sono limitati, ma alcuni studi *in vivo* e *in vitro* suggeriscono che anch'essi esercitino attività estrogeniche (Chen et al., 2016; Mesnage et al., 2017; Moreman et al., 2017) e che inducano un disturbo neurocomportamentale simile a quello riscontrato nel BPA (Rosenfeld, 2017).

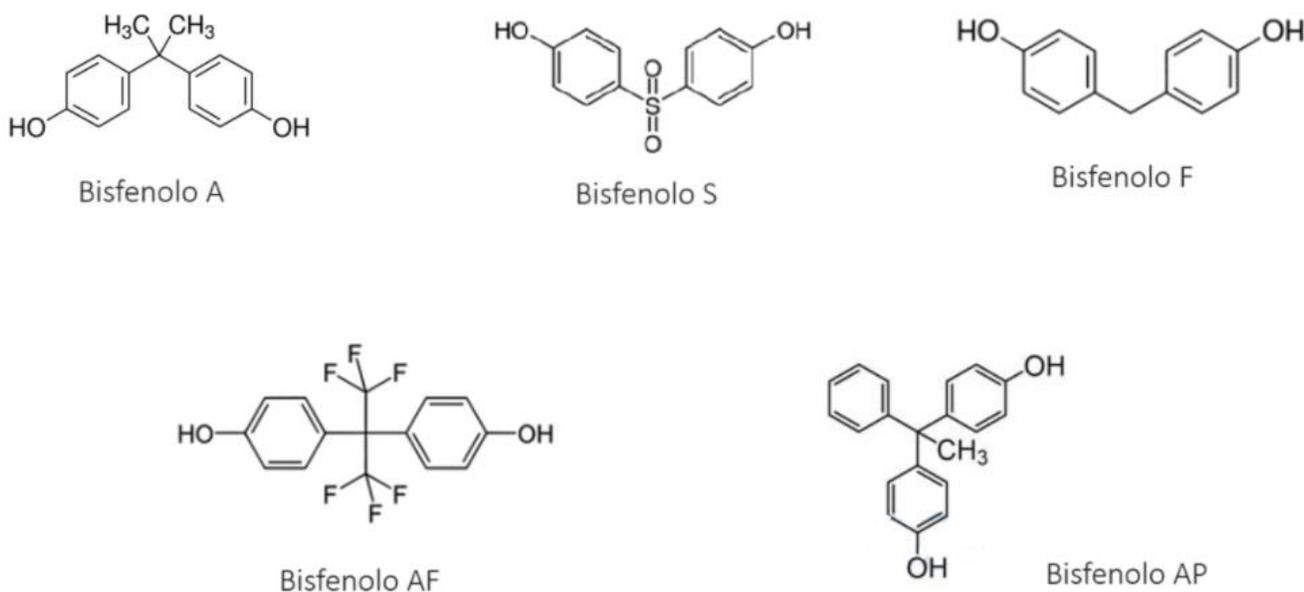


Figura 8 - struttura chimica del BPA e dei suoi analoghi

3. Materiali e metodi

3.1. Reagenti e materiali

Nel presente lavoro di tesi la quantificazione degli analiti è stata effettuata mediante analisi di diluizione isotopica utilizzando soluzioni standard di analoghi degli analiti marcati isotopicamente, le cui informazioni sono riportate nella Tabella 1 sottostante.

Tabella 1 - Standard di riferimento, n°CAS e fornitore

Classe	Standard	N° CAS	Fornitore
Acido monocloroacetico-2- ¹³ C	MCAA-ISTD	79-11-8	Thermo Fisher Scientific
Acido monobromoacetico-1- ¹³ C	MBAA-ISTD	79-08-3	Thermo Fisher Scientific
Acido dicloroacetico-2- ¹³ C	DCAA-ISTD	79-43-6	Thermo Fisher Scientific
Acido tricloroacetico-2- ¹³ C	TCAA-ISTD	76-03-9	Thermo Fisher Scientific
Benzotiazolo	BTH-D4	95-16-9	LCG Standards
Bisfenolo A -12- ¹³ C	BPA	80-05-7	Sigma -Aldrich

Inoltre, nel corso dell'analisi, al fine di eliminare le fluttuazioni legate al segnale strumentale, è stato utilizzato il fattore di risposta (FR) ad una concentrazione media di 10 µg L⁻¹. Esso è stato ricavato iniettando sia gli analiti di interesse che lo standard interno ad una concentrazione nota. L'operazione si è svolta distintamente per le tre classi di inquinanti.

I solventi utilizzati in questo lavoro di tesi sono il metanolo ultragradiente (Romil LTD, Cambridge, UK) e acqua ultrapura (18.2 MΩ, 1 ppb TOC) prodotta attraverso Purelab Ultra System (Elga®, High-Wycombe, UK). I materiali utilizzati nel corso dell'analisi sono stati precedentemente decontaminanti con metanolo ultragradiente. I materiali coinvolti nello svolgimento del processo sono i seguenti: micropipette da 10 e 1000 µg L⁻¹, provette in PP da 50 e 5 ml, siringhe da 5 mL Injekt® Luer Solo (B. Braun, Melsungen, Germania), filtri in PTFE ø 25 mm, 0.45 µm (National Scientific Company, Rockwood, Tennessee, USA), vial da 2 mL per autocampionatore e tappi (Agilent, Waldbronn, Germania; Thermo Fisher Scientific™, Germania) e comune vetreria da laboratorio (pipette Pasteur e becker).

3.2. Campionamento

I campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono stati raccolti da S. Frassati (co-relatore del lavoro di tesi) presso le Alpi occidentali, nella regione Piemonte e nelle Alpi orientali, in Veneto e Friuli Venezia Giulia, in corrispondenza delle stazioni meteorologiche. Il periodo di campionamento si riferisce ai mesi di marzo e aprile dell'anno 2023. I siti di campionamento sono stati classificati in alto, medio, basso, sulla base dei gradienti altitudinali tra 300-500 metri di differenza di quota. Nella Tabella 2 sono riportati i siti coinvolti, le coordinate geografiche e le specifiche date di campionamento.

Tabella 2 - Tabella illustrativa dei siti, date di campionamento, coordinate geografiche e quota

ETICHETTA	LUOGO	COORDINATE	DATA	QUOTA
CUNEO ALTO	Monte Ventasuso	44°23'53"N 06°54'01"E	2023 – 04 – 05	2444 m
CUNEO BASSO	Monte Ventasuso	44°24'37"N 06°54'30"E	2023 – 04 – 05	2120 m
MRG ALTO	Col Margherita alto	46°21'51"N 11°47'29"E	2023 – 03 – 08	2510 m
MRG MEDIO	Col Margherita medio	46°22'31"N 11°48'13"E	2023 – 03 – 08	2107 m
MRG BASSO	Col Margherita basso	46°21'26"N 11°49'02"E	2023 – 03 – 10	1900 m
COL. BALDI	Col dei Baldi	46°24'57"N 12°04'25"E	2023 – 03 – 22	1902 m
ALPAGO	Casera Palantina	46°07'07"N 12°28'36"E	2023 – 03 – 09	1500 m
NEVEA ALTO	Sella Nevea	46°22'25"N 13°27'13"E	2023 – 03 – 27	2003 m
NEVEA BASSO	Sella Nevea	46°22'30"N 13°27'36"E	2023 – 03 – 27	1671 m
COLL. SOPRA	Casera Collinetta Sopra	46°36'07"N 12°55'32"E	2023 – 03 – 28	1643 m

Il programma di campionamento prevedeva di coprire l'interno arco alpino, ciò non è stato possibile a causa di condizioni meteo avverse. La stazione di Col Margherita (MRG) è stata selezionata in quanto

Stazione Regionale GAW-WMO¹⁴, ed è considerata un punto strategico grazie all'assenza di infrastrutture data dalla condizione sinottica del versante sud-orientale delle Alpi¹⁵. Il sito di Casera di Palantina (Alpago) è stato selezionato come prima catena montuosa al confine tra Veneto e Friuli Venezia Giulia. Mentre, Col dei Baldi è stata considerata in quanto contesto situato al centro di una cornice dolomitica caratterizzata da un'ampia radura prativa. Per quanto riguarda Sella Nevea risulta significativa in quanto sito più orientale previsto dal programma di campionamento. L'area di Collinetta Sopra è situata in prossimità del confine con l'Austria, ed è rappresentativa di un ambiente isolato e privo di fonti antropiche. Per quanto concerne le Alpi occidentali, è stato considerato il tratto delle Alpi Marittime, ovvero la sezione alpina che più si avvicina al mare.

I campionamenti si sono svolti selezionando un'area rappresentativa del sito e la collezione dei campioni mediante la costruzione di *snowpit* (Figura 9). È stata scavata una trincea verticale, quindi ogni strato di neve è stato sottoposto ad analisi nivologica con l'obiettivo di determinarne le caratteristiche fisiche e morfologiche rilevanti, come la densità e la forma dei cristalli. I campioni sono stati raccolti lungo il profilo di profondità a risoluzione di 10 cm partendo dal suolo utilizzando provette in PP da 50 mL precedentemente decontaminate. Durante la fase di raccolta sono stati preparati dei bianchi di campo rappresentativi per ciascun sito di campionamento, posizionando una provetta da 50 ml aperta in prossimità del sito di campionamento per tutta la sua durata.



Figura 9 - Prelievo dei campioni di neve da uno snowpit

¹⁴ *Global Atmosphere Watch Programme*

¹⁵ <https://www.isp.cnr.it/index.php/it/ricerca/altre-attivita/osservatorio-col-margherita>

3.3. Preanalitica

La conservazione dei campioni è avvenuta a una temperatura pari a -20°C . La loro preparazione si è svolta in camera bianca classe 1000, un ambiente confinato ad atmosfera controllata e in leggera sovrappressione all'interno del quale è possibile minimizzare la presenza di particolato in sospensione, così da preservare i campioni dalla contaminazione ed evitare interferenze nel corso dell'analisi. Tutte le procedure sono state svolte sotto cappa a flusso laminare. Ciascun campione è stato fuso a temperatura ambiente nella propria provetta da 50 mL, quindi 5 mL sono stati trasferiti in una siringa da 5 mL Injekt® Luer Solo (B. Braun, Melsungen, Germania) e filtrati attraverso un filtro in PTFE \varnothing 25 mm, $0.45\ \mu\text{m}$ (National Scientific Company, Rockwood, Tennessee, USA) attivato con 5 ml di metanolo *Ultragradient* (Romil LTD, Cambridge, UK) e acqua ultrapura ($18.2\ \text{M}\Omega$, 1 ppb TOC). Dalla soluzione filtrata sono stati prelevati $990\ \mu\text{L}$ e trasferiti in una vial. Successivamente, a ciascuna vial sono stati aggiunti $10\ \mu\text{L}$ di soluzione contenente gli standard interni marcati isotopicamente distintamente per acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli, ciascuno ad una concentrazione di $10\ \mu\text{g L}^{-1}$

3.4. Tecniche analitiche

In questo lavoro di tesi tutte le analisi sono state effettuate utilizzando la tecnica di cromatografia liquida ad alte prestazioni (*High-Performance Liquid Chromatography – HPLC*) accoppiata a spettrometria di massa tandem, descritte brevemente nelle seguenti sezioni. Lo schema a blocchi che rappresenta la configurazione tipica di tale sistema accoppiato è rappresentato in Figura 10.

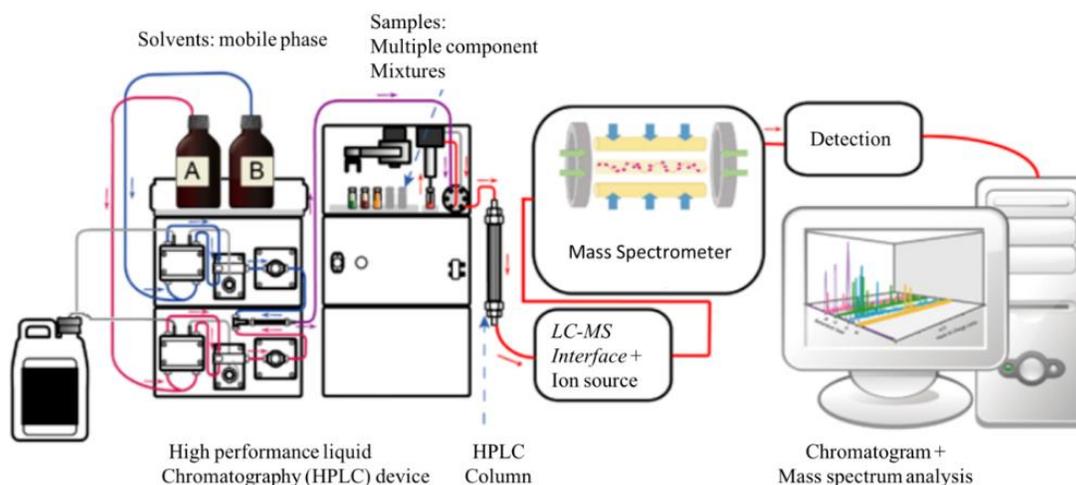


Figura 10 - schema di funzionamento a blocchi di un HPLC-MS/MS

3.4.1. Cromatografia liquida ad alte prestazioni

La tecnica HPLC è molto efficace per l'analisi di composti organici e permette di separare i componenti in una miscela complessa, così da massimizzarne la successiva rivelazione selettiva. Il principio di funzionamento si basa sulla ripartizione degli analiti tra la fase mobile e quella stazionaria. È in grado di separare miscele di composti termolabili, non volatili e ad alto peso molecolare, discriminando gli analiti ionici o neutri, polari o apolari. Il tempo di eluizione dei composti è strettamente correlato alle diverse caratteristiche chimico-fisiche dei componenti della miscela: gli analiti che mostrano minore affinità con la fase stazionaria eluiscono velocemente trasportati dalla fase mobile; mentre quelli che presentano una maggiore affinità con la fase stazionaria sono trattenuti ed eluiscono in tempi più lunghi. In questo modo, vengono introdotti nel rivelatore in volumi (tempi) separati, consentendone la determinazione individuale (Crouch S.R., Holler J.F., Skoog D.A., *Principles of instrumental analysis* – VI ed. 2007, 1998. Thomson Brooks/Cole).

Con riferimento alla Figura 13, le principali componenti di un sistema HPLC sono:

- eluenti, serbatoi per i solventi che costituiscono la fase mobile, tipicamente uno per il solvente acquoso e uno organico;
- *degaser* impiegato per la rimozione di eventuali bolle d'aria e gas disciolti che possono portare a velocità di flusso non riproducibili e ad allargamento della banda cromatografica;
- pompa binaria in grado di operare fino a 400 bar (HPLC) o 1000 bar (UHPLC), che genera la pressione necessaria a consentire la migrazione degli analiti attraverso la colonna. Le velocità di flusso variano da 0.1 a 10 ml min⁻¹ e l'intero sistema idraulico deve essere realizzato in materiali resistenti alla corrosione da parte della fase mobile;
- autocampionatore per l'introduzione automatica del campione;
- pannello di controllo;
- colonna cromatografica;
- linea di trasferimento degli analiti al detector, tipicamente un capillare in *peek*;
- *detector*.

Per la cromatografia liquida esistono numerose tipologie di rivelatori, tra i quali in questo lavoro di tesi è stato considerato solo lo spettrometro di massa, descritto nel paragrafo seguente.

3.4.2. Spettrometria di massa

La spettrometria di massa (MS) è una tecnica analitica che consente di separare analiti in forma di ioni, contenuti in miscele complesse, sulla base del loro rapporto massa/carica. Nel caso dell'accoppiamento con un HPLC l'utilizzo di uno spettrometro di massa come *detector*, rispetto agli altri sistemi di rivelazione (es. spettrometro UV, fluorimetro), garantisce maggiore sensibilità e specificità della risposta. In Figura 11 è riportato uno schema a blocchi dei principali componenti di uno spettrometro di massa:

- la sorgente per la ionizzazione degli analiti;
- l'analizzatore o filtro di massa, che separa gli ioni in base al rapporto m/z ;
- il *detector* vero e proprio, che converte il flusso di ioni in un segnale elettrico di intensità proporzionale, generando in questo modo lo spettro di massa;
- il sistema di pompaggio che sostiene il vuoto all'interno dello strumento (pompe rotative e turbomolecolari).

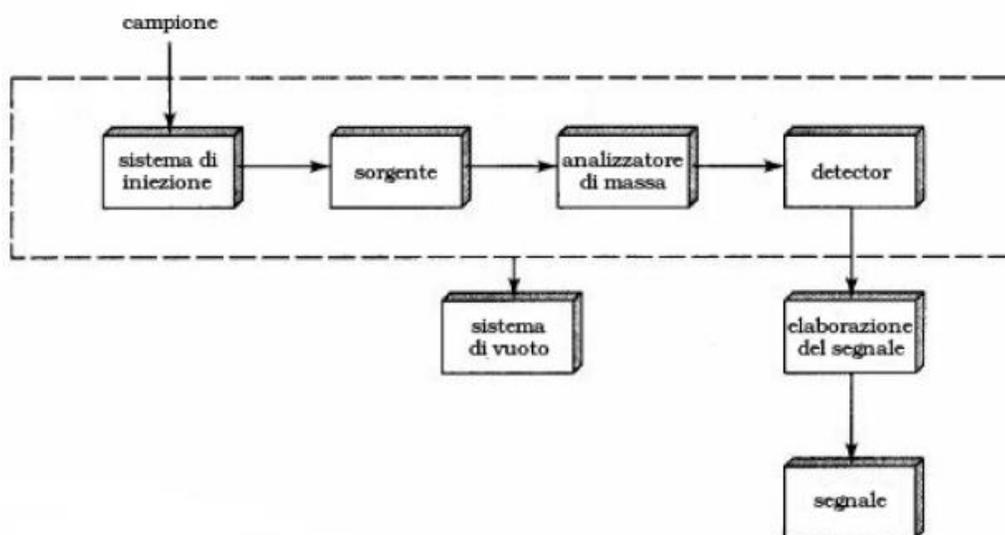


Figura 11 - Schema a blocchi delle componenti principali di uno spettrometro di massa

Poiché la spettrometria di massa consiste nella manipolazione della traiettoria di ioni in fase gas (plasma), il suo accoppiamento con l'HPLC (che separa gli analiti in un flusso di fase liquida) richiede particolari *design* di una sorgente che opera a pressione atmosferica (Atmospheric Pressure Ionization – API). Tale sorgente deve vaporizzare il solvente preservando gli analiti, ionizzare questi ultimi e infine trasmetterli efficientemente attraverso un'interfaccia che dalle condizioni di pressione atmosferica porta

progressivamente a condizioni di alto vuoto. Per fare ciò, si possono utilizzare diverse tipologie di sorgente quali: *ElectroSpray Ionization* (ESI), *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI), e *Atmospheric Pressure Photochemical Ionization* (APPI).

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la sorgente ESI, in quanto tutti i composti si presentano in forma già ionizzata o facilmente ionizzabile nella fase liquida. Questa sorgente “soft” è nello specifico una tecnica di elettronebulizzazione, in grado di estrarre gli ioni dalla soluzione in fase gassosa. La soluzione contenente gli analiti precedentemente separati in colonna viene iniettata nella sorgente mediante un capillare metallico a cui è applicato un potenziale, positivo o negativo, portando alla formazione del cono di Taylor. Coassialmente al capillare è presente un flusso di gas di elevata purezza (azoto), che ha la funzione di nebulizzare i composti in un sottile strato di *aerosol* all’uscita dal capillare, facilitandone l’evaporazione. Mentre le goccioline di liquido si riducono progressivamente di dimensione per effetto dell’evaporazione del solvente, le molecole di analita migrano in superficie producendo un’accumulo di densità di carica dello stesso segno fino a indurre una frammentazione delle goccioline per effetto della repulsione reciproca (esplosione di Coulomb). La frammentazione in unità di diametro inferiore con un’area superficiale totale maggiore consente di supportare la carica in eccesso fino al raggiungimento del limite di Rayleigh¹⁶. Il processo si ripete a cascata e man mano che il campo elettrico superficiale delle goccioline continua ad accumularsi, ha inizio l’espulsione individuale delle microgoccioline dell’analita. Nella configurazione ortogonale della sorgente, lo *spray* è deviato perpendicolarmente in direzione dell’orifizio d’ingresso e degli *skimmer*; in questo modo gli ioni possono essere attratti elettricamente e trasmessi all’interno dell’analizzatore, mentre le goccioline di solvente in eccesso passano allo scarico.

¹⁶ Il limite di Rayleigh è il diametro limite al di sotto del quale in cui ha inizio la fase di disgregazione.

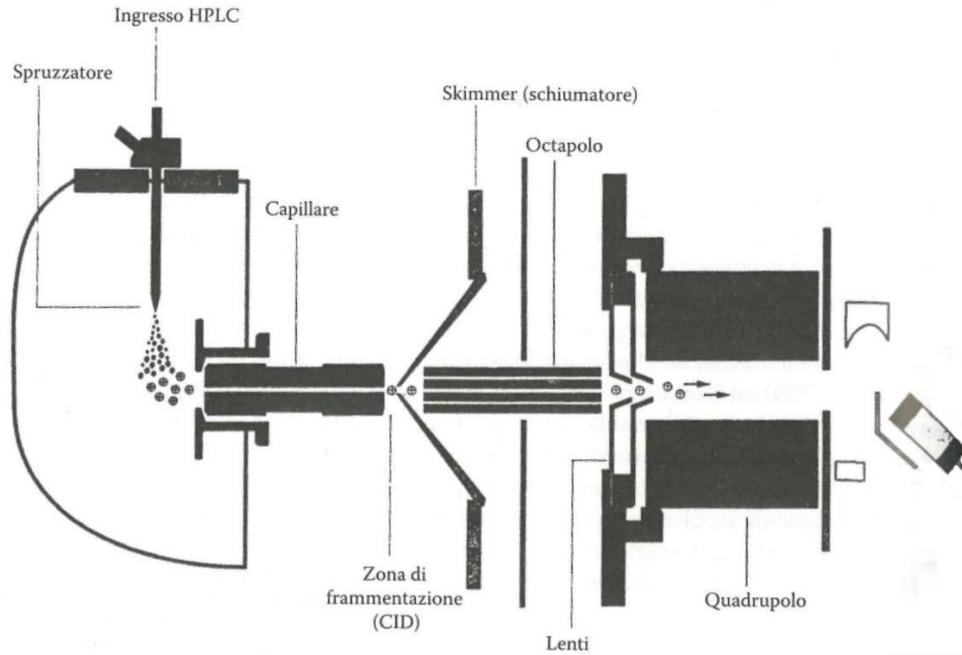


Figura 12- schema di funzionamento dell'interfaccia LC - spettrometro di massa (configurazione ortogonale)

Tra le numerose configurazioni specifiche del filtro di massa, in questo lavoro di tesi è stata impiegata quella del triplo quadrupolo (QqQ). Questo è costituito da tre filtri quadrupolari disposti in serie, come rappresentato nello schema a blocchi in Figura 13. Più precisamente, il QqQ è composto da due analizzatori quadrupolari (Q1 e Q3), una cella di collisione (Q2) che si interpone tra i due e a sua volta contiene un quadrupolo, a cui si aggiunge un ulteriore quadrupolo (Q0) posto tra l'interfaccia e il Q1 con funzione di focalizzazione iniziale del fascio di ioni. Mentre Q1 e Q3 operano come veri e propri filtri di massa, i quadrupoli Q0 e in Q2 operano come guide ioniche (a trasmissione totale).

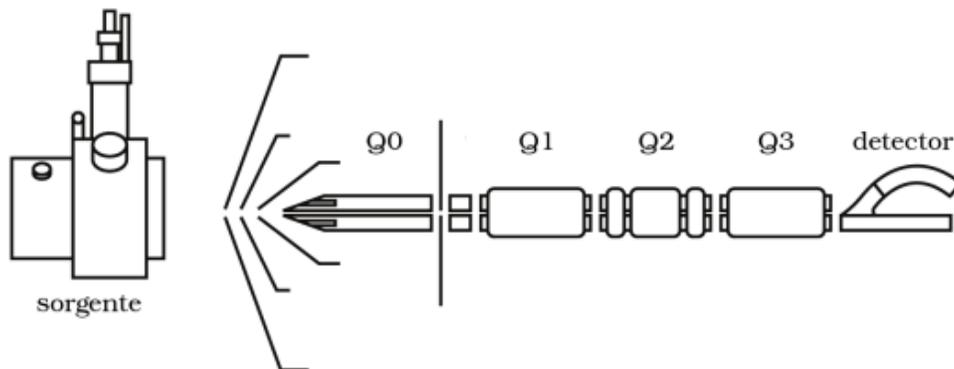


Figura 13 – Schema a blocchi di uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo

Le modalità di utilizzo di un triplo quadrupolo sono molteplici, le più utilizzate sono le *full scan* e *single ion monitoring* (SIM). La prima prevede che Q1 esegua una scansione di tutti i rapporti m/z; mentre nella seconda Q1 seleziona un singolo rapporto m/z. In entrambe le situazioni Q2 e Q3 non vengono utilizzati. In modalità *single reaction monitoring* (SRM), il Q1 è utilizzato per selezionare un singolo ione genitore (analita di interesse), successivamente trasmesso alla cella di collisione. Quest'ultima viene flussata con un gas inerte (azoto o argon) ad una pressione relativamente elevata (massimo $8 \cdot 10^{-3}$ Torr) ed è un elemento cruciale del QqQ che consente di realizzare la spettrometria di massa tandem. Attraversando un ambiente con un'alta concentrazione di molecole, gli ioni del fascio subiscono una dissociazione attiva (*Collisionally Activated Dissociation* – CAD), che ne comporta la frammentazione controllata. Vengono generati gli ioni prodotto che sono successivamente selezionati nel Q3 ed infine rivelati dal *detector*.

Il rivelatore dello spettrometro di massa tandem è costituito da un elettromoltiplicatore *Channel Electron Multiplier* (CEM), il design è quello di un dinodo continuo. Quando uno ione collide contro la sua superficie, produce l'emissione di più elettroni, che vengono attratti e accelerati all'interno del dinodo, urtando a loro volta contro la superficie e producendo l'emissione di ulteriori elettroni in un processo moltiplicativo a cascata. Questi, sono infine accelerati in direzione dell'uscita del canale dove il segnale elettrico analogico (corrente) viene convertito in un segnale digitale che permette il conteggio degli ioni in relazione alla loro massa (Crouch S.R., Holler J.F., Skoog D.A., *Principles of instrumental analysis* – VI ed. 2007, 1998. Thomson Brooks/Cole).

3.5. Metodologie analitiche

3.5.1. Metodo analitico per i bisfenoli

Per la determinazione dei bisfenoli è stato utilizzato il sistema costituito dall'accoppiamento di un HPLC Agilent 1100 (Agilent, Waldbronn, Germania) con un QqQ-MS/MS API 4000 (Applied Biosystem/MDS SCIEX, Toronto, Ontario, Canada). Per la ionizzazione degli analiti è stata utilizzata una sorgente ESI Turbo V in modalità di ionizzazione negativa. Per la separazione cromatografica è stata impiegata una colonna Hydro (50 mm x 4.6 mm, dimensione delle particelle di impaccamento 4 μm), impostando una eluizione a gradiente con una miscela binaria, in cui la fase eluente A è costituita da acqua ultrapura e la fase eluente B da metanolo (CH_3OH). Le condizioni cromatografiche sono le seguenti: da 0 a 3 minuti isocratica al 20% di CH_3OH , da 3 a 5 minuti gradiente al 100% di CH_3OH , da 5 a 10 minuti lavaggio isocratico al 100% di CH_3OH e da 10 a 13 minuti stadio di equilibrizzazione al 20% di CH_3OH . L'eluizione è stata eseguita ad un flusso costante di $500 \mu\text{L min}^{-1}$. Il volume di iniezione del campione è di 100 μL . In questo caso è stato usato NH_4OH al 7% come reattivo post-colonna, ad un flusso di $50 \mu\text{L min}^{-1}$, con l'obiettivo di migliorare la deprotonazione degli analiti in sorgente.

Nelle Tabella 3 e 4 vengono riportati i parametri relativi alla sorgente e i segnali di massa relativi alle transizioni monitorate.

Tabella 3 - Parametri operativi della sorgente H-ESI

Parameter	Setting
Ion Source Type	H-ESI
Spray Voltage	Static
Heating Gas (Arb)	50
Nebulizer Gas (Arb)	30
Curtain Gas (Arb)	25
Source Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	550

Tabella 4 - Parametri del filtro di massa MS/MS per ciascun composto

Compound	Polarity	Precursor mass	Product mass
BPA	(-)	227.0	211.9 132.8
BPAF	(-)	335.2	264.9 196.9
BPAP	(-)	289.0	274.1 210.7
BPC	(-)	255.1	147.2 240.2
BPF	(-)	199.0	92.7 105.2
BPFL	(-)	349.0	256.4 215.1
BPM	(-)	334.9	330.2 251.1
BPS	(-)	248.9	107.8 91.9
BPZ	(-)	266.9	173.0 223.0
TMBP	(-)	283.3	161.2 267.1
2OH-BP	(-)	185.0	156.1 117.0
3Br-Ph	(-)	328.9	79.0 81.0
4Br-BP	(-)	540.9	445.8 446.1
BPA-ISTD	(-)	239.0	224.1 138.8

3.5.2. Metodo analitico per i benzotiazoli

Per la determinazione dei benzotiazoli è stato applicato il metodo analitico sviluppato da Feltracco et al. (2023), utilizzando un sistema HPLC Ultimate 3000 accoppiato ad un QqQ-MS/MS TSQ Altis™ Plus (Thermo Scientific™, ICS-5000, Waltham, USA) equipaggiato con una sorgente ESI riscaldata (H-ESI) e operata sia in modalità positiva che negativa.

La separazione cromatografica è avvenuta tramite colonna Betasil™ Javelin guard C18 (100 x 2.1 ID mm, dimensione delle particelle di impaccamento 5 µm) con una colonna di guardia Betasil™ Javelin guard C18 10 x 2.1 mm, 5 µm (Thermo Scientific™). L'eluizione è avvenuta mediante un gradiente utilizzando acqua ultrapura con lo 0.005% di acido formico come eluente A e metanolo come eluente B. Le condizioni cromatografiche sono le seguenti: da 0 a 3 minuti gradiente al 5% di CH₃OH, da 3 a 5 minuti gradiente al 45% di CH₃OH, da 8 a 19 minuti gradiente al 100% di CH₃OH, da 19 a 24 minuti lavaggio isocratico al 100% e da 24 a 28 minuti stadio di equilibratura al 5% di CH₃OH.

Il volume di iniezione del campione è di 100 µL.

Per quanto concerne i parametri della sorgente sono riportati di seguito nella Tabella 5.

Tabella 5 - Parametri operativi della sorgente H-ESI

Parameter	Setting
Ion Source Type	H-ESI
Spray Voltage	Static
Sheath Gas (Arb)	40
Aux Gas (Arb)	10
Sweep Gas (Arb)	0
Ion Transfer Tube Temp. (°C)	200
Vaporizer Temp. (°C)	400

Si riportano in Tabella 6 il segnale in massa relativo alle transizioni monitorate e i rispettivi parametri ottimizzati per ciascun analita.

Tabella 6- Parametri del filtro di massa MS/MS per ciascun composto

Compound	Polarity	Precursor mass	Product mass
2-NH ₂ -BTH	(+)	151.0	109.1
			124.2
2-SCNMeS-BTH	(+)	238.9	180.1
			136.0
2-Me-S-BTH	(+)	182.1	167.1
			109.0
2-SO ₃ H-BTH	(-)	213.9	133.9
			150.0
2-Me-BTH	(+)	150.0	109.9
			65.1
BTH-D4	(+)	140.1	112.4
			68.8
BTH	(+)	136.0	109.0
			65.0
2-OH-BTH	(-)	149.9	42.1
			122.0
2-SH-BTH	(-)	165.9	134.0
			58.0

3.5.3. Metodo analitico per gli acidi aloacetici

La determinazione degli acidi aloacetici è stata eseguita applicando il metodo analitico sviluppato da Feltracco et al. (2024) utilizzando un cromatografo liquido (scambio anionico) ad alte prestazioni (HPAEC, Dionex™, Thermo Scientific™, ICS-5000, Waltham, USA) accoppiato a uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo TSQ Altis™ Plus (Thermo Scientific™, ICS-5000, Waltham, USA), e una sorgente H-ESI in modalità negativa.

La separazione cromatografica è stata eseguita attraverso una colonna a scambio anionico Dionex IonPac™ AS24 RFIC™ 2 x 250 mm (Thermo Scientific™) con una colonna di guardia Dionex IonPac™ AG24 RFIC™ 2 x 50 mm (Thermo Scientific™). L'eluizione è stata eseguita mediante un gradiente utilizzando l'idrossido di potassio (KOH) come fase mobile. Le condizioni cromatografiche sono le seguenti: da 0 a 32 minuti gradiente al 15% di KOH, da 32 a 50 minuti gradiente al 60% di KOH, da 50 a 58 minuti gradiente al 15%. Il volume di iniezione è di 100 µL.

I parametri della sorgente utilizzata e dello spettrometro di massa sono riportati nelle Tabelle 7 e 8.

Tabella 7 - Parametri operativi della sorgente H-ESI

Parameter	Setting
Ion Source Type	H-ESI
Spray Voltage	Static
Sheath Gas (Arb)	30
Aux Gas (Arb)	10
Sweep Gas (Arb)	0
Ion Transfer Tube Temp. (°C)	300
Vaporizer Temp. (°C)	300

Tabella 8 - Parametri del filtro di massa MS/MS per ciascun composto

Compound	Precursor mass	Product mass
MCAA	92.9	35.0
		48.8
MBAA	136.9	79.0
		107.1
MIAA	184.9	126.8
		140.8
DCAA	126.8	83.0
		35.0
DBAA	216.8	172.8
		80.9
BCAA	172.8	81.0
		128.6
DIAA	310.9	266.72
		126.8
CIAA	218.8	126.9
		174.9
TCAA	116.9	35.0
		99.0
TBAA	252.7	81.0
		78.7
CDBAA	206.8	79.0
		81.1
BDCAA	162.8	81.0
		79.0
DA	140.8	97.3
		105.0
BrO ₃ ⁻	126.9	94.8
		110.9
MCAA-ISTD	93.9	35.0
		50.0
MBAA-ISTD	137.9	79.0
		92.9
DCAA-ISTD	128.0	84.0
		35.0
TCAA-ISTD	117.9	35.0
		101.0

3.6. Risposta strumentale

3.6.1. Quantificazione

La quantificazione consiste nel convertire l'intensità di segnale (area del picco cromatografico) fornita dallo strumento come risposta grezza in concentrazione di analita presente nel campione. La metodologia utilizzata in questo lavoro di tesi ha previsto l'utilizzo di uno standard interno, ovvero l'aggiunta a ciascun campione (e ciascun bianco) di una quantità nota di un componente, analiticamente distinguibile dall'analita. È un composto stabile nel tempo, che presenta struttura e comportamento chimico-fisico simile a quelli dell'analita considerato e permette la compensazione dell'effetto matrice¹⁸, garantendo il controllo sulla stabilità della risposta strumentale. Nel nostro caso, sono state utilizzati degli analoghi marcati isotopicamente di alcuni degli analiti di interesse. Lo standard interno, monitorato al pari di tutti gli analiti in ciascuna analisi, permette di calcolare la concentrazione incognita di analita applicando l'equazione della diluizione isotopica:

$$A_n : C_n = A_{std} : C_{std} \quad (1)$$

In cui:

A_n = area del picco cromatografico dell'analita;

C_n = concentrazione dell'analita (incognita);

A_{std} = area del picco cromatografico dello standard interno

C_{std} = concentrazione (nota) dello standard interno.

L'equazione 1 è valida solo assumendo che la risposta strumentale a parità di concentrazione per lo standard interno e l'analita sia identica, ma questo generalmente non è del tutto valido. Per completare la quantificazione è quindi necessario combinare l'aggiunta dello standard interno con una retta di calibrazione esterna realizzata mediante l'analisi di soluzioni standard contenenti tutti gli analiti a concentrazioni note e crescenti, e gli standard marcati a concentrazione costante. Il rapporto tra la

¹⁸ Effetto di interferenza dovuto alla dipendenza dell'intensità del segnale dell'analita alla composizione chimica della matrice.

concentrazione dell'analita e dello standard interno in relazione al rapporto tra le aree dei rispettivi picchi definisce il fattore di risposta strumentale (FR) attraverso l'equazione (2):

$$FR = \frac{A_n}{A_{st}} \cdot \frac{C_{st}}{C_n} \quad (2)$$

Dove con:

A_n e A_{st} rappresentano l'area dell'analita e l'area dello standard interno; mentre C_n e C_{std} rappresentano le concentrazioni (note) dell'analita e dello standard interno.

Il FR può essere calcolato individualmente per ciascun punto di calibrazione, oppure stimato come coefficiente angolare della retta di regressione che interpola tutti i punti di calibrazione. Per praticità, una volta dimostrata la linearità del metodo su un ampio intervallo di concentrazioni in sede di validazione, spesso si utilizza un singolo standard a concentrazione intermedia per il calcolo del FR, eventualmente analizzato in più replicati durante una sessione di analisi come controllo di qualità.

Una volta calcolato il FR, è possibile ricavare la concentrazione di ciascun analita attraverso la seguente equazione (3):

$$C_n = \frac{A_n}{A_{st}} \cdot \frac{C_{st}}{FR} \quad (3)$$

Dove con:

C_n e A_n si identificano la concentrazione e l'area del picco dell'analita nei campioni reali.

3.6.2. Limiti di rivelabilità strumentali

Il limite di rivelabilità (LOD, *limit of detection*) è la minore concentrazione di analita che può essere determinata qualitativamente (presenza/assenza); in altre parole, è il limite inferiore di applicabilità del metodo. Viene calcolato (Eq. 4) attraverso la deviazione standard (σ) della risposta strumentale, fornita da analisi replicate di un set di bianchi (o dall'incertezza dell'intercetta della retta di calibrazione), e dalla pendenza della retta di calibrazione (S).

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} \quad (4)$$

Nel presente lavoro di tesi sono state prese in considerazione e discusse come significative le concentrazioni con riferimento alle soglie espresse dai LOD anziché dai più stringenti limiti di quantificazione (LOQ), in quanto l'interesse principale della ricerca si è focalizzato sui *trend* relativi all'interno del manto nevoso, più che sulla comparazione dei livelli assoluti.

Per quanto concerne la determinazione dei bisfenoli, nella Tabella 9 sono riportati i valori di LOD:

Tabella 9 - valori di LOD considerati per la determinazione dei bisfenoli

pg g ⁻¹	BPA	BPZ	BPAF	BPF	BPAP	BPFL	BPS	BPM	BPC
LOD	0.7	17	0.9	15	2	11	0.6	18	37

Nelle Tabelle 10 e 11 sono riportati i limiti considerati per la determinazione degli acidi aloacetici e benzotiazoli, con riferimento ai metodi di validazione degli studi di Feltracco et al. (2024) e Feltracco et al. (2023).

Tabella 10 - valori di LOD dello studio di Feltracco et al. (2023) per la determinazione dei benzotiazoli

pg g ⁻¹	1BE	2BE	3BE	4BE	5BE	6BE	7BE	8BE ²⁰
LOD	0.35	0.07	2	4.41	1.17	22.35	6.06	7.79

Tabella 11 - valori di LOD dello studio di Feltracco et al. (2024) per la determinazione degli acidi aloacetici

pg g ⁻¹	MCA	MBA	BRO	MIA	DA	DCA	BCA	DBA	CIA	TCA	BDCA
LOD	37.31	23.28	0.03	1.88	2.08	0.66	2.08	0.41	0.22	19.28	4.94

²⁰ 1BE = 2-NH₂-BTH; 2BE = 2-SCNMeS-BTH; 3BE = 2-Me-S-BTH; 4BE = 2-SO₃H-BTH; 5BE = 2-Me-BTH; 6BE = BTH; 7BE = 2-OH-BTH; 8BE = 2-SH-BTH.

3.7. Elaborazione dei dati

Per il processamento dei dati strumentali grezzi sono stati utilizzati rispettivamente i software Chromeleon 7.2.10 ES (Thermo Scientific Germania) e Analyst (Applied Biosystem/MDS SCIEX, Concord, Ontario, Canada). Le successive elaborazione e rappresentazione dei dati sono state svolte utilizzando i software Excel del pacchetto Office 365 (Microsoft Corp.) e OriginPro (OriginLab Corp.).

4. Risultati

Le concentrazioni determinate nei siti di campionamento oggetto di analisi sono riportate nelle tabelle in Appendice A, facendo riferimento sia ai singoli analiti che alle somme di ciascuna classe: \sum_{12} HAAs, \sum_8 BTHs e \sum_4 BPs. Nelle sezioni seguenti del lavoro di tesi si è scelto di presentare una sintesi dei risultati più significativi, in particolare visualizzando graficamente per semplicità solo i profili verticali delle sommatorie per classe. In tutte le Figure che mostrano profili verticali di concentrazione, questa è rappresentata in funzione dell'altezza dello strato di neve a partire dal suolo.

4.1. Acidi aloacetici

I profili di concentrazione di HAAs espresse come sommatoria di tutti i composti della classe in ciascun sito di studio sono rappresentati in Figura 14.

L'analisi degli acidi aloacetici ha riguardato 13 analiti, che sono stati determinati in tutti i campioni, ad eccezione dell'acido clorodibromoacetico (CDBAA) che è risultato assente o al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

Per quanto riguarda l'area di studio situata presso le Alpi orientali, i siti di campionamento appartenenti alla regione Veneto, relativi a Col Margherita (alto, medio, basso), Col dei Baldi e Alpago hanno mostrato tracce di MCAA, BrO_3^- , MBAA, MIAA, DA, DCAA, TCAA e BDCAA al di sopra del valore limite di rivelabilità. In particolare, l'acido monocloroacetico e il bromato risultano presenti in tutti i siti e per la maggior parte delle sezioni di altezza considerate.

Osservando i valori assoluti e relativi delle concentrazioni di HAAs nel sito di Col Margherita alto, la presenza degli analiti è confermata pressoché in tutti i campioni analizzati, seppur con una certa variabilità delle concentrazioni che mostra valori più elevati in prossimità degli strati più profondi e di

quelli più superficiali. Per quanto riguarda la presenza dei singoli analiti, coerentemente con quanto detto precedentemente, il bromato è risultato predominante; mentre, per quanto riguarda MCAA è rinvenibile con valori superiori al LOD, a una concentrazione pari a $3.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ in prossimità dello strato di profondità di 5 cm.

Per quanto riguarda il sito Col Margherita medio si osserva che il *trend* sopra descritto è riproducibile visto che si conferma in tutti i campioni analizzati. Il bromato, il dalapon e l'acido monocloroacetico sono gli analiti più abbondanti.

I siti di campionamento di Col Margherita basso e Col dei Baldi presentano un andamento pressoché simile. Dalle analisi è emersa la presenza di bromato come componente principale, con concentrazioni comprese tra un valore minimo pari a $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e un valore massimo di $7.1 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ per il primo sito, e un intervallo di concentrazione pari a $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ per il secondo.

Nell'area di Alpago (BL) gli analiti presenti sono MCAA, BRO e MIAA. In questo caso, risulta predominante l'acido monocloroacetico che raggiunge un valore massimo di concentrazione pari a $3.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$.

In generale, l'andamento degli Σ HAAs rileva due picchi di concentrazione in prossimità dello strato più superficiale e profondo, assumendo valori pari a $4.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ in corrispondenza di 45 cm e $3.7 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ per i 5 cm. Nello strato corrispondente ai 35 cm non è stata riscontrata la presenza di HAAs.

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle aree di campionamento selezionate presso la regione Friuli Venezia Giulia.

Il sito di campionamento di Sella Nevea alto, come si evince dalla Figura 14, ha mostrato la presenza di acidi aloacetici in tutti i campioni. Il *trend* è riproducibile, fatta eccezione di un aumento di concentrazione all'altezza di 55 cm, dove si rinvenivano valori più elevati per MCAA, DA e DCAA rispetto a tutti gli altri livelli considerati. Gli analiti predominanti, come l'acido monocloroacetico (MCAA) e il dalapon, presentano un andamento analogo a quanto visto precedentemente per il sito di Col Margherita alto. Inoltre, sono stati individuati, seppur con minor frequenza, MBAA per un valore di $6.3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ in prossimità di 55 cm, DBAA con una concentrazione media di $9.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ nell'intervallo di profondità 45-35 cm, nello stesso strato è stato rinvenuto CIAA per un valore medio pari a $1.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e BDCAA alle profondità di 175 e 15 cm con concentrazione media di $4.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$.

Negli strati superficiali di Sella Nevea basso i valori riscontrati risultano tutti al di sotto del limite di rivelabilità, per questo sono stati esclusi da un'ulteriore trattazione. Al contrario, in prossimità del *range* di altezza 62-3.5 cm si registra il picco di concentrazione. Gli analiti predominanti sono MCAA e BRO. Ciò che si rileva nel sito di Collinetta di Sopra è analogo a quanto visto precedentemente per il sito Sella Nevea basso. Anche in questo caso, la presenza degli HAAs è pressoché nulla negli strati intermedi, ad eccezione di due picchi di concentrazione, il primo si interpone nello strato corrispondente a 28-18 cm, con la presenza di bromato; mentre, il secondo è principalmente dovuto alla presenza di MCAA e MIAA con concentrazioni pari a $7.8 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ e $1.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ rispettivamente.

Per quanto riguarda l'area di studio situata presso le Alpi occidentali sono stati analizzati i siti di Cuneo alto e basso. Per quanto concerne le analisi riguardanti l'area di studio di Cuneo alto, in generale, Σ HAAs risulta sempre significativa seppur con evidenti differenze di concentrazione tra gli strati profondi e superficiali. Il bromato risulta presente in corrispondenza di tutte le altezze considerate. In secondo luogo, l'analita presente in concentrazioni maggiori è l'acido monocloroacetico (MCAA). Oltre a quest'ultimi, seppur caratterizzati da una minore frequenza, è stata rivelata la presenza di MIAA, DBAA e CIAA.

Il sito di campionamento Cuneo basso presenta, come in precedenza, valori più bassi nei punti più profondi.

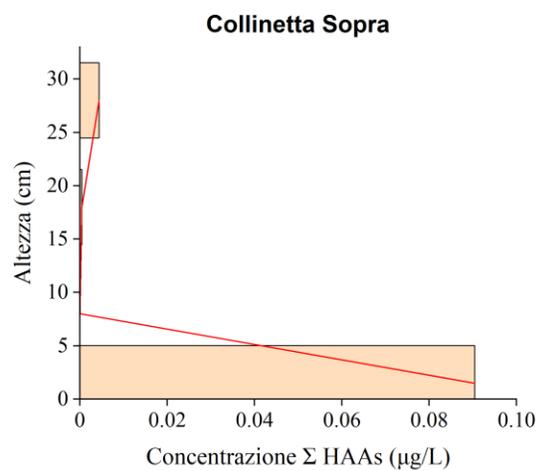
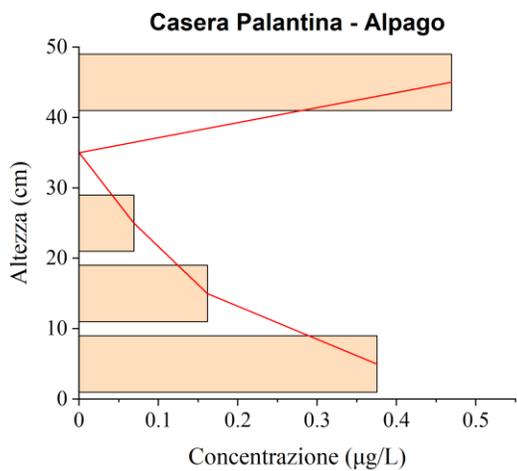
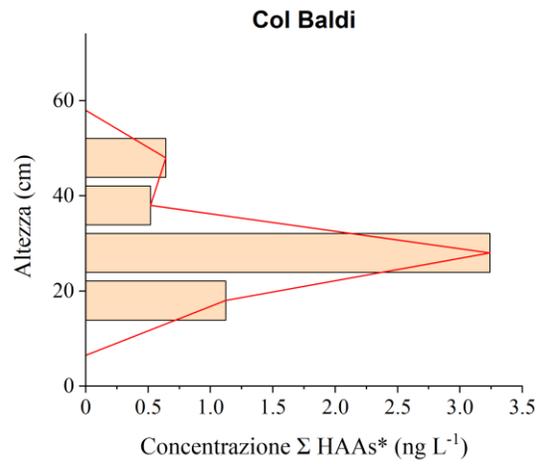
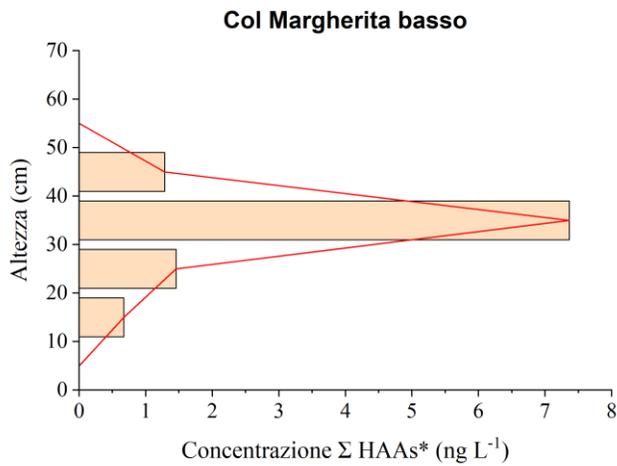
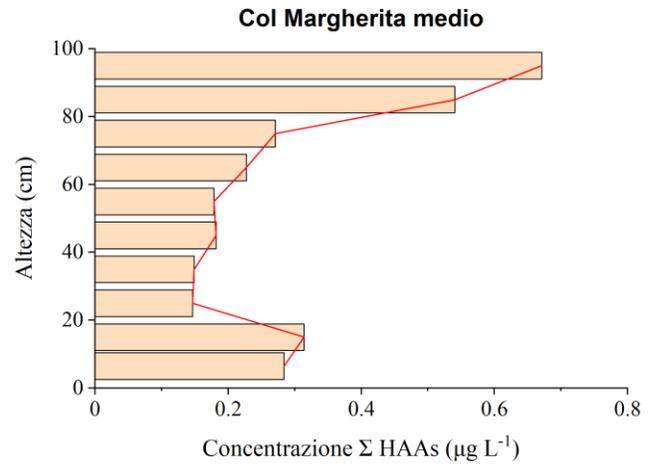
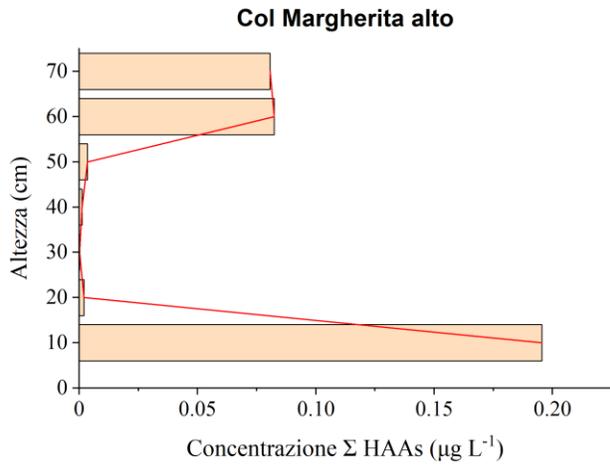


Figura 14 - Concentrazione totale di HAAs nei siti oggetto di studio

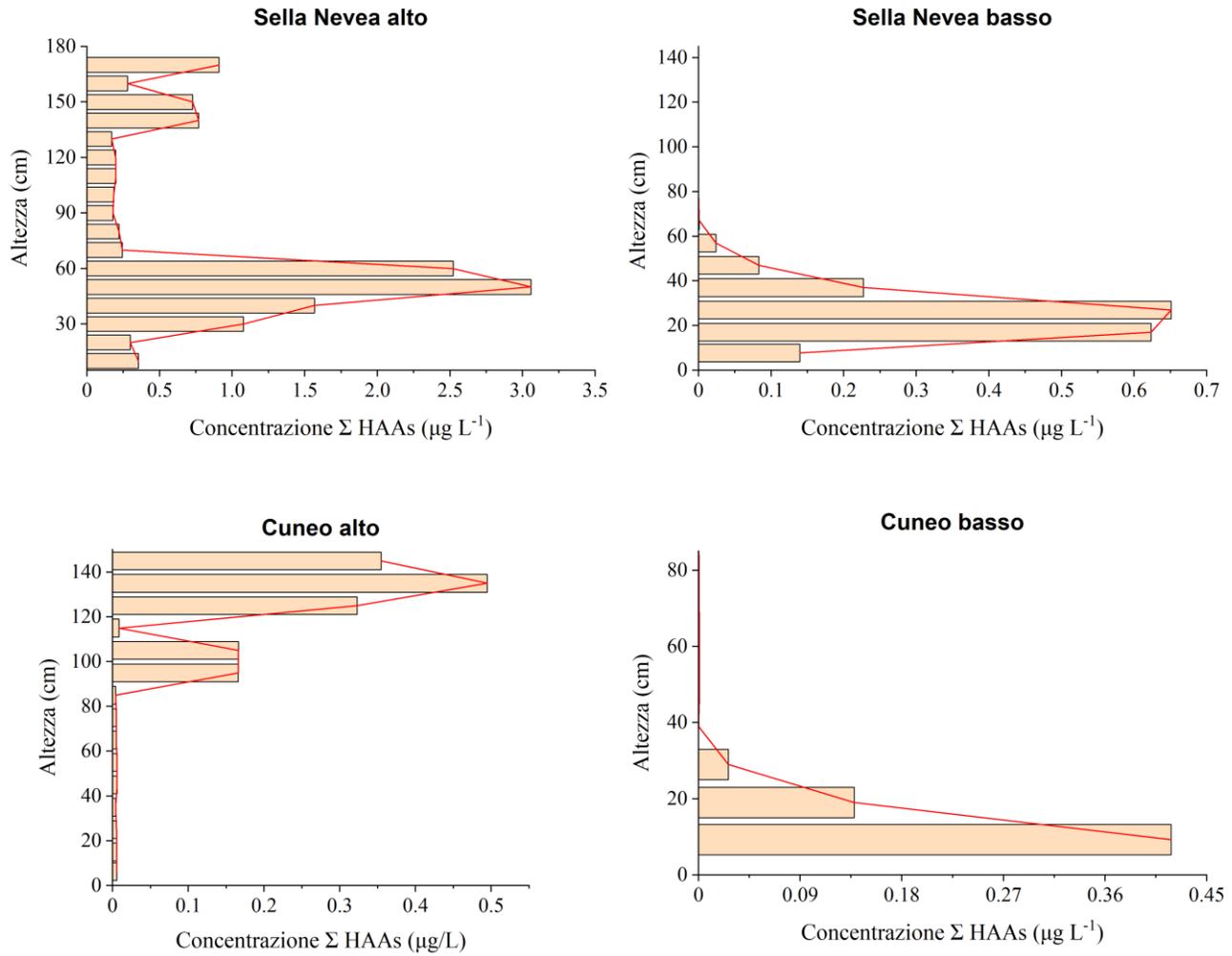


Figura 14 - Concentrazione totale di HAAs nei siti oggetto di studio - continuazione

4.2. Benzotiazoli

I profili di concentrazione di BTHs espresse come sommatoria di tutti i composti della classe in ciascun sito di studio sono rappresentati in Figura 15.

L'analisi di questa classe ha riguardato la determinazione del benzotiazolo e di 7 derivati.

Complessivamente, il sito di Col Margherita alto è caratterizzato dalla presenza di Σ BTHs in tutti i campioni analizzati, mostrando un *trend* di concentrazione riproducibile. L'analita predominante è il 2-Me-S-BTH rivelato con un *range* di concentrazione di $1.7 \cdot 10^{-1} - 2.7 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$.

La distribuzione dei benzotiazoli nel sito di Col Margherita medio risulta pressoché costante con concentrazioni totali che oscillano tra un valore minimo pari a $8 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e un valore massimo di $3.7 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$, ad eccezione di un picco di concentrazione compreso negli strati di altezza corrispondenti a 70-60 cm.

Osservando la presenza dei singoli analiti, in questo caso, il composto più abbondante è il 2-SH-BTH e mostra un andamento stratigrafico costante, con valori di concentrazione notevolmente superiori al limite di rivelabilità.

Gli analiti risultati significativi per Col Margherita basso sono: 2-SCNMeS-BTH ($1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-SO₃H-BTH ($3.5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-OH-BTH ($5.7 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), SH-BTH ($2.9 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-Me-BTH ($3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-SO₃H-BTH ($2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$) e, per concentrazioni molto basse, 2-NH₂-BTH ($5 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$).

Il sito di campionamento presso Col dei Baldi rileva un andamento analogo a quello riscontrato precedentemente per Col Margherita medio. Anche in questo caso l'analita più abbondante è il 2-SH-BTH che è stato identificato in tutti i livelli di altezza analizzati. L'andamento delle concentrazioni totali di BTHs conferma la loro presenza in ciascun livello. Si registra un aumento di concentrazione negli strati compresi nel *range* di altezza corrispondente a 38-18 cm.

Come mostrato per Col Margherita basso, anche il sito Alpago mostra un andamento molto simile, registrando concentrazioni maggiori in prossimità degli strati superficiali e, l'ulteriore presenza di benzotiazoli negli strati più profondi.

Per quanto riguarda i valori dei singoli analiti, è stata rilevata la presenza di 2-Me-S-BTH ($1.7 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-SO₃H-BTH ($4.8 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), BTH ($1.4 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-OH-BTH ($6.6 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), 2-SH-BTH ($2.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$) e 2-Me-BTH ($1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$).

Le concentrazioni individuate nel sito di campionamento di Sella Nevea alto mostrano la presenza dei benzotiazoli in tutti i campioni analizzati, ad esclusione dei livelli compresi nel *range* di altezza di 135-125 cm. Le concentrazioni più rilevanti sono state determinate negli strati corrispondenti a 140 cm, e in quelli intermedi compresi in prossimità dei 75 cm. Per quanto riguarda la presenza dei singoli analiti, come è già stato sottolineato precedentemente, il 2-SH-BTH risulta presente in tutti i siti di campionamento, con concentrazioni comprese tra un valore minimo pari a $7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e un valore massimo di $4.7 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$; anche il 2-Me-BTH e il 2-SO₃H-BTH fanno parte dei composti predominanti in questo sito.

Le analisi svolte per Sella Nevea basso confermano quanto detto precedentemente. Anche in questo caso, gli analiti maggiormente presenti sono il 2-SH-BTH, il 2-Me-BTH e 2-SO₃H-BTH. Inoltre, è stata segnalata, seppur con minor frequenza, la presenza di 2-Me-S-BTH e 2-OH-BTH con un *range* di concentrazione di $7.2 \cdot 10^{-1} - 3.545 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4.9 \cdot 10^{-2} - 5.05 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ rispettivamente.

Gli analiti presenti nel sito di campionamento di Collinetta Sopra sono il 2-SCNMeS-BTH, il 2-SO₃H-BTH e il 2-Me-BTH negli strati corrispondenti all'altezza di 28 cm; inoltre, 2-Me-BTH è stato segnalato anche nello strato corrispondente a 1.5 cm e 2-NH₂-BTH in prossimità di 18 cm.

Anche nell'area situata nella zona occidentale delle Alpi, in particolare nel sito di Cuneo alto, la presenza di benzotiazoli è stata confermata in tutti i campioni analizzati. Le concentrazioni maggiori si identificano negli strati corrispondenti a 140 e 120 cm. Per quanto riguarda le concentrazioni dei singoli analiti, anche in questo caso, il più abbondante è il 2-SH-BTH, seguito da 2-Me-BTH e 2-SO₃H-BTH. Inoltre, sono stati identificati in parte minore, il 2-NH₂-BTH nello strato corrispondente a 150 cm con un valore pari a $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e il 2-SCNMeS-BTH nel campione corrispondente a 150 cm e 2.5 cm con concentrazioni di $7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ rispettivamente.

Nel sito di Cuneo basso la presenza dei benzotiazoli segue un andamento altalenante. I campioni corrispondenti alle altezze di 64-54 cm sono caratterizzati dalla presenza di 2-Me-BTH; mentre, dai 150 ai 90 cm è stata identificata la presenza di 2-SCNMeS-BTH, 2-Me-S-BTH, BTH, 2-OH-BTH. Il 2-SH-BTH, anche in questo caso, risulta l'analita più abbondante.

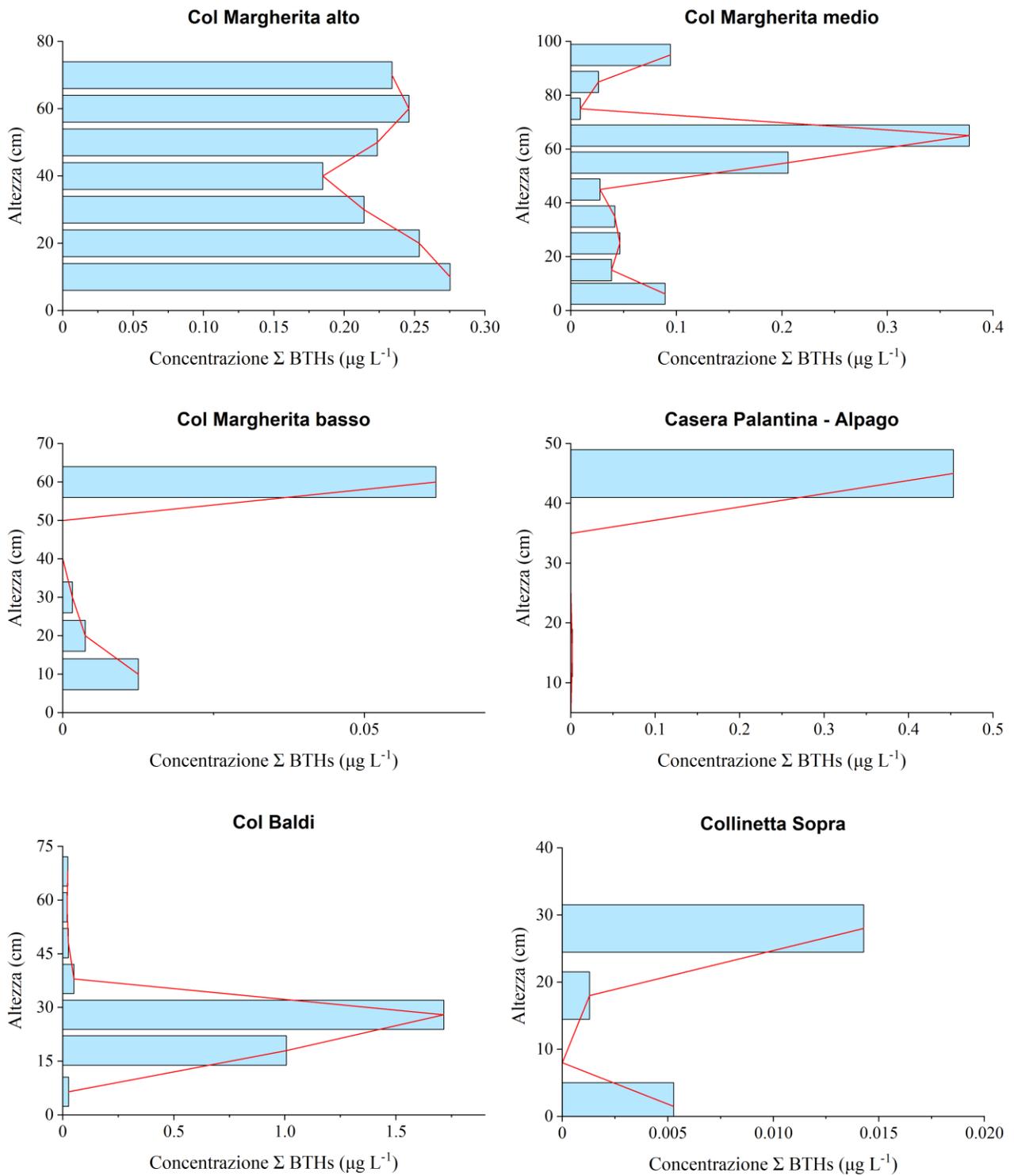


Figura 15 - Concentrazione totale di BTHs nei siti oggetto di studio

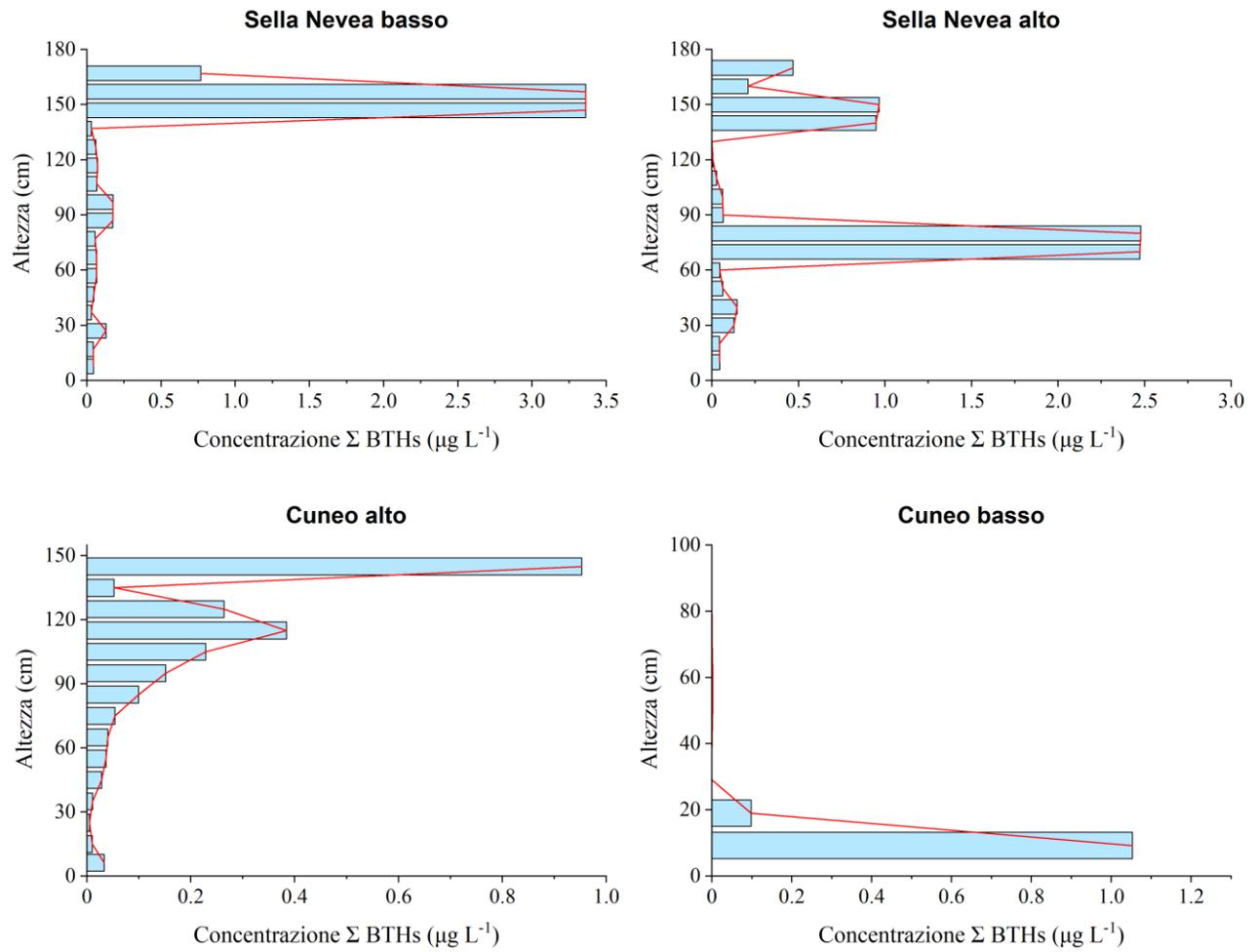


Figura 15 - Concentrazione totale di BTHs nei siti oggetto di studio - continuazione

4.3. Bisfenoli

I profili di concentrazione di BPs espresse come sommatoria di tutti i composti della classe in ciascun sito di studio sono rappresentati in Figura 16.

Di seguito vengono riportati i dati relativi alle concentrazioni di bisfenoli registrate nei siti di campionamento interessati nelle analisi. Sono stati individuati quattro composti di questa classe che superano i limiti di rivelabilità: BPA, BPS, BPAF e BPAP.

Per quanto concerne il sito di Col Margherita alto il *trend* di concentrazione dei bisfenoli si sviluppa principalmente sugli strati più profondi. L'analita più abbondante è il bisfenolo A. È stata registrata anche la presenza di BPS, con una concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e BPAF con un valore pari a $9 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ seppur in quantità minori rispetto al BPA.

Il sito Col Margherita medio è caratterizzato dalla presenza di BPA, BPS e BPAF; anche in questo caso l'analita presente in quantità maggiori è il BPA. La presenza dei bisfenoli in termini di somma totale degli analiti è ben visibile in tutte le altezze con un andamento relativamente costante.

Ciò che si riscontra nel sito Col Margherita basso è analogo a quanto visto in Col Margherita alto; anche in questo caso l'analita più abbondante è il BPA; inoltre, si riscontrano concentrazioni di BPS con valori superiori al limite di rivelabilità.

Per quanto riguarda Col dei Baldi il BPA è il componente che caratterizza gran parte del sito. In aggiunta, è stata rilevata la presenza di BPAF ($1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$) e BPAP ($3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$) nei livelli di altezza corrispondenti a 68 cm e 18 cm.

Il sito di Alpago (BL) ha rivelato la presenza di \sum BP esclusivamente negli strati compresi tra 50-30 cm. In particolare, il BPA è presente con valori di concentrazione pari a $2.3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ e $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$.

Il sito di Sella Nevea alto è caratterizzato dalla presenza di BPA e BPS. In questo caso, l'analita predominante è il BPS, con un *range* di concentrazione compreso tra un valore minimo di $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e un valore massimo pari a $1.4 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$. Per quanto riguarda il BPA, il *range* di concentrazione è di $7 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$. La maggior parte dei campioni presentano \sum BP con dei picchi di concentrazione

negli strati di altezza compresi tra 175 e 95 cm, ad eccezione di alcuni livelli intermedi in cui non è stata riscontrata alcuna concentrazione significativa.

Per quanto riguarda Sella Nevea basso, mostra che tutti gli strati di altezza campionati presentano livelli significativi di Σ BP. In questo caso, sono presenti BPA, BPS e BPAF. In particolare, il BPA si registra in tutto il sito con valori di concentrazione tra $9 \cdot 10^{-4}$ e $1.7 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$, mentre BPS è presente con un *range* di $9 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e BPAF che oscilla tra $1 \cdot 10^{-3}$ e $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$. La distribuzione dei bisfenoli all'interno del profilo è pressoché costante. Il valore di concentrazione massimo pari a $2.7 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ si riscontra a un livello di 42 cm, mentre quello minimo in prossimità di un'altezza di 22 cm con una concentrazione di $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$.

Le indagini svolte sul sito di Collinetta Sopra hanno riscontrato la presenza di BPA e BPS con valori superiori al limite di rivelabilità in due campioni analizzati. In particolare, il BPA, che è presente a concentrazione maggiore ($1.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$), è stato selezionato ad un'altezza di 8 cm; mentre, il BPS presente in minor quantità ($7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$) è stato identificato a 28 cm.

Per quanto riguarda Cuneo alto, non è stata individuata alcuna presenza di Σ BP negli strati intermedi. I campioni che hanno mostrato una presenza significativa di tali composti chimici, sono caratterizzati da BPS con un valore di concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e BPAF che, in questo caso si identifica come l'analita più abbondante nel sito ($9 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$).

Le concentrazioni relative al sito di campionamento di Cuneo basso, anche in questo caso, indicano il BPA come analita predominante ($2 \cdot 10^{-3}$ - $1.3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$). Inoltre, è stata riscontrata la presenza di BPS in prossimità di 64 cm e 4.5 cm con concentrazioni pari a $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$.

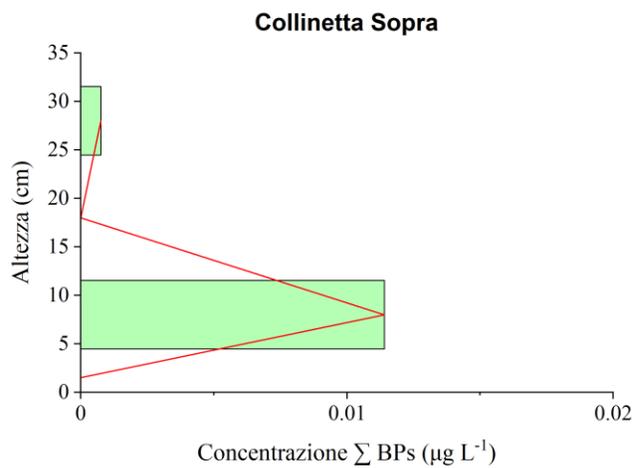
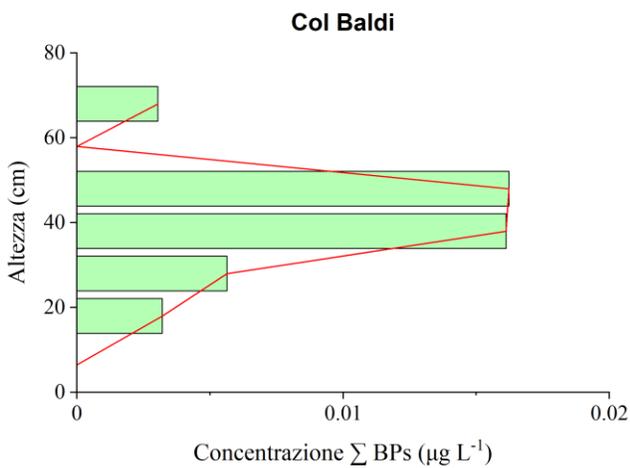
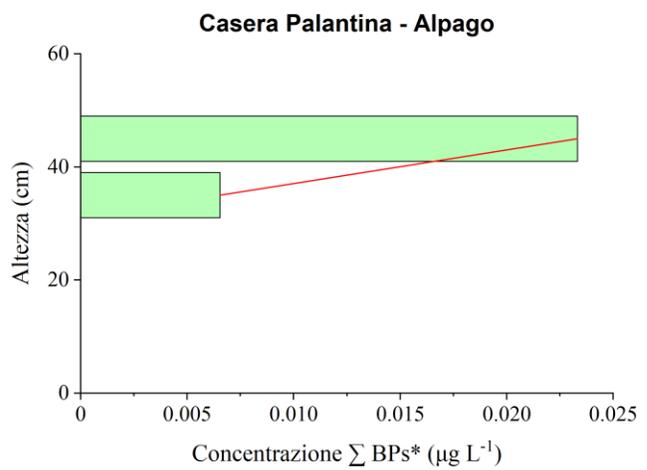
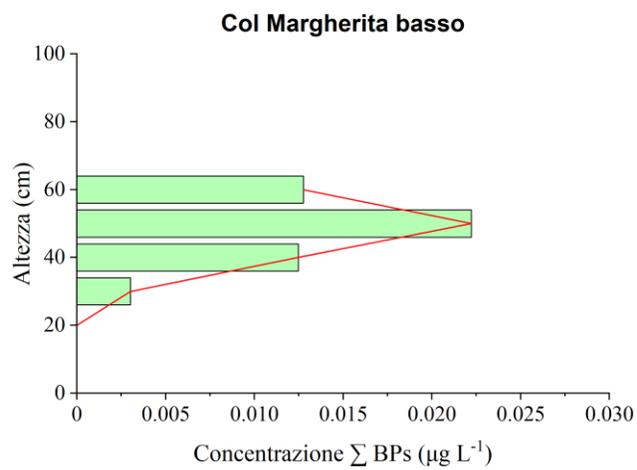
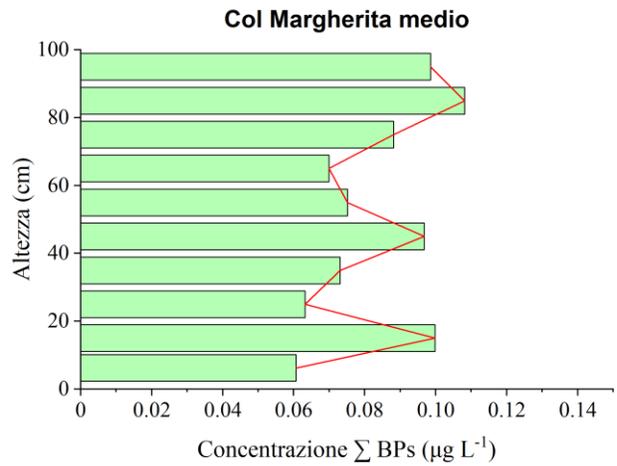
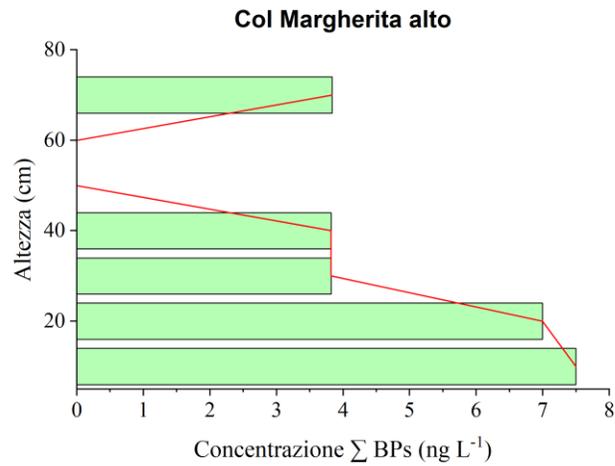


Figura 16 - Concentrazione totale di BPs nei siti oggetto di studio

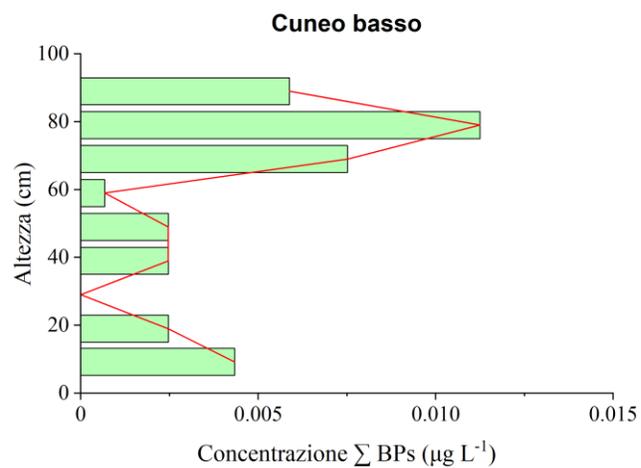
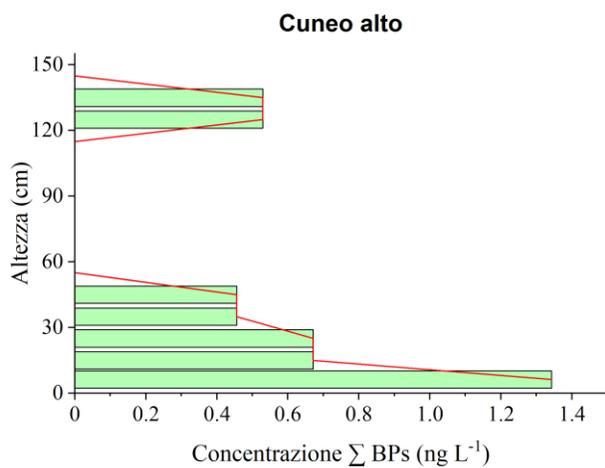
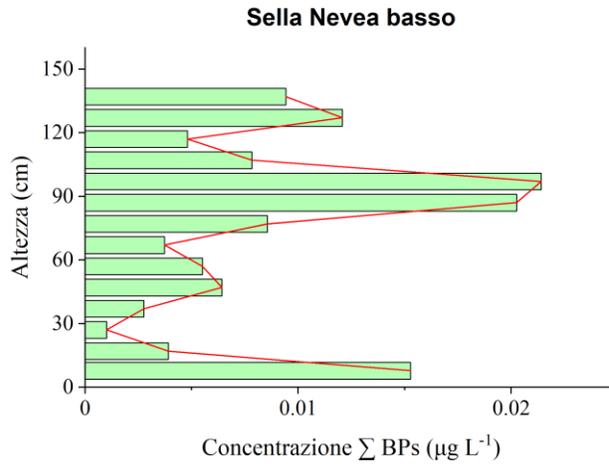
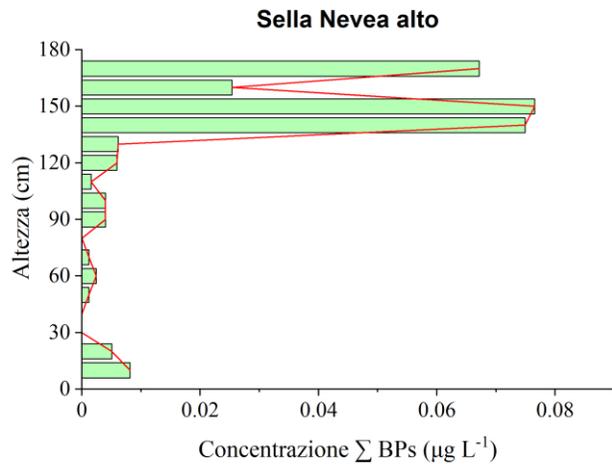


Figura 16 - Concentrazione totale di BPs nei siti oggetto di studio – continuazione

5. Discussione

Per poter interpretare al meglio i dati ottenuti riguardanti la presenza degli acidi aloacetici, benzotiazoli e bisfenoli, sono stati elaborati dei grafici, rappresentati in Figura 17, delle concentrazioni relative di Σ HAAs, Σ BTHs e Σ BPs, attribuite a ciascun valore di altezza dei siti di campionamento.

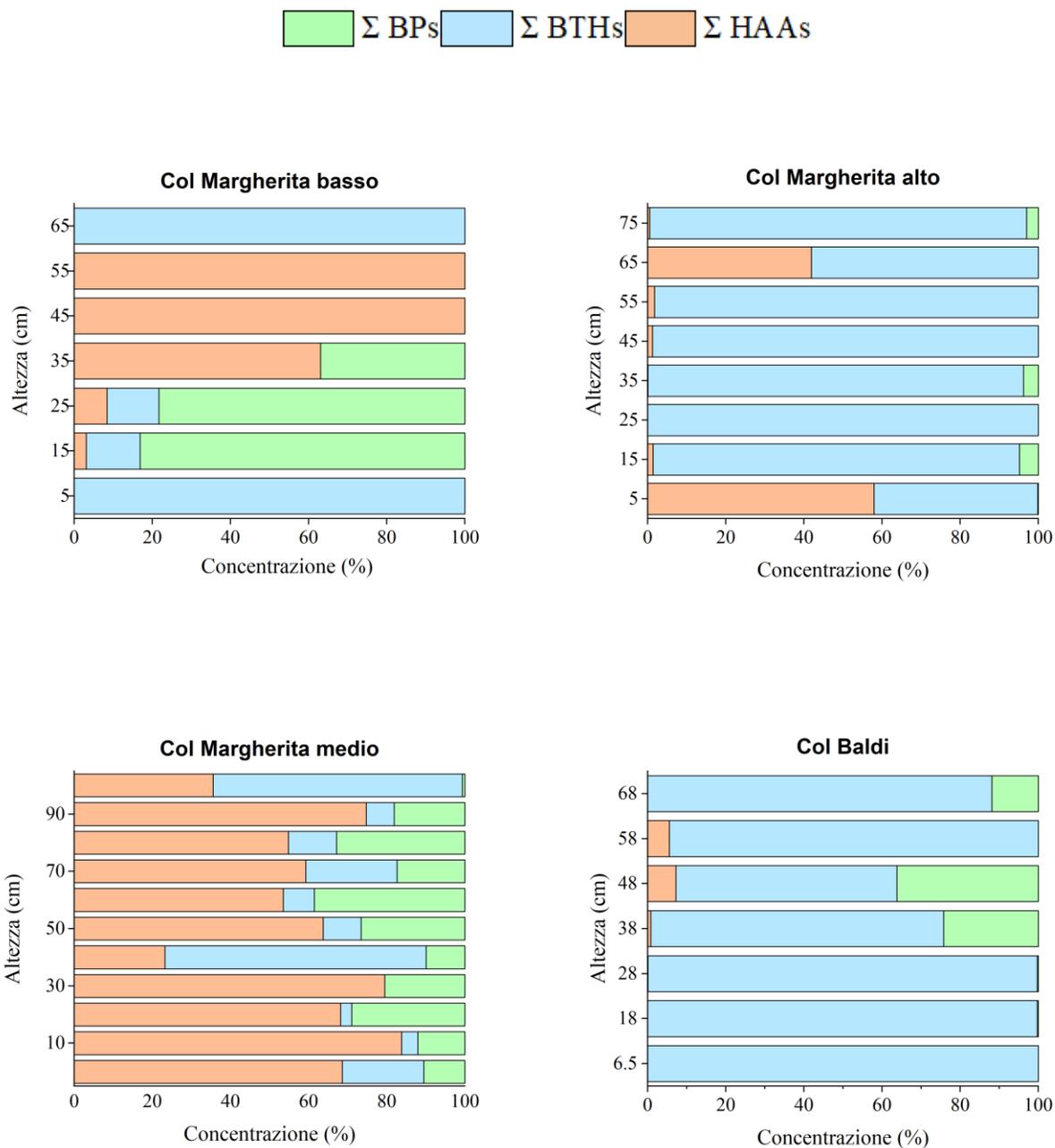


Figura 17 - Concentrazioni relative delle classi di contaminanti HAAs, BTHs e BPs nei siti oggetto di studio

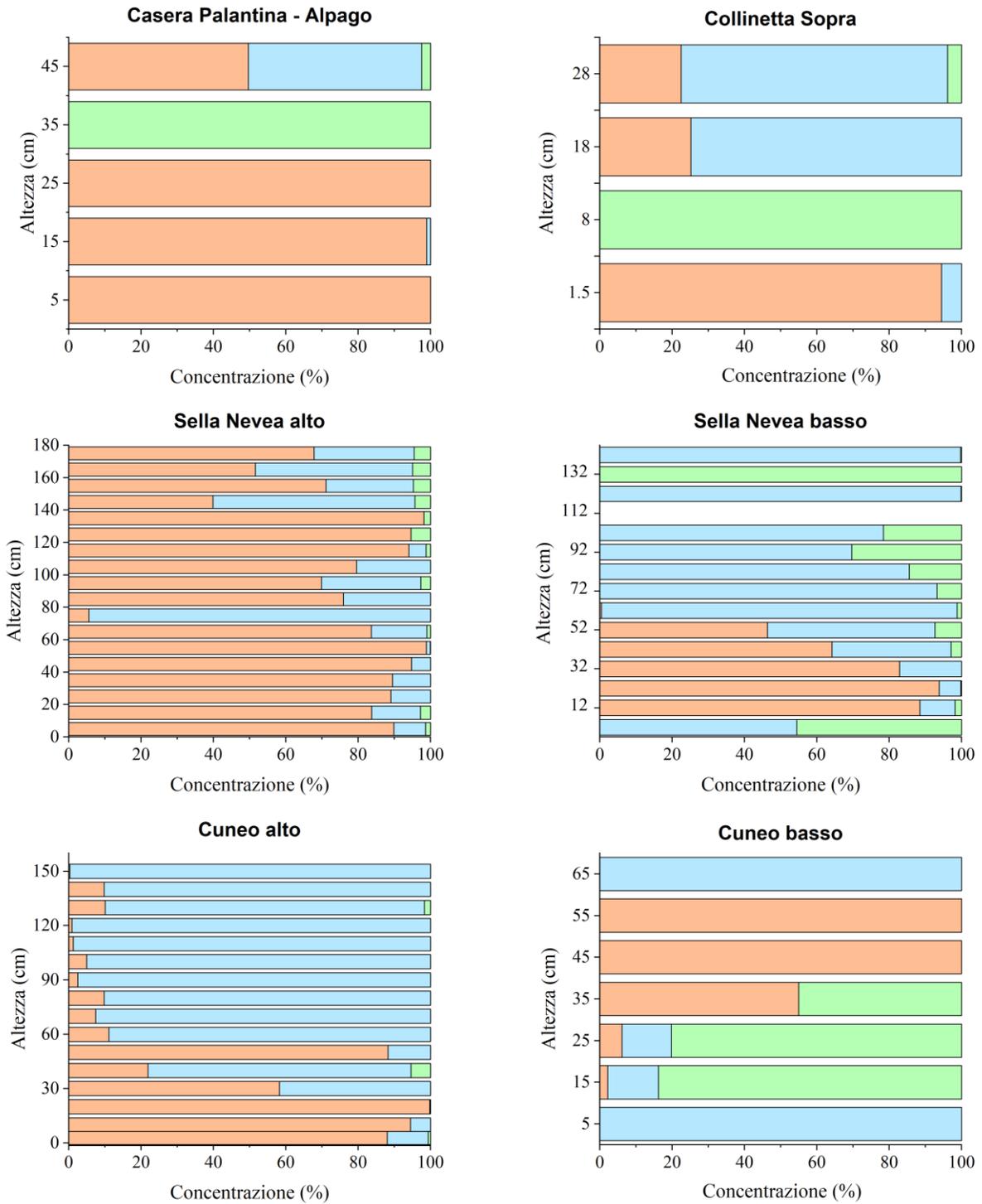


Figura 17 - Concentrazioni relative delle classi di contaminanti HAAs, BTHs e BPs nei siti oggetto di studio - continuazione

In generale, la presenza intesa come somma di tutti gli analiti è stata confermata in tutte le aree oggetto di studio. Le abbondanze relative di \sum HAAs e \sum BTHs sono più elevate rispetto a quelle di \sum BPs; tuttavia, il BPA risulta pressoché sempre presente.

Le regioni montane, in quanto caratterizzate da un clima freddo, sono inclini all'accumulo relativo di inquinanti organici attraverso un fenomeno detto frazionamento globale (Wania & Mackay, 1993). Tali aree sono caratterizzate da una serie di processi che possono influenzare il comportamento delle sostanze chimiche in ambiente: le ore diurne registrano temperature relativamente basse e quantità di precipitazioni maggiori rispetto alla pianura, spesso questo comporta una copertura nevosa di lunga durata. Inoltre, la velocità del vento e la radiazione solare sono più elevate, al contrario della pressione atmosferica che risulta inferiore (Gabrieli et al., 2010). I composti in cui è riscontrato il maggiore arricchimento in ambienti freddi sono caratterizzati da una pressione di vapore a 25°C tra 0.01 e 1.0 Pa. In questi casi, il suolo e la vegetazione si identificano come dei serbatoi per le sostanze chimiche e fungono da vettori di trasporto di tali inquinanti nelle catene trofiche (Böhme et al., 1999). È stato ipotizzato che, le temperature fredde che si registrano a elevate altitudini, favoriscano la deposizione e l'accumulo di sostanze organiche, in particolare dei composti più volatili che evaporano nelle regioni più calde e possono essere trasportate dalle masse d'aria fino al raggiungimento e alla deposizione nelle aree artiche e alpine più fredde (Wania & Mackay, 1993, 1996). Gli elevati tassi di deposizione della neve nelle aree montane a medie e alte altitudini possono comportare un notevole rilascio di inquinanti nel corso dello scioglimento della neve in quanto le temperature fredde rallentano l'evaporazione dei componenti più volatili rendendoli in tal modo persistenti. I composti meno volatili si ripartiscono nel ghiaccio, nell'acqua, nella vegetazione e nel suolo (Wania & Mackay, 1996). In particolare, le regioni al di sopra del limite degli alberi mostrano spesso una scarsa capacità di trattenere i contaminanti, proponendo uno scenario dinamico della distribuzione di queste sostanze chimiche, suggerendo la rivolatilizzazione e il deflusso come le vie che ne controllano principalmente il destino in seguito allo scioglimento della neve (Gabrieli et al., 2010). L'aumento delle concentrazioni in funzione dell'altitudine è maggiore per i componenti più leggeri rispetto a quelli più pesanti e meno volatili. Sulla base di quanto riportato precedentemente, Gabrieli et al. (2008) hanno dichiarato che, lo strato limite alpino in cui si concentrano la maggior parte degli inquinanti organici si distribuisce fino a 3000 m di quota nelle Alpi orientali; supponendo che questo rappresenti un generico valore indicativo del contenuto troposferico, possiamo affermare che le misurazioni del presente lavoro di tesi siano consistenti con tale livello.

Le concentrazioni medie riguardanti gli acidi aloacetici oscillano tra un valore minimo pari a $1 \cdot 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ (Col Margherita alto) e un valore massimo di $1.86 \mu\text{g L}^{-1}$ (Sella Nevea alto). I siti che risultano caratterizzati prevalentemente dalla presenza di aloacetati sono Col Margherita medio, Col Margherita basso, Alpago, Sella Nevea alto, Collinetta Sopra, Cuneo alto e basso. Per quanto concerne la presenza dei singoli analiti, i cui risultati sono stati riportati nel Capitolo 4. I composti più abbondanti sono l'acido monocloroacetico (MCAA), il bromato (BrO_3^-) e il dalapon (DA). In alcuni casi, seppur con minor frequenza e per concentrazioni inferiori, sono stati identificati, con valori al di sopra dei limiti di rivelabilità, gli acidi aloacetici iodati (MIAA e CIAA).

Per identificare le possibili spiegazioni della presenza di acidi aloacetici clorurati è necessario considerare che i principali meccanismi di produzione di MCAA seguono le vie di ossidazione che coinvolgono i radicali del cloro, il tricloroetilene, il 1,2-dicloroetilene e il cloruro di vinile; mentre il TCAA deriva principalmente dall'ossidazione dei clorocarburi C2 e da solventi clorurati come il tetracloroetilene e il 1,1,1-tricloroetano (Frank et al., 1994). Inoltre, studi precedenti hanno dimostrato che la presenza di MCAA, DCAA e TCAA in ambiente potrebbe essere dovuta all'influenza degli oceani o dei vari processi di foto-ossidazione atmosferica (Scott et al., 2005). Va notato che le attività di campionamento sono state condotte nei mesi di marzo-aprile, perciò è probabile che la radiazione solare globale abbia raggiunto valori più elevati provocando le concentrazioni massime di MCAA. Infatti, come riportato nello studio di Feltracco et al. (2024) questo fenomeno potrebbe comportare l'aumento del consumo di precursori organoalogenati, promuovendo la formazione di aloacetati clorurati. Per quanto riguarda gli HAA iodati, è stato confermato dallo studio di Hu et al. (2018) un livello di tossicità maggiore rispetto a quelli bromurati e clorurati. In generale, la loro presenza potrebbe essere correlata all'immissione di iodio organico dovuto al crescente numero di popolazioni algali durante le fasi primaverili ed estive (Yu et al., 2019). Il loro rilevamento sporadico potrebbe essere influenzato dal periodo in cui è avvenuto il campionamento.

Le concentrazioni di bromato sono risultate tra le più elevate e persistenti per il maggior numero dei siti di campionamento coinvolti nell'analisi. La sorgente di questo composto potrebbero essere le acque reflue non trattate, oppure la sostanza potrebbe essere un sottoprodotto del bromuro rilevato naturalmente in atmosfera per la presenza di ozono o radicali idrossilici, che presentano una serie di meccanismi atmosferici analoghi a quelli che avvengono per ClO_3^- e ClO_4^- (Feltracco et al., 2022; Jackson et al., 2018). La presenza di clorato in ambiente è dovuta alle pratiche di disinfezione lungo le catene di approvvigionamento (Kettlitz et al., 2016); mentre, il perclorato è presente nei fertilizzanti naturali e

potrebbe derivare dalle reazioni fotochimiche di prodotti fitosanitari a base di cloro (European Food Safety Authority (EFSA) et al., 2017). Inoltre, entrambi possono essere generati dall'ossidazione del cloruro di sodio e dell'acido cloridrico in atmosfera (Jackson et al., 2018). Lo studio condotto sulla variabilità spaziale del perclorato nella neve superficiale in Antartide da Jiang et al. (2020) ha suggerito che la fonte principale di ClO_4^- potesse essere stratosferica e associata all'aumento delle emissioni di composti organici del cloro registrati negli ultimi decenni. Sulla base di quanto detto precedentemente, è possibile ipotizzare che la presenza di bromato segua il medesimo principio.

Il dalapon è un erbicida organoclorurato utilizzato come regolatore della crescita delle piante è relativamente volatile, altamente solubile in acqua e moderatamente persistente nel suolo. Per quanto noto attualmente non sembrerebbe tossico per gli esseri umani, tuttavia necessita di ulteriori approfondimenti. Per quanto riguarda invece l'ecotossicità, mostra un elevato potenziale di bioaccumulo e una moderata tossicità per le api²¹.

Attualmente, non sono presenti in letteratura degli studi riguardanti la determinazione di acidi aloacetici nella neve. Tuttavia, è possibile effettuare un confronto con i risultati ottenuti dallo studio di Von Sydow et al. (1999) incentrato sulla misura di cloroacetati in campioni di neve raccolti in aree remote, tra cui l'Antartide, la tundra russa e il nord della Scandinavia. L'analisi aveva mostrato la presenza di acidi mono-, di- e tri- cloroacetati, con livelli di concentrazione che variavano da $1 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$. I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi risultano coerenti, sia per quanto riguarda le categorie di analiti predominanti, sia relativamente ai valori delle concentrazioni medie registrate.

Per quanto concerne i dati relativi alla presenza di benzotiazoli, le concentrazioni osservate come somma \sum BTHs oscillano tra $1 \cdot 10^{-3}$ e $2.18 \mu\text{g L}^{-1}$. I siti di campionamento che hanno mostrato frequentemente la presenza dei composti chimici sono Col Margherita alto e basso, Col dei Baldi, Sella Nevea alto e basso e Cuneo alto. Il valore di concentrazione maggiore è stato identificato nel sito di Sella Nevea alto, mentre quello minore presso Col Margherita basso. In particolare, gli analiti risultati predominanti sono il 2-SH-BTH, il 2-Me-S-BTH e il 2-SO₃H-BTH; al contrario, 2-NH₂-BTH è risultato assente nella maggior parte dei casi.

I benzotiazoli sono sostanze chimiche che vengono impiegate principalmente come agenti complessanti e anticorrosivi per i metalli e agiscono come acceleratori di vulcanizzazione per la gomma; inoltre, a causa delle loro proprietà di inibizione della corrosione vengono utilizzati come antigelo e aggiunti ai

²¹ PDB: *pesticide properties DataBase* - <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1613.htm>

liquidi di raffreddamento (Asheim et al., 2019); questo spiegherebbe la maggiore presenza di BTH nelle aree di campionamento situate nei pressi degli impianti sciistici, rispetto alle aree meno antropizzate.

A causa del loro ampio utilizzo e della loro elevata solubilità in acqua, gli studi fino ad ora svolti sull'identificazione del loro destino ambientale sono incentrati sulle acque reflue. In particolare, gli analoghi frequentemente identificati in queste matrici sono 2-SO₃H-BTH, BTH, 2-Me-S-BTH, 2-OH-BTH e 2-SH-BTH (Liao et al., 2018), coerentemente con quanto riscontrato nei risultati ottenuti in questo lavoro di tesi; inoltre, lo studio di Hu et al. (2021) ha mostrato che la presenza di BTH, 2-SH-BTH e 2-Me-S-BTH sono strettamente correlati, suggerendo che essi provengano dalle stesse fonti di inquinamento.

Il 2-SH-BTH è il componente maggiormente impiegato nella produzione della gomma fungendo da precursore per vari composti chimici; inoltre, la frequenza di rilevamento di 2-SO₃H-BTH potrebbe essere un'indicazione della degradazione di 2-SH-BTH facilitata dalle reazioni fotochimiche atmosferiche (Feltracco et al., 2024).

La scarsa presenza di 2-SCNMeS-BTH nei campioni analizzati potrebbe essere attribuibile al processo di fotolisi dovuto alla luce solare, che risulta un'efficiente via di degradazione in composti meno tossici (Feltracco et al., 2023). Anche il BTH e il 2-OH-BTH assorbono la luce, seppur molto debolmente e con una cinetica molto lenta (Reddy & Quinn, 1997).

Una possibile spiegazione della distribuzione dei benzotiazoli potrebbe essere data dalla loro capacità di adsorbimento sulle particelle, tra cui sabbia e frammenti di asfalto; suggerendo che, a una superficie maggiore corrisponda un maggiore adsorbimento e accumulo/disponibilità di tali composti (Feltracco et al., 2023). Inoltre, questo processo potrebbe essere favorito dalle basse temperature registrate nelle aree montane alpine (Wania & Mackay, 1996). A tal proposito, nonostante la maggior parte dei BTHs siano risultati altamente solubili in acqua, alcuni sono volatili e soggetti a trasporto atmosferico a lungo raggio (Liao et al., 2018). Un esempio è fornito dal 2-OH-BTH, principalmente coinvolto nella produzione di vernici, pellami, plastica e prodotti per la pulizia e la cura personale. Per questo composto è stato ipotizzato il coinvolgimento in meccanismi di ossidazione atmosferica (Jahanzab et al., 2024). Tuttavia, l'entità del trasporto a lungo raggio di questi inquinanti rimane tutt'ora poco trattata e necessita di ulteriori approfondimenti volti alla comprensione della distribuzione su scala regionale e globale.

Attualmente le ricerche centrate sulla determinazione di queste sostanze chimiche nella neve non hanno riscontrato alcun risultato (Ferrey et al., 2018). Per questo motivo non è stato possibile effettuare dei

confronti con dati di letteratura riferiti a situazioni analoghe a quelle trattate nel lavoro di tesi. Tuttavia, dagli studi di letteratura è stata segnalata la presenza di BTHs in campioni di acqua fluviale prelevati in Germania con concentrazioni di $5.8 \cdot 10^{-2}$ - $8.5 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fries et al., 2011); nel delta del fiume Pearl, in Cina, con concentrazioni nell'intervallo $4.8 \cdot 10^{-4}$ - 3.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ni et al., 2008); nel deflusso fluviale per valori compresi tra $3.8 \cdot 10^{-1}$ - 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e nel deflusso urbano nel *range* $7.2 \cdot 10^{-1}$ - 6.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Reddy & Quinn, 1997). In generale, per quanto concerne i valori di concentrazione degli studi precedentemente citati e relativi alle acque reflue, ai sedimenti e ai fanghi; questi si riferiscono a limiti di rivelabilità di ordini di grandezza superiori a quelli di questo lavoro di tesi, e per questo motivo poco confrontabili.

Dai risultati ottenuti dalla ricerca dei bisfenoli nella matrice nevosa è emerso che solamente BPA, BPS, BPAF e BPAP sono risultati superiori ai limiti di rivelabilità. In particolare, il BPA risulta il componente più abbondante. Le concentrazioni ottenute considerando la somma di tutti i bisfenoli sono riassumibili in una *range* di $7 \cdot 10^{-4}$ - $1.4 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{g L}^{-1}$. La presenza di BPA nei siti di campionamento era maggiore in prossimità delle aree situate nelle vicinanze delle piste da sci. In particolare, Col Margherita medio, Col Margherita basso e Col dei Baldi sono caratterizzati da una frequenza di rilevamento dei bisfenoli maggiore rispetto agli altri siti oggetto di studio.

La presenza del BPA nei diversi comparti ambientali è stata ampiamente documentata e confermata in quanto, nonostante la sua rapidità a degradare, risulta persistente in ambiente a causa delle continue immissioni (Oehlmann et al., 2008).

Fino ad oggi, la presenza dei bisfenoli nella neve è stata documentata in Germania (Prieto et al., 2010) e Minnesota (Ferrety et al., 2018) ed è stata recentemente studiata nella neve artica (D'Amico et al., 2024). Il BPA può entrare a far parte dei diversi comparti ambientali a seconda delle proprietà chimico-fisiche e delle sue tecniche di utilizzo e smaltimento. Le principali fonti di immissione di bisfenoli nelle acque dolci e marine possono essere attribuibili agli impianti di trattamento delle acque reflue (Emnet et al., 2015; Meng et al., 2016; Rodil et al., 2010) e alle attività ricreative che si svolgono nel compartimento acquatico (O'Malley et al., 2021); mentre, per quanto riguarda il comparto atmosferico, il BPA è presente a causa dei processi di combustione della plastica, smaltimento e combustione di rifiuti elettronici (Fu & Kawamura, 2010), oppure a causa della rivolatilizzazione da matrici ambientali (D'Amico et al., 2024).

La presenza dei bisfenoli negli strati superficiali del manto nevoso riscontrata in questo lavoro potrebbe essere dovuto a recenti nevicate, le cui masse d'aria potrebbero aver trasportato tale composto da fonti distanti (Fu & Kawamura, 2010). Ad agevolare la sua presenza nei siti di campionamento potrebbe essere

la bassa volatilità del BPA, che lo rende il composto più stabile all'interno del manto nevoso tra quelli considerati. Tuttavia, rispetto agli acidi aloacetici e ai benzotiazoli, le concentrazioni registrate per i bisfenoli risultano mediamente inferiori. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che il BPA può essere rimosso attraverso processi fotodegradativi (Frassati et al., 2024; Staples et al., 1998).

Il confronto con i risultati presenti in letteratura ha confermato l'andamento dei dati precedenti: le concentrazioni di BPA riportate nello studio di D'Amico et al. (2024) variano da $2 \cdot 10^{-3}$ a $2.4 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ nelle zone artiche, mentre i risultati mostrati da Ferrey et al. (2018) sono compresi tra $2.4 \cdot 10^{-1}$ e $3.8 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$; in quest'ultimo caso c'è una leggera disparità rispetto ai valori riportati nel lavoro di tesi ($7 \cdot 10^{-4}$ – $1.4 \cdot 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$), forse dovuta alla posizione geografica dei siti di campionamento in Minnesota in quanto situati nelle vicinanze dell'impianto di depurazione di St. Paul.

6. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha permesso di identificare e quantificare tre classi di inquinanti emergenti, gli acidi aloacetici, i benzotiazoli e i bisfenoli in campioni di neve alpina come mai fatto prima in letteratura. Lo studio è stato condotto in una varietà di siti distribuiti tra le Alpi orientali e occidentali, precisamente nell'arco alpino italiano. Il periodo di campionamento si è concentrato nei mesi di marzo e aprile 2023.

Le tre classi di analiti sono state determinate utilizzando altrettante metodiche analitiche dedicate, tutte basate su tecniche di HPLC-ESI-MS/MS. Nonostante le concentrazioni mediamente molto basse di tutti gli inquinanti, i limiti di rivelabilità strumentali delle metodiche hanno consentito di rivelare livelli quantificabili di numerosi composti in un significativo numero di siti e strati del manto nevoso.

In generale, i risultati ottenuti mostrano una maggiore contaminazione nelle aree situate in prossimità degli impianti sciistici. Nel caso di Sella Nevea alto, le elevate concentrazioni potrebbero essere riconducibili alla deposizione umida in seguito a recenti nevicate; suggerendo che, i composti *target* potrebbero rimanere in atmosfera per un periodo di tempo tale da poter essere trasportati anche per lunghe distanze e che possano essere rimossi attraverso le nevicate rimanendo nel manto nevoso per l'intera stagione invernale (D'Amico et al., 2024). Per quanto concerne i singoli analiti, quelli predominanti sono anche i maggiormente impiegati nei prodotti ad uso quotidiano e nei processi industriali. Per quanto riguarda i rilevamenti degli HAA, possono essere riconducibili sia a fonti naturali che antropiche, mentre i benzotiazoli e i bisfenoli si riscontrano esclusivamente da fonti antropiche.

La ricerca di inquinanti organici emergenti in aree di alta quota è motivata dal potenziale rischio che potrebbero comportare per gli esseri umani e, per i possibili effetti che potrebbero manifestare sugli ecosistemi e sulle risorse che ne derivano. È evidente che l'uso estensivo di questi inquinanti ha comportato il loro rilascio nelle diverse matrici ambientali. In particolare, l'interesse nello studio di tali composti risiede nel loro ampio utilizzo su scala globale e nella loro diffusa presenza nella vita quotidiana, con l'acqua potabile come principale fonte di esposizione potenziale. L'Unione Europea ha recentemente sviluppato la Direttiva 2020/2184²² volta all'imposizione di nuovi limiti di legge al fine di tutelare la qualità dell'acqua e a limitare l'esposizione ai sottoprodotti di disinfezione (DBP), agli interferenti endocrini (bisfenolo A) e ai prodotti farmaceutici nelle acque destinate al consumo umano. È

²² <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2020/02/05/safe-and-clean-drinking-water-council-approves-provisional-deal-which-updates-quality-standards/>

stata associata una relazione tra l'esposizione agli acidi aloacetici e ai bisfenoli e i problemi di salute negli esseri umani. Il limite imposto relativo alla presenza di BPA nelle acque è pari a $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$, mentre quello previsto per gli HAA5²³ è pari a $60 \mu\text{g L}^{-1}$. Per quanto riguarda i benzotiazoli, non fanno parte della normativa, ma sono stati inseriti dalla Commissione UE nell'elenco delle sostanze che necessitano di monitoraggio lungo la catena di approvvigionamento idrico.

Tuttavia, la loro presenza nelle matrici acquose non rappresenta l'unica via di contatto per gli esseri viventi, in quanto sono utilizzati in un'ampia varietà di prodotti industriali e di consumo e, per questo, ne è stata segnalata la presenza in ambiente. Le vie di esposizione suggerite sono molteplici e comprendono l'ingestione di cibo contaminato, a causa del materiale utilizzato per la produzione degli imballaggi oppure per la lisciviazione delle stoviglie (Bellavia et al., 2000; Cao et al., 2009; Fedrizzi et al., 2007, 2010; Prat et al., 2011; Vandenberg et al., 2007), l'ingestione involontaria di polvere (Kloepfer et al., 2005; Liu & Martin, 2017; Rudel et al., 2003; Von Goetz et al., 2017), il contatto cutaneo con indumenti trattati (Feltracco et al., 2023; Liu et al., 2017; Vendemiatti et al., 2021) e molte altre. La principale sfida analitica risiede nelle basse concentrazioni alle quali tali sostanze chimiche si trovano in ambiente, che le rendono difficili da rivelare analiticamente, ma non per questo meno importanti sul piano tossicologico.

Le aree alpine rappresentano un ottimo punto di osservazione per le emissioni di origine antropica, in quanto sono situate in una delle zone più industrializzate al mondo (Gabrielli et al., 2008). La neve che si deposita sulle Alpi ha la funzione di archivio naturale volto allo studio delle tendenze storiche degli inquinanti. Dal punto di vista ambientale, l'identificazione di inquinanti organici emergenti in campioni di neve alpina necessita di ulteriori approfondimenti, con l'obiettivo di indagare la loro funzione come traccianti delle attività antropiche, la distribuzione spazio-temporale e i processi naturali che potrebbero influenzarne la presenza. In altre parole, anche nell'ipotesi che le concentrazioni delle sostanze chimiche rivelate nel manto nevoso fossero inferiori ai livelli potenzialmente dannosi per l'ambiente, potrebbero manifestare un impatto significativo attraverso il contatto diretto causato dai processi che si verificano in seguito alla deposizione degli stessi (D'Amico et al., 2024).

I dati prodotti, seppur preliminari, mostrano la presenza di tali inquinanti nella matrice considerata, indicando che il loro monitoraggio ambientale sia possibile, oltre che raccomandabile per verificarne i potenziali effetti sull'ecosistema.

²³ <https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:decreto.legislativo:2023;018>

Appendice A

Tabella A.1 - Concentrazioni rilevate nel sito CM ALTO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	MCAA	BRO	Σ HAA	1 BE	3 BE	5 BE	Σ BTH	BPA	Σ BP
75	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$		$2.46 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.45 \cdot 10^{-1}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$
65	<LOD	$1.60 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.21 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD
55	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-1}$		$2.70 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD
45	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$		$1.77 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$1.77 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD
35	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$		$1.92 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$1.92 \cdot 10^{-1}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$
25	<LOD	<LOD			$2.34 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.35 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD
15	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$2.71 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.70 \cdot 10^{-1}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$
5	$3.80 \cdot 10^{-1}$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	$3.86 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.79 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$

Tabella A.2 - Concentrazioni rilevate per HAA nel sito CM MEDIO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	MCAA	BRO	DA	DCAA	TCAA	Σ HAA
100	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$3.70 \cdot 10^{-2}$	$2.79 \cdot 10^{-1}$			$4.79 \cdot 10^{-1}$
90	$4.88 \cdot 10^{-1}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$		$8.63 \cdot 10^{-1}$
80		$4.00 \cdot 10^{-3}$	$2.14 \cdot 10^{-1}$			$2.18 \cdot 10^{-1}$
70	$1.65 \cdot 10^{-1}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-1}$			$3.24 \cdot 10^{-1}$
60			$1.31 \cdot 10^{-1}$			$1.31 \cdot 10^{-1}$
50	$7.70 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$		$2.26 \cdot 10^{-1}$
40		$1.00 \cdot 10^{-4}$	$9.40 \cdot 10^{-2}$			$1.38 \cdot 10^{-1}$
30	$1.59 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$				$1.59 \cdot 10^{-1}$
20			$1.33 \cdot 10^{-1}$			$1.33 \cdot 10^{-1}$
10			$3.12 \cdot 10^{-1}$	$1.35 \cdot 10^{-1}$	$4.80 \cdot 10^{-2}$	$4.95 \cdot 10^{-1}$
2.5					$7.30 \cdot 10^{-2}$	$7.30 \cdot 10^{-2}$

Tabella A.3 - Concentrazioni rilevate di BTH nel sito CM MEDIO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	2 BE	3 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	Σ BTHs
100		<LOD	$9.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$7.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$
90	$2.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.90 \cdot 10^{-2}$	$4.30 \cdot 10^{-2}$
80		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$9.00 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$
70								
60		$1.78 \cdot 10^{-1}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$		$4.20 \cdot 10^{-2}$	$3.30 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$	$3.77 \cdot 10^{-1}$
50		<LOD	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-2}$
40		<LOD	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$
30	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-2}$	$6.20 \cdot 10^{-2}$
20	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$
10	<LOD	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$4.40 \cdot 10^{-2}$	$4.70 \cdot 10^{-2}$
2.5	$7.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	$3.80 \cdot 10^{-2}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$8.40 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-1}$

Tabella A.4 - Concentrazioni rilevate di BP nel sito CM MEDIO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	BPA	BPS	BPAF	Σ BP
100	$6.30 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-2}$
90	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-1}$
80	$8.40 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$9.20 \cdot 10^{-2}$
70	$7.20 \cdot 10^{-2}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$8.30 \cdot 10^{-2}$
60	$4.80 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$
50	$8.30 \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$9.40 \cdot 10^{-2}$
40	$8.80 \cdot 10^{-2}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$9.90 \cdot 10^{-2}$
30	$3.70 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.60 \cdot 10^{-2}$
20	$7.00 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$7.90 \cdot 10^{-2}$
10	$1.11 \cdot 10^{-1}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$
2.5	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$

Tabella A.5 - Concentrazioni rilevate nel sito CM BASSO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	Σ HAA -BRO	4 BE	5 BE	7 BE	8 BE	Σ BTHs	BPA	BPS	Σ BP
65	<LOD	$3.50 \cdot 10^{-2}$		$5.80 \cdot 10^{-2}$	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-1}$			
55	$7.15 \cdot 10^{-1}$		<LOD	<LOD	<LOD				
45	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	
35	$7.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		$6.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-3}$
25	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$
15	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$
5	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	<LOD	$2.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	

Tabella A.9 - Concentrazioni rilevate nel sito COL.BALDI

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	BRO	3 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	Σ BTH	BPA	Σ BP
68	<LOD	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$
58	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
48	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD		$2.10 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$
38	$5.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$4.50 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$
28	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$5.71 \cdot 10^{-1}$	$9.00 \cdot 10^{-2}$		$5.60 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$	$3.26 \cdot 10^{-1}$	1.71	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$
18	<LOD	$5.45 \cdot 10^{-1}$	$4.50 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-1}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-1}$	1.01	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$
6.5	<LOD	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	<LOD	

Tabella A.10 - Concentrazioni rilevate di HAA nel sito ALPAGO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	MCAA	BRO	MIAA	Σ HAA
45	<LOD	$4.69 \cdot 10^{-1}$		$4.69 \cdot 10^{-1}$
35	<LOD	<LOD		
25	$6.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD		$6.90 \cdot 10^{-2}$
15	$1.54 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-1}$
5	$3.63 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$3.75 \cdot 10^{-1}$

Tabella A.11 - Concentrazioni rilevate di BTH e BP nel sito ALPAGO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	3 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	Σ BTH	Σ BP -BPA
45	$1.75 \cdot 10^{-1}$	$4.80 \cdot 10^{-2}$		$1.40 \cdot 10^{-1}$	$6.66 \cdot 10^{-2}$	$2.10 \cdot 10^{-2}$	$4.52 \cdot 10^{-1}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$
35				<LOD	<LOD	<LOD		$6.00 \cdot 10^{-3}$
25				<LOD	<LOD	<LOD		
15			$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	
5				<LOD	<LOD	<LOD		

Tabella A.9 - Concentrazioni rilevate di HAA nel sito NEVEA ALTO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)						
	MCAA	BRO	MIAA	DA	DCAA	TCAA	Σ HAA
175	$3.76 \cdot 10^{-1}$	<LOD		$9.70 \cdot 10^{-2}$	$3.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	1.36
165	$3.28 \cdot 10^{-1}$	<LOD		$9.40 \cdot 10^{-2}$	$3.30 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$4.55 \cdot 10^{-1}$
155	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$9.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$1.03 \cdot 10^{-1}$
145	$8.63 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$9.00 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-1}$	$3.56 \cdot 10^{-1}$	<LOD	1.35
135	<LOD	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	$1.87 \cdot 10^{-1}$
125	<LOD	<LOD		$1.53 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	$1.53 \cdot 10^{-1}$
115	$5.30 \cdot 10^{-2}$	<LOD		$1.85 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	$2.38 \cdot 10^{-1}$
105	<LOD	<LOD		$1.40 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.10 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-1}$
95	$7.20 \cdot 10^{-2}$	$7.00 \cdot 10^{-4}$		$1.33 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	$2.05 \cdot 10^{-1}$
85	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$			$7.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$
75	$2.09 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$		$6.00 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$2.90 \cdot 10^{-1}$
65	$5.40 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-1}$
55		<LOD	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$4.18 \cdot 10^{-1}$		$2.10 \cdot 10^{-2}$	$5.12 \cdot 10^{-1}$
45	$8.49 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$8.40 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$	1.27
35				1.14	$2.89 \cdot 10^{-1}$	$5.70 \cdot 10^{-2}$	1.87
25	$2.06 \cdot 10^{-1}$	<LOD		$8.00 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$2.86 \cdot 10^{-1}$
15	$1.88 \cdot 10^{-1}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$		$1.08 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	$3.08 \cdot 10^{-1}$
5	$3.10 \cdot 10^{-1}$	<LOD		$7.10 \cdot 10^{-2}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$3.99 \cdot 10^{-1}$

Tabella A.10 - Concentrazioni rilevate di BTH e BP nel sito NEVEA ALTO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	2 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	Σ BTHs	BPA	BPS	Σ BP
175		$5.07 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	<LOD	$4.80 \cdot 10^{-2}$	$5.55 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$8.80 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-2}$
165		$3.21 \cdot 10^{-1}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$5.20 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-2}$	$4.30 \cdot 10^{-2}$
155		<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-2}$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$
145	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$7.69 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$9.29 \cdot 10^{-1}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$	$1.29 \cdot 10^{-1}$	1.90	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-1}$	$1.46 \cdot 10^{-1}$
135	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$
125	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		$8.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$
115	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD		$7.00 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$
105	<LOD	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.40 \cdot 10^{-2}$	$4.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	
95	<LOD	$4.40 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	<LOD	$3.60 \cdot 10^{-2}$	$8.00 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$
85	$2.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	$9.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.80 \cdot 10^{-2}$	$4.70 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	
75				$8.89 \cdot 10^{-1}$	$3.94 \cdot 10^{-1}$	$4.77 \cdot 10^{-1}$	2.19	<LOD	<LOD	
65	<LOD	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$3.50 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$
55	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$5.30 \cdot 10^{-2}$	$5.40 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$
45	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD		$6.30 \cdot 10^{-2}$	$6.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	
35	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD		$4.20 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-1}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$	<LOD	<LOD	
25		<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD		$3.30 \cdot 10^{-2}$	$3.50 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	
15	<LOD	<LOD	$1.60 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$3.30 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
5	$4.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.40 \cdot 10^{-2}$	$3.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$

Tabella A.11 - Concentrazioni rilevate di HAA nel sito NEVEA BASSO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	MCAA	BRO	Σ HAA
142			
132	<LOD	<LOD	
122	<LOD	<LOD	
112	<LOD	<LOD	
102	<LOD	<LOD	
92	<LOD	<LOD	
82	<LOD	<LOD	
72			
62	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
52	$4.60 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-2}$
42	$1.12 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$1.20 \cdot 10^{-1}$
32	$3.35 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$3.35 \cdot 10^{-1}$
22	<LOD	$9.68 \cdot 10^{-1}$	$9.68 \cdot 10^{-1}$
12	<LOD	$2.79 \cdot 10^{-1}$	$2.79 \cdot 10^{-1}$
2.5	<LOD	<LOD	

Tabella A.12 - Concentrazioni rilevate di BTH e BP nel sito NEVEA BASSO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	4 BE	5 BE	6 BE	8 BE	Σ BTH	BPA	BPS	BPAF	Σ BP
142	<LOD		$3.49 \cdot 10^{-1}$	$4.60 \cdot 10^{-1}$	1.53	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$
132	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		$1.40 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$1.40 \cdot 10^{-2}$
122	$4.11 \cdot 10^{-1}$		1.55	$7.02 \cdot 10^{-1}$	3.17	$9.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$9.00 \cdot 10^{-3}$
112	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	
102	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$5.30 \cdot 10^{-2}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$1.50 \cdot 10^{-2}$
92	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$6.20 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-2}$
82	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$7.30 \cdot 10^{-2}$	$7.80 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-4}$	<LOD	$1.30 \cdot 10^{-2}$
72	<LOD	<LOD	<LOD	$5.10 \cdot 10^{-2}$	$5.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$
62	<LOD		$3.00 \cdot 10^{-2}$	$2.20 \cdot 10^{-1}$	$2.99 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$
52	$6.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.90 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$7.00 \cdot 10^{-3}$
42	$8.00 \cdot 10^{-3}$		<LOD	$5.20 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$
32	$5.00 \cdot 10^{-3}$		<LOD	$6.40 \cdot 10^{-2}$	$6.90 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	<LOD	
22	<LOD		<LOD	$6.20 \cdot 10^{-2}$	$6.20 \cdot 10^{-2}$	<LOD	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$
12	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$2.70 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-4}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$
3.5	<LOD	$3.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	$2.40 \cdot 10^{-2}$

Tabella A.13 - Concentrazioni rilevate nel sito COLL.SOPRA

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	MCAA	BRO	Σ HAA
28	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$
18	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-4}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$
8	<LOD	<LOD	
1.5	$7.80 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$9.00 \cdot 10^{-2}$

Tabella A.14 - Concentrazioni rilevate di BTH e BP nel sito COLL.SOPRA

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	1 BE	2 BE	4 BE	5 BE	Σ BTH	BPA	BPS	Σ BP
28	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
18	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	
8		<LOD	<LOD	<LOD		$1.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$1.10 \cdot 10^{-2}$
1.5	<LOD		<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	

Tabella A.15 - Concentrazioni rilevate per HAA nel sito CUNEO ALTO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	MCAA	BRO	MIAA	DBAA	CIAA	ΣHAA
150	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$			$6.00 \cdot 10^{-3}$
140	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$				$5.00 \cdot 10^{-3}$
130	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD			$6.00 \cdot 10^{-3}$
120	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
110	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
100	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$				$8.00 \cdot 10^{-3}$
90	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
80	<LOD	$6.00 \cdot 10^{-3}$				$6.00 \cdot 10^{-3}$
70	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
60	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
50	$3.22 \cdot 10^{-1}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$				$3.28 \cdot 10^{-1}$
40	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$				$4.00 \cdot 10^{-3}$
30	<LOD	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$			$1.30 \cdot 10^{-2}$
20	$5.84 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$		$2.40 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-1}$
10	$3.38 \cdot 10^{-1}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$		$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$3.56 \cdot 10^{-1}$
2.5	$3.42 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$				$3.53 \cdot 10^{-1}$

Tabella A.16 - Concentrazioni rilevate per BTH e BP nel sito CUNEO ALTO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)								
	3 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	ΣBTH	BPAF	Σ BP
150	$7.27 \cdot 10^{-1}$	$8.90 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$3.73 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$4.49 \cdot 10^{-1}$	1.86	<LOD	
140	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$4.80 \cdot 10^{-2}$	$4.80 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
130	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$5.50 \cdot 10^{-2}$	$5.50 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
120	$2.80 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.61 \cdot 10^{-1}$	$4.71 \cdot 10^{-1}$	<LOD	
110	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$3.30 \cdot 10^{-2}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$	$2.96 \cdot 10^{-1}$	<LOD	
100	<LOD	$1.80 \cdot 10^{-2}$		<LOD		$1.41 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-1}$	<LOD	
90	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$1.42 \cdot 10^{-1}$	<LOD	
80	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	$5.60 \cdot 10^{-2}$	$5.60 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
70	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$4.90 \cdot 10^{-2}$	$5.10 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
60	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$2.80 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
50	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$4.30 \cdot 10^{-2}$	$4.30 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
40	<LOD	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
30	<LOD	<LOD		<LOD		$9.00 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	
20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
10	<LOD	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	<LOD	
2.5	<LOD	<LOD	$8.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	$3.70 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$

Tabella A.17- Concentrazioni rilevate per HAA nel sito CUNEO BASSO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	MCAA	BRO	MIAA	DBAA	CIAA	Σ HAA
94	<LOD	<LOD				
84	<LOD	<LOD				
74	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$				$1.00 \cdot 10^{-3}$
64	<LOD	<LOD				$2.00 \cdot 10^{-3}$
54	<LOD	$2.00 \cdot 10^{-3}$				
44	<LOD	<LOD	<LOD			
34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		
24	$5.30 \cdot 10^{-2}$	<LOD				$5.30 \cdot 10^{-2}$
14	$2.09 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$			$2.22 \cdot 10^{-1}$
4.5	$5.88 \cdot 10^{-1}$	<LOD	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$6.14 \cdot 10^{-1}$

Tabella A.18 - Concentrazioni rilevate per BTH e BP nel sito CUNEO BASSO

Altezza (cm)	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	2 BE	3 BE	4 BE	5 BE	6 BE	7 BE	8 BE	Σ BTH
94		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
84		<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	
74		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
64		<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	$1.00 \cdot 10^{-3}$
54	<LOD	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$	<LOD	<LOD	<LOD	$4.00 \cdot 10^{-3}$
44		<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	
34		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
24		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
14	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$		<LOD	$3.50 \cdot 10^{-2}$	<LOD	$1.97 \cdot 10^{-1}$
4.5		$7.52 \cdot 10^{-1}$	$8.20 \cdot 10^{-2}$		$9.21 \cdot 10^{-1}$	$9.80 \cdot 10^{-2}$	$5.50 \cdot 10^{-2}$	1.90

Appendice B

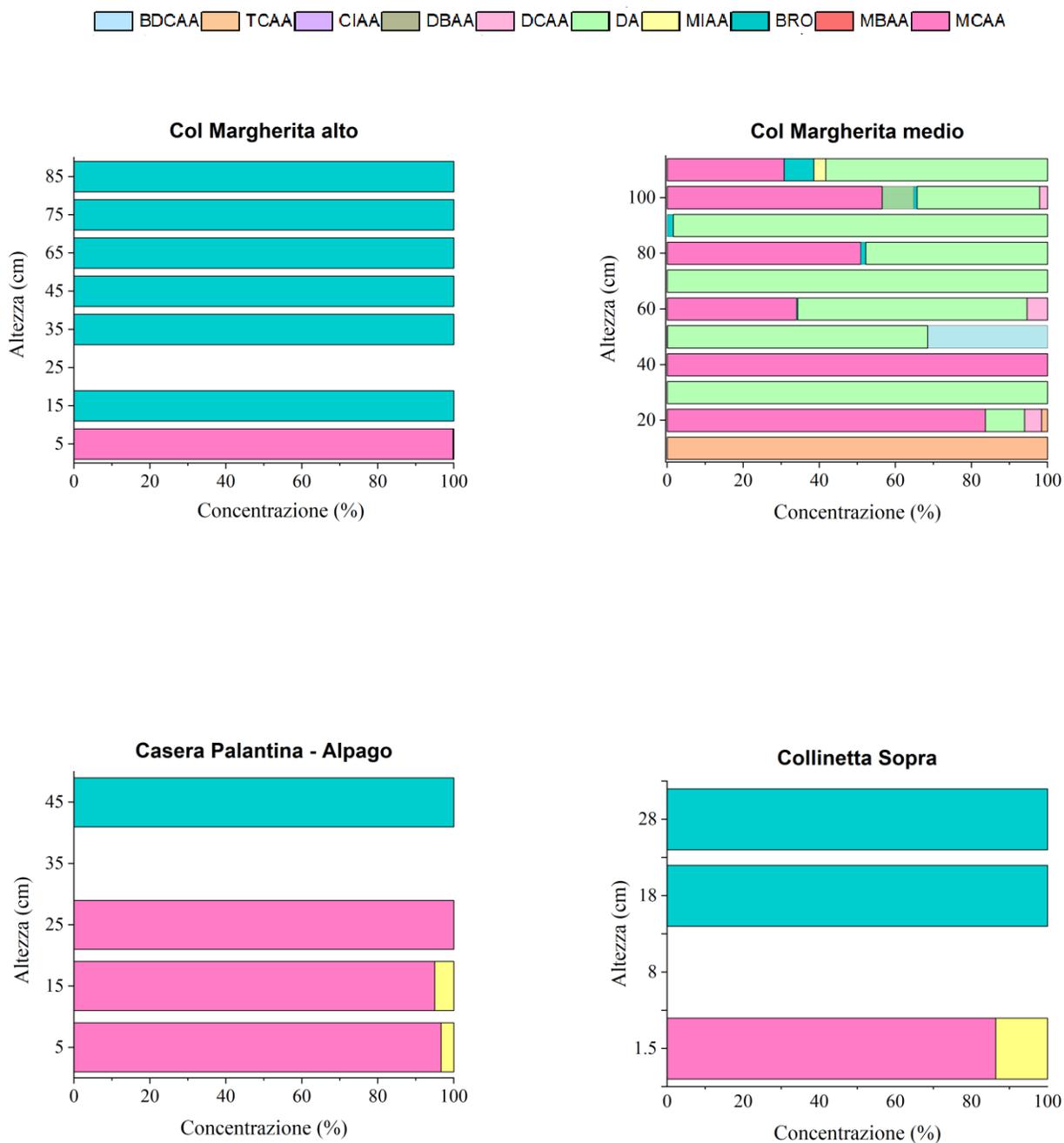


Figura B - Concentrazioni relative dei singoli HAA nei siti oggetto di studio

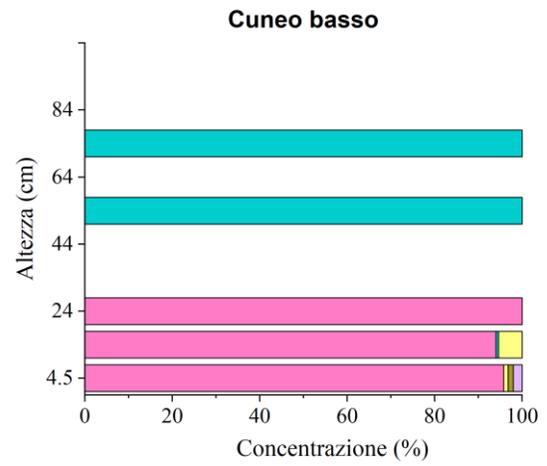
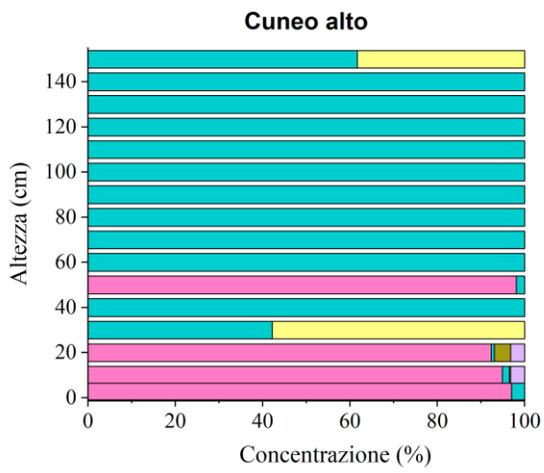
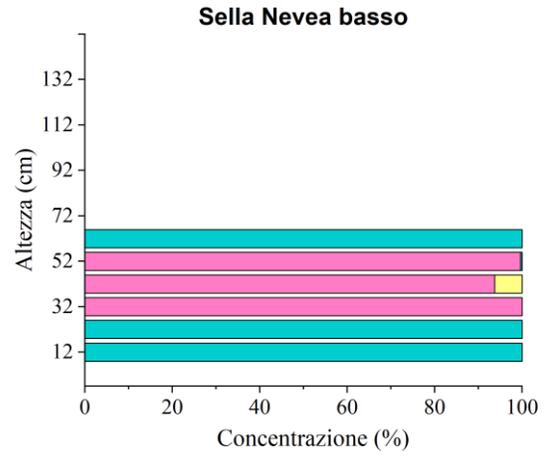
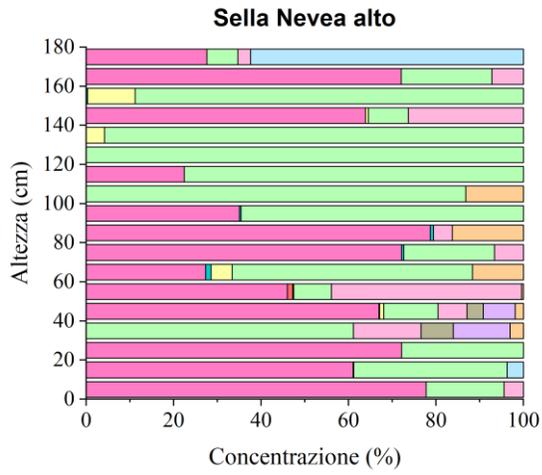


Figura B - Concentrazioni relative dei singoli HAA nei siti oggetto di studio - continuazione

Appendice C

■ 2-NH2-BTH
 ■ 2-SH-BTH
 ■ 2-OH-BTH
 ■ BTH
 ■ 2-Me-BTH
 ■ 2-SO3H-BTH
 ■ 2-Me-S-BTH
 ■ 2-SCNMeS-BTH

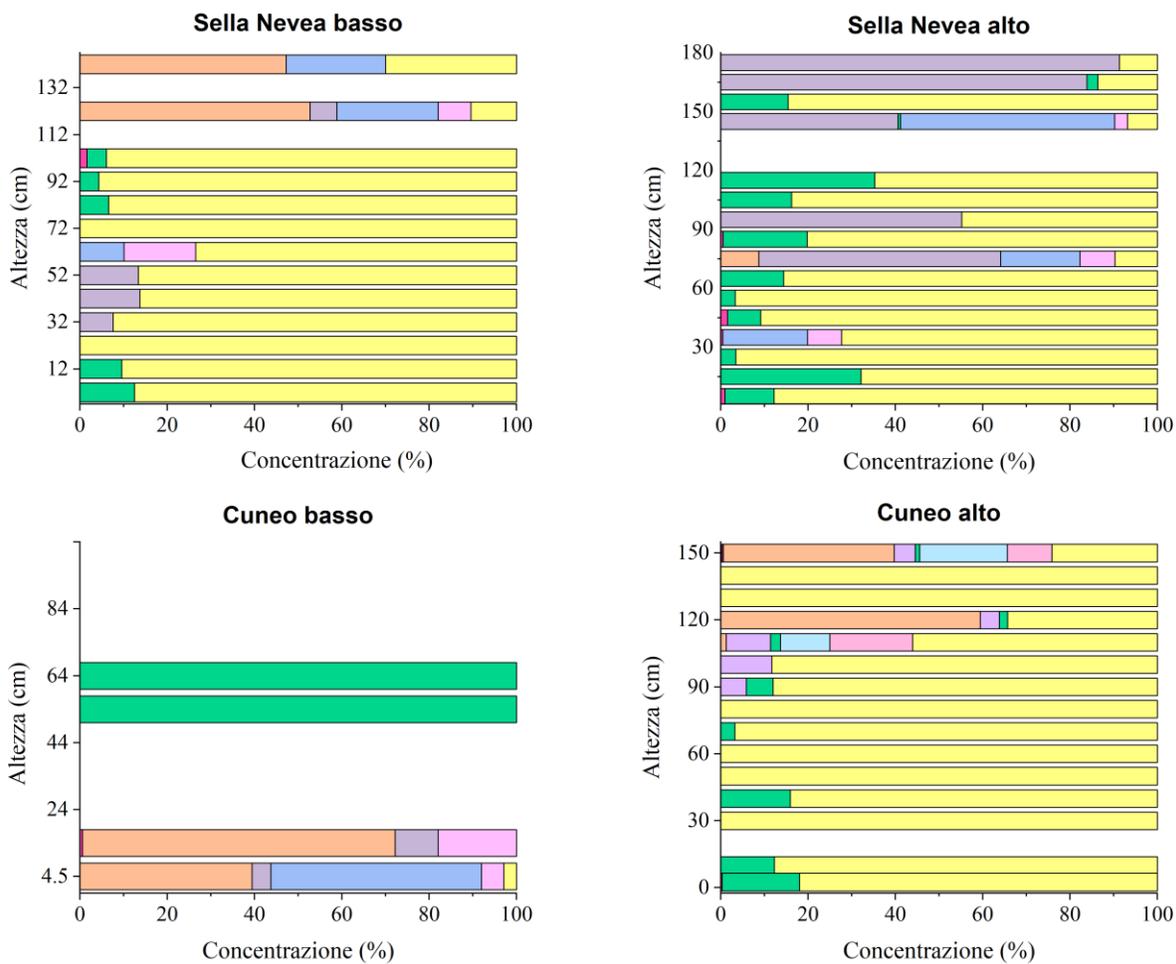


Figura C - Concentrazioni relative dei singoli BTH nei siti oggetto di studio

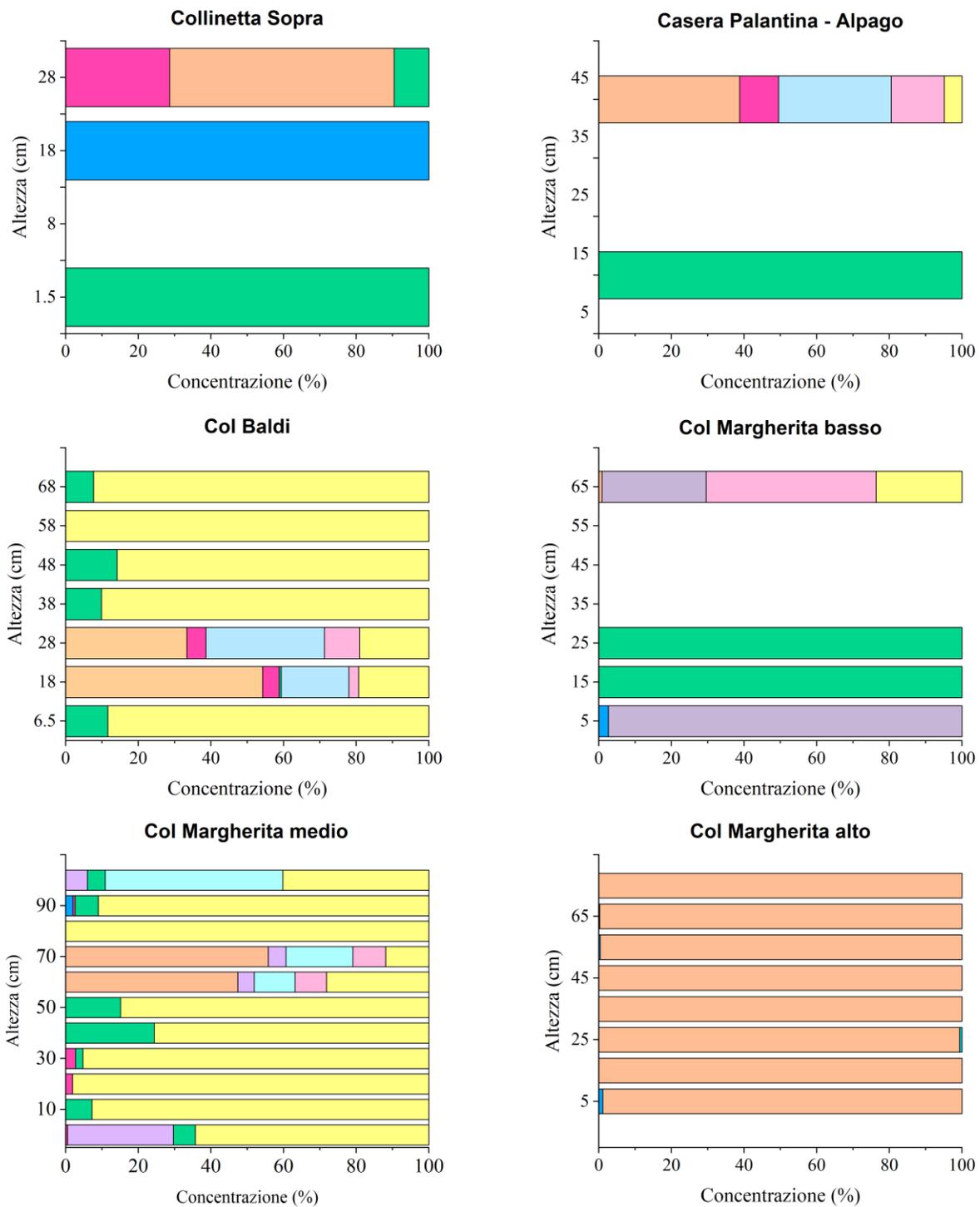


Figura C - Concentrazioni relative dei singoli BTH nei siti oggetto di studio - continuazione

Appendice D

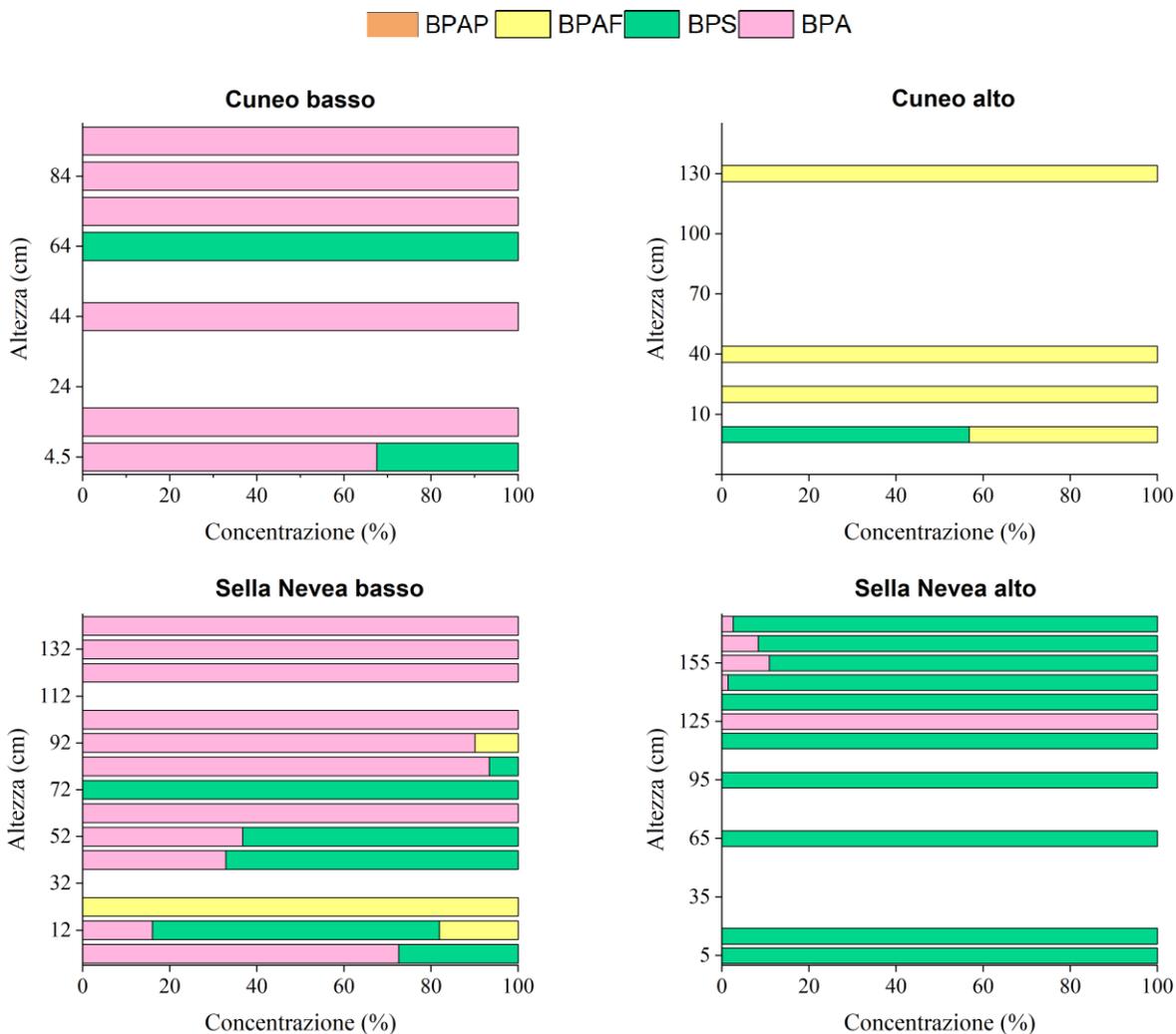


Figura D - Concentrazioni relative dei singoli BP nei siti oggetto di studio

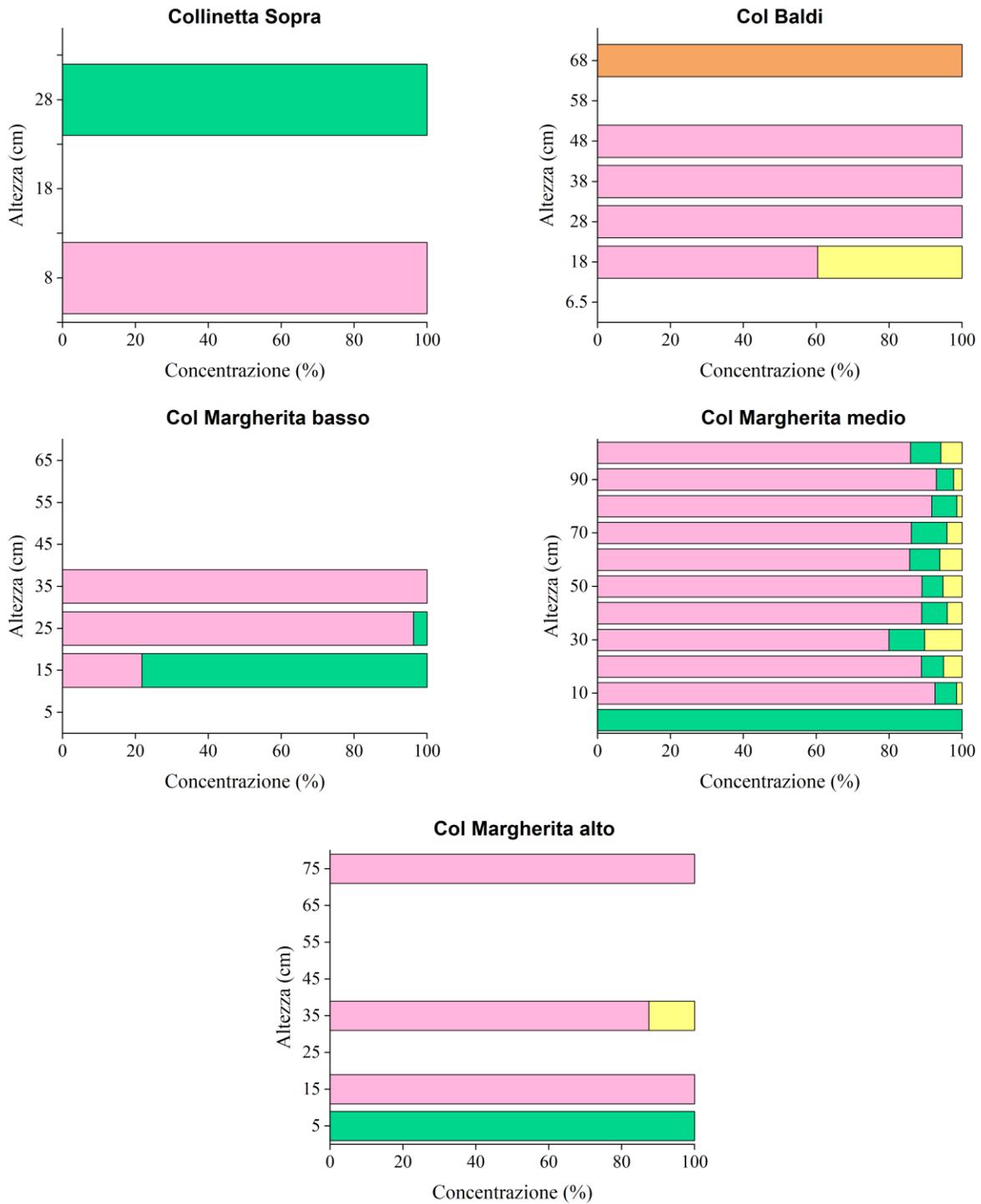


Figura D - Concentrazioni relative dei singoli BP nei siti oggetto di studio - continuazione

Bibliografía

- Acconcia, F., Pallottini, V., & Marino, M. (2015). Molecular Mechanisms of Action of BPA. *Dose-Response*, 13(4), 155932581561058. <https://doi.org/10.1177/1559325815610582>
- Álvarez-Ruiz, R., & Picó, Y. (2020). Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00082. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00082>
- Amarante Junior, O. P. D., Marcotti-Murua, M., & Stephens, F. S. (2020). Detection of emerging pollutants in ocean waters around king george Island, Antarctica. *International Journal of Hydrology*, 4(5), 191–197. <https://doi.org/10.15406/ijh.2020.04.00245>
- Arellano, L., Grimalt, J. O., Fernández, P., Lopez, J. F., Nickus, U., & Thies, H. (2014). Persistent organic pollutant accumulation in seasonal snow along an altitudinal gradient in the Tyrolean Alps. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(22), 12638–12650. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3196-x>
- Asheim, J., Vike-Jonas, K., Gonzalez, S. V., Lierhagen, S., Venkatraman, V., Veivåg, I.-L. S., Snilsberg, B., Flaten, T. P., & Asimakopoulos, A. G. (2019). Benzotriazoles, benzothiazoles and trace elements in an urban road setting in Trondheim, Norway: Re-visiting the chemical markers of traffic pollution. *Science of The Total Environment*, 649, 703–711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.299>
- Asimakopoulos, A. G., Ajibola, A., Kannan, K., & Thomaidis, N. S. (2013). Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece. *Science of The Total Environment*, 452–453, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.041>

- Attene-Ramos, M. S., Wagner, E. D., & Plewa, M. J. (2010). Comparative Human Cell Toxicogenomic Analysis of Monohaloacetic Acid Drinking Water Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7206–7212. <https://doi.org/10.1021/es1000193>
- Avagyan, R., Sadiktsis, I., Thorsén, G., Östman, C., & Westerholm, R. (2013). Determination of benzothiazole and benzotriazole derivatives in tire and clothing textile samples by high performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1307, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.087>
- Azam, M. A., Dharanya, L., Mehta, C. C., & Sachdeva, S. (2013). Synthesis and biological evaluation of some novel pyrazolopyrimidines incorporating a benzothiazole ring system. *Acta Pharmaceutica*, 63(1), 19–30. <https://doi.org/10.2478/acph-2013-0001>
- Barbante, C., Schwikowski, M., Döring, T., Gäggeler, H. W., Schotterer, U., Tobler, L., Van De Velde, K., Ferrari, C., Cozzi, G., Turetta, A., Rosman, K., Bolshov, M., Capodaglio, G., Cescon, P., & Boutron, C. (2004). Historical Record of European Emissions of Heavy Metals to the Atmosphere Since the 1650s from Alpine Snow/Ice Cores Drilled near Monte Rosa. *Environmental Science & Technology*, 38(15), 4085–4090. <https://doi.org/10.1021/es049759r>
- Becker, K., Güen, T., Seiwert, M., Conrad, A., Pick-Fuß, H., Müller, J., Wittassek, M., Schulz, C., & Kolossa-Gehring, M. (2009). GerES IV: Phthalate metabolites and bisphenol A in urine of German children. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212(6), 685–692. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2009.08.002>
- Beech, J. A., Diaz, R., Ordaz, C., & Palomeque, B. (1980). Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *American Journal of Public Health*, 70(1), 79–82. <https://doi.org/10.2105/AJPH.70.1.79>
- Bellavia, V., Natangelo, M., Fanelli, R., & Rotilio, D. (2000). Analysis of Benzothiazole in Italian Wines Using Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Mass

Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(4), 1239–1242.

<https://doi.org/10.1021/jf990634t>

Berg, M., Müller, S. R., Mühlemann, J., Wiedmer, A., & Schwarzenbach, R. P. (2000). Concentrations and Mass Fluxes of Chloroacetic Acids and Trifluoroacetic Acid in Rain and Natural Waters in Switzerland. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2675–2683.

<https://doi.org/10.1021/es990855f>

Böhme, F., Welsch-Pausch, K., & McLachlan, M. S. (1999). Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability.

Environmental Science & Technology, 33(11), 1805–1813. <https://doi.org/10.1021/es980832l>

Bondock, S., Fadaly, W., & Metwally, M. A. (2010). Synthesis and antimicrobial activity of some new thiazole, thiophene and pyrazole derivatives containing benzothiazole moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(9), 3692–3701.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.05.018>

Borriukwisitsak, S., Keenan, H. E., & Gauchotte-Lindsay, C. (2012). Effects of Salinity, pH and Temperature on the Octanol-Water Partition Coefficient of Bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Development*, 460–464.

<https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.267>

Bowden, D. J., Clegg, S. L., & Brimblecombe, P. (1996). The Henry's law constant of trifluoroacetic acid and its partitioning into liquid water in the atmosphere. *Chemosphere*, 32(2), 405–420.

[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00330-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00330-4)

Bowden, D. J., Clegg, S. L., & Brimblecombe, P. (1998). The Henry's Law Constants of the Haloacetic Acids. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 29, 85–107.

<https://doi.org/10.1023/A:1005899813756>

- Cai, J., Sun, M., Wu, X., Chen, J., Wang, P., Zong, X., & Ji, M. (2013). Design and synthesis of novel 4-benzothiazole amino quinazolines Dasatinib derivatives as potential anti-tumor agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *63*, 702–712.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.03.013>
- Calafat, A. M., Longnecker, M. P., Koch, H. M., Swan, S. H., Hauser, R., Goldman, L. R., Lanphear, B. P., Rudel, R. A., Engel, S. M., Teitelbaum, S. L., Whyatt, R. M., & Wolff, M. S. (2015). Optimal Exposure Biomarkers for Nonpersistent Chemicals in Environmental Epidemiology. *Environmental Health Perspectives*, *123*(7). <https://doi.org/10.1289/ehp.1510041>
- Calafat, A. M., Weuve, J., Ye, X., Jia, L. T., Hu, H., Ringer, S., Huttner, K., & Hauser, R. (2009). Exposure to Bisphenol A and Other Phenols in Neonatal Intensive Care Unit Premature Infants. *Environmental Health Perspectives*, *117*(4), 639–644. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800265>
- Calafat, A. M., Ye, X., Wong, L.-Y., Reidy, J. A., & Needham, L. L. (2008). Exposure of the U.S. Population to Bisphenol A and 4- tertiary -Octylphenol: 2003–2004. *Environmental Health Perspectives*, *116*(1), 39–44. <https://doi.org/10.1289/ehp.10753>
- Cao, X.-L., Corriveau, J., & Popovic, S. (2009). Levels of Bisphenol A in Canned Soft Drink Products in Canadian Markets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(4), 1307–1311.
<https://doi.org/10.1021/jf803213g>
- Cardador, M. J., & Gallego, M. (2011). Haloacetic Acids in Swimming Pools: Swimmer and Worker Exposure. *Environmental Science & Technology*, *45*(13), 5783–5790.
<https://doi.org/10.1021/es103959d>
- Carrera, G., Fernández, P., Vilanova, R. M., & Grimalt, J. O. (2001). Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment*, *35*(2), 245–254.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00201-6)

- Carwile, J. L., Luu, H. T., Bassett, L. S., Driscoll, D. A., Yuan, C., Chang, J. Y., Ye, X., Calafat, A. M., & Michels, K. B. (2009). Polycarbonate Bottle Use and Urinary Bisphenol A Concentrations. *Environmental Health Perspectives*, *117*(9), 1368–1372. <https://doi.org/10.1289/ehp.0900604>
- Catenza, C. J., Farooq, A., Shubear, N. S., & Donkor, K. K. (2021). A targeted review on fate, occurrence, risk and health implications of bisphenol analogues. *Chemosphere*, *268*, 129273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129273>
- Čelić, M., Jaén-Gil, A., Briceño-Guevara, S., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., & Petrović, M. (2021). Extended suspect screening to identify contaminants of emerging concern in riverine and coastal ecosystems and assessment of environmental risks. *Journal of Hazardous Materials*, *404*, 124102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124102>
- Cemeli, E., Wagner, E. D., Anderson, D., Richardson, S. D., & Plewa, M. J. (2006). Modulation of the Cytotoxicity and Genotoxicity of the Drinking Water Disinfection Byproduct Iodoacetic Acid by Suppressors of Oxidative Stress. *Environmental Science & Technology*, *40*(6), 1878–1883. <https://doi.org/10.1021/es051602r>
- Chen, D., Kannan, K., Tan, H., Zheng, Z., Feng, Y.-L., Wu, Y., & Widelka, M. (2016). Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity—A Review. *Environmental Science & Technology*, *50*(11), 5438–5453. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05387>
- Chen, D., Liu, W., Liu, X., Westgate, J. N., & Wania, F. (2008). Cold-Trapping of Persistent Organic Pollutants in the Mountain Soils of Western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology*, *42*(24), 9086–9091. <https://doi.org/10.1021/es8018572>
- Cordeiro, R., & Kachroo, M. (2020). Synthesis and biological evaluation of anti-tubercular activity of Schiff bases of 2-Amino thiazoles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *30*(24), 127655. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127655>

- Corsolini, S. (2009). Industrial contaminants in Antarctic biota. *Journal of Chromatography A*, *1216*(3), 598–612. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.012>
- Corsolini, S., & Ademollo, N. (2022). POPs in Antarctic ecosystems: Is climate change affecting their temporal trends? *Environmental Science: Processes & Impacts*, *24*(10), 1631–1642. <https://doi.org/10.1039/D2EM00273F>
- Cousins, I. T., Staples, C. A., Klečka, G. M., & Mackay, D. (2002). A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment*, *8*(5), 1107–1135. Scopus. <https://doi.org/10.1080/1080-700291905846>
- Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A., & Guillette, L. J. (2007). An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology. *Reproductive Toxicology*, *24*(2), 225–239. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.008>
- Cunha, S. C., Inácio, T., Almada, M., Ferreira, R., & Fernandes, J. O. (2020). Gas chromatography–mass spectrometry analysis of nine bisphenols in canned meat products and human risk estimation. *Food Research International*, *135*, 109293. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109293>
- Daly, G. L., & Wania, F. (2004). Simulating the Influence of Snow on the Fate of Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, *38*(15), 4176–4186. <https://doi.org/10.1021/es035105r>
- Daly, G. L., & Wania, F. (2005). Organic Contaminants in Mountains. *Environmental Science & Technology*, *39*(2), 385–398. <https://doi.org/10.1021/es048859u>
- D’Amico, M., Kallenborn, R., Scoto, F., Gambaro, A., Gallet, J. C., Spolaor, A., & Vecchiato, M. (2024). Chemicals of Emerging Arctic Concern in north-western Spitsbergen snow: Distribution and sources. *Science of The Total Environment*, *908*, 168401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168401>

- De Vos, D., De Wever, H., & Verachtert, H. (1993). Parameters affecting the degradation of benzothiazoles and benzimidazoles in activated sludge systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39(4–5), 622–626. <https://doi.org/10.1007/BF00205064>
- De Wever, H., & Verachtert, H. (1997). Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. *Water Research*, 31(11), 2673–2684. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00138-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00138-3)
- Dsikowitzky, L., Nordhaus, I., Sujatha, C. H., Akhil, P. S., Soman, K., & Schwarzbauer, J. (2014). A combined chemical and biological assessment of industrial contamination in an estuarine system in Kerala, India. *Science of The Total Environment*, 485–486, 348–362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.034>
- Duarte, B., Gameiro, C., Matos, A. R., Figueiredo, A., Silva, M. S., Cordeiro, C., Caçador, I., Reis-Santos, P., Fonseca, V., & Cabrita, M. T. (2021). First screening of biocides, persistent organic pollutants, pharmaceutical and personal care products in Antarctic phytoplankton from Deception Island by FT-ICR-MS. *Chemosphere*, 274, 129860. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129860>
- Ellis, D. A., Mabury, S. A., Martin, J. W., & Muir, D. C. G. (2001). *Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment*. 412.
- Emnet, P., Gaw, S., Northcott, G., Storey, B., & Graham, L. (2015). Personal care products and steroid hormones in the Antarctic coastal environment associated with two Antarctic research stations, McMurdo Station and Scott Base. *Environmental Research*, 136, 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.10.019>
- Esteban, S., Moreno-Merino, L., Matellanes, R., Catalá, M., Gorga, M., Petrovic, M., López De Alda, M., Barceló, D., Silva, A., Durán, J. J., López-Martínez, J., & Valcárcel, Y. (2016). Presence of endocrine disruptors in freshwater in the northern Antarctic Peninsula region. *Environmental Research*, 147, 179–192. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.01.034>

- European Food Safety Authority (EFSA), Arcella, D., Binaglia, M., & Vernazza, F. (2017). Dietary exposure assessment to perchlorate in the European population. *EFSA Journal*, *15*(10).
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.5043>
- Fan, X., He, Y., Wang, Y., Xue, Z., Zhang, X., & Wang, J. (2011). A novel and practical synthesis of 2-benzoylbenzothiazoles and 2-benzylbenzothiazoles. *Tetrahedron Letters*, *52*(8), 899–902.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.12.057>
- Fedrizzi, B., Magno, F., Badocco, D., Nicolini, G., & Versini, G. (2007). Aging Effects and Grape Variety Dependence on the Content of Sulfur Volatiles in Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(26), 10880–10887. <https://doi.org/10.1021/jf072145w>
- Fedrizzi, B., Magno, F., Finato, F., & Versini, G. (2010). Variation of Some Fermentative Sulfur Compounds in Italian “Millesimè” Classic Sparkling Wines during Aging and Storage on Lees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(17), 9716–9722.
<https://doi.org/10.1021/jf101478w>
- Feltracco, M., Barbaro, E., Formenton, G., Mazzi, G., Striuli, S., Bragato, C., Piazza, R., Barbante, C., & Gambaro, A. (2024). The disinfection by-products are in the air: Aerosol measurements in the urban area of Venice. *Atmospheric Environment*, *318*, 120224.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120224>
- Feltracco, M., Barbaro, E., Maule, F., Bortolini, M., Gabrieli, J., De Blasi, F., Cairns, W. Rl., Dallo, F., Zangrando, R., Barbante, C., & Gambaro, A. (2022). Airborne polar pesticides in rural and mountain sites of North-Eastern Italy: An emerging air quality issue. *Environmental Pollution*, *308*, 119657. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119657>
- Feltracco, M., Mazzi, G., Barbaro, E., Gregoris, E., Bortolini, M., Barbante, C., & Gambaro, A. (2024). Insights into size-segregated distribution of benzothiazoles in indoor aerosol from office environments. *Environmental Science*, *4*, 571–577. <https://doi.org/10.1039/d4ea00031e>

- Feltracco, M., Mazzi, G., Barbaro, E., Rosso, B., Sambo, F., Biondi, S., Barbante, C., & Gambaro, A. (2023). Occurrence and phase distribution of benzothiazoles in untreated highway stormwater runoff and road dust. *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(49), 107878–107886. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30019-4>
- Ferrario, J. B., DeLeon, I. R., & Tracy, R. E. (1985). Evidence for toxic anthropogenic chemicals in human thrombogenic coronary plaques. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *14*(5), 529–534. <https://doi.org/10.1007/BF01055381>
- Ferreira, L. L., Couto, R., & Oliveira, P. J. (2015). Bisphenol A as epigenetic modulator: Setting the stage for carcinogenesis? *European Journal of Clinical Investigation*, *45*(s1), 32–36. <https://doi.org/10.1111/eci.12362>
- Ferrey, M. L., Coreen Hamilton, M., Backe, W. J., & Anderson, K. E. (2018). Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation. *Science of The Total Environment*, *612*, 1488–1497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.201>
- Finizio, A., Villa, S., Raffaele, F., & Vighi, M. (2006). Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *63*(1), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.004>
- Flint, S., Markle, T., Thompson, S., & Wallace, E. (2012). Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *Journal of Environmental Management*, *104*, 19–34. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.021>
- Frank, H., Christoph, E. H., Holm-Hansen, O., & Bullister, J. L. (2002). Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environmental Science & Technology*, *36*(1), 12–15. <https://doi.org/10.1021/es0101532>
- Frank, H., Klein, A., & Renschen, D. (1995). Environmental Trifluoroacetate. *Nature*, *382*(6586), 34–34. <https://doi.org/10.1038/382034a0>

- Frank, H., Scholl, H., Renschen, D., Rether, B., Laouedj, A., & Norokorpi, Y. (1994). Haloacetic acids, phytotoxic secondary air pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 1(1), 4–14. <https://doi.org/10.1007/BF02986917>
- Frassati, S., Barbaro, E., Vecchiato, M., Roman, M., Kim, K., Ahn, Y.-Y., Spolaor, A., Barbante, C., & Gambaro, A. (2024). Photodegradation of bisphenol A in water and ice: Identification of products using three photosensitizers. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33180-6>
- Fries, E., Gocht, T., & Klasmeier, J. (2011). Occurrence and distribution of benzothiazole in the Schwarzbach watershed (Germany). *Journal of Environmental Monitoring*, 13(10), 2838. <https://doi.org/10.1039/c1em10474h>
- Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J., & Wenzel, A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, 36(6), 1429–1438. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00367-0)
- Fu, P., & Kawamura, K. (2010). Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere. *Environmental Pollution*, 158(10), 3138–3143. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.040>
- Gabrieli, J., Vallelonga, P., Cozzi, G., Gabrielli, P., Gambaro, A., Sigl, M., Decet, F., Schwikowski, M., Gäggeler, H., Boutron, C., Cescon, P., & Barbante, C. (2010). Post 17th-Century Changes of European PAH Emissions Recorded in High-Altitude Alpine Snow and Ice. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3260–3266. <https://doi.org/10.1021/es903365s>
- Gabrielli, P., Cozzi, G., Torcini, S., Cescon, P., & Barbante, C. (2008). Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): A statistical study of natural and anthropogenic contributions. *Chemosphere*, 72(10), 1504–1509. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.076>
- Gaudin, J. (2014). The quest for odorants having salicylate notes. *Flavour and Fragrance Journal*, 29(2), 77–86. <https://doi.org/10.1002/ffj.3182>

- Gill, R. K., Rawal, R. K., & Bariwal, J. (2015). Recent Advances in the Chemistry and Biology of Benzothiazoles. *Archiv Der Pharmazie*, 348(3), 155–178.
<https://doi.org/10.1002/ardp.201400340>
- Gregor, D. J., & Gummer, W. D. (1989). Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow. *Environmental Science & Technology*, 23(5), 561–565. <https://doi.org/10.1021/es00063a008>
- Gribble, G. W. (1999). The diversity of naturally occurring organobromine compounds. *Chemical Society Reviews*, 28(5), 335–346. <https://doi.org/10.1039/a900201d>
- Grung, M., Kringstad, A., Bæk, K., Allan, I. J., Thomas, K. V., Meland, S., & Ranneklev, S. B. (2017). Identification of non-regulated polycyclic aromatic compounds and other markers of urban pollution in road tunnel particulate matter. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 36–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.036>
- Haiber, G., Jacob, G., Niedan, V., Nkusi, G., & Schöler, H. F. (1996). The occurrence of trichloroacetic acid (tcaa)—Indications of a natural production? *Chemosphere*, 33(5), 839–849.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00239-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00239-1)
- Hanson, M. L., Sibley, P. K., Ellis, D. A., Mabury, S. A., Muir, D. C. G., & Solomon, K. R. (2002). Evaluation of monochloroacetic acid (MCA) degradation and toxicity to *Lemna gibba*, *Myriophyllum spicatum*, and *Myriophyllum sibiricum* in aquatic microcosms. *Aquatic Toxicology*, 61(3–4), 251–273. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(02)00089-9)
- Hanson, M. L., Sibley, P. K., Mabury, S. A., Muir, D. C., & Solomon, K. R. (2001). Chlorodifluoroacetic acid fate and toxicity to the macrophytes *Lemna gibba*, *Myriophyllum spicatum*, and *Myriophyllum sibiricum* in aquatic microcosms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12), 2758–2767. <https://doi.org/10.1002/etc.5620201215>

- Hanson, M. L., & Solomon, K. R. (2004). Haloacetic acids in the aquatic environment. Part I: Macrophyte toxicity. *Environmental Pollution*, *130*(3), 371–383.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.12.016>
- Hargrave, B. T., Vass, W. P., Erickson, P. E., & Fowler, B. R. (1988). Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean. *Tellus B*, *40B*(5), 480–493. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1988.tb00118.x>
- Herbert, B. M. J., Halsall, C. J., Fitzpatrick, L., Villa, S., Jones, K. C., & Thomas, G. O. (2004). Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs). *Chemosphere*, *56*(3), 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.004>
- Herbert, B. M. J., Halsall, C. J., Jones, K. C., & Kallenborn, R. (2006). Field investigation into the diffusion of semi-volatile organic compounds into fresh and aged snow. *Atmospheric Environment*, *40*(8), 1385–1393. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.055>
- Herrero, P., Borrull, F., Marcé, R. M., & Pocurull, E. (2014). A pressurised hot water extraction and liquid chromatography–high resolution mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivatives in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, *1355*, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.086>
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2013). Efficient tandem solid-phase extraction and liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide contaminants in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, *1309*, 22–32.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.018>
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2014). A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry to determine benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivatives in

sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1339, 34–41.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.081>

Herrmann, R. (1978). Regional patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in NE-Bavarian snow and their relationships to anthropogenic influence and air flow. *CATENA*, 5(2), 165–175.

[https://doi.org/10.1016/0341-8162\(78\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0341-8162(78)90007-3)

Hisamoddin, S. Z. K., Priyanka, S., & Yogesh, S. P. (2014). Benzothiazole the molecule of diverse biological activities. *Pharma Science Monitor*, 5(1), 207–225.

Hoekstra, E. J., De Leer, E. W. B., & Brinkman, U. A. Th. (1998). Natural Formation of Chloroform and Brominated Trihalomethanes in Soil. *Environmental Science & Technology*, 32(23), 3724–3729. <https://doi.org/10.1021/es980127c>

Hoff, J. T., Wania, Frank., Mackay, Donald., & Gillham, Robert. (1995). Sorption of Nonpolar Organic Vapors by Ice and Snow. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 1982–1989.

<https://doi.org/10.1021/es00008a016>

Hu, L.-X., Cheng, Y.-X., Wu, D., Fan, L., Zhao, J.-H., Xiong, Q., Chen, Q.-L., Liu, Y.-S., & Ying, G.-G. (2021). Continuous input of organic ultraviolet filters and benzothiazoles threatens the surface water and sediment of two major rivers in the Pearl River Basin. *Science of The Total Environment*, 798, 149299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149299>

Hu, S., Gong, T., Xian, Q., Wang, J., Ma, J., Li, Z., Yin, J., Zhang, B., & Xu, B. (2018). Formation of iodinated trihalomethanes and haloacetic acids from aromatic iodinated disinfection byproducts during chloramination. *Water Research*, 147, 254–263.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.058>

Huang, Y., Law, J. C.-F., Lam, T.-K., & Leung, K. S.-Y. (2021). Risks of organic UV filters: A review of environmental and human health concern studies. *Science of The Total Environment*, 755, 142486. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142486>

- Huang, Y. Q., Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., & Wong, M. H. (2012). Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, 42, 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010>
- Hunter, E. S., Rogers, E. H., Schmid, J. E., & Richard, A. (1996). Comparative effects of haloacetic acids in whole embryo culture. *Teratology*, 54(2), 57–64. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9926\(199606\)54:2<57::AID-TERA1>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9926(199606)54:2<57::AID-TERA1>3.0.CO;2-1)
- Ike, M., Chen, M. Y., Danzl, E., Sei, K., & Fujita, M. (2006). Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water Science and Technology*, 53(6), 153–159.
Scopus. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.189>
- Iribarne-Durán, L. M., Artacho-Cordón, F., Peña-Caballero, M., Molina-Molina, J. M., Jiménez-Díaz, I., Vela-Soria, F., Serrano, L., Hurtado, J. A., Fernández, M. F., Freire, C., & Olea, N. (2019). Presence of Bisphenol A and Parabens in a Neonatal Intensive Care Unit: An Exploratory Study of Potential Sources of Exposure. *Environmental Health Perspectives*, 127(11), 117004.
<https://doi.org/10.1289/EHP5564>
- Iwamuro, S., Sakakibara, M., Terao, M., Ozawa, A., Kurobe, C., Shigeura, T., Kato, M., & Kikuyama, S. (2003). Teratogenic and anti-metamorphic effects of bisphenol A on embryonic and larval *Xenopus laevis*. *General and Comparative Endocrinology*, 133(2), 189–198.
[https://doi.org/10.1016/S0016-6480\(03\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S0016-6480(03)00188-6)
- Jackson, W. A., Wang, S., Rao, B., Anderson, T., & Estrada, N. L. (2018). Heterogeneous Production of Perchlorate and Chlorate by Ozone Oxidation of Chloride: Implications on the Source of (Per)Chlorate in the Solar System. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(2), 87–94.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00087>

- Jahanzab, A., Zhao, H., Lu, R., & Xie, H. (2024). *Atmospheric Oxidation Mechanism of 2-Hydroxy-Benzothiazole Initiated by Hydroxyl Radicals*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4820537>
- Jiang, S., Cole-Dai, J., An, C., Shi, G., Yu, J., & Sun, B. (2020). Spatial variability of perchlorate in East Antarctic surface snow: Implications for atmospheric production. *Atmospheric Environment*, 238, 117743. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117743>
- Jordan, A., & Frank, H. (1999). Trifluoroacetate in the Environment. Evidence for Sources Other Than HFC/HCFCs. *Environmental Science & Technology*, 33(4), 522–527. <https://doi.org/10.1021/es980674y>
- Juuti, S., Norokorpi, Y., & Ruuskanen, J. (1995). Trichloroacetic acid (TCA) in pine needles caused by atmospheric emissions of kraft pulp mills. *Chemosphere*, 30(3), 439–448. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00423-R](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00423-R)
- Kang, J.-H., & Kondo, F. (2002). Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(3), 265–269. Scopus. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1209-0>
- Kargalioglu, Y., McMillan, B. J., Minear, R. A., & Plewa, M. J. (2002). Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in *Salmonella typhimurium*. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 22(2), 113–128. <https://doi.org/10.1002/tcm.10010>
- Karthikraj, R., & Kannan, K. (2017). Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants. *Chemosphere*, 181, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.075>
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M., & Suzuki, A. (2004). Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan—within coral reefs and

adjacent river mouths. *Chemosphere*, 55(11), 1519–1527.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.032>

Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1986). Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(1), 115–124. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90211-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90211-8)

Keri, R. S., Patil, M. R., Patil, S. A., & Budagumpi, S. (2015). A comprehensive review in current developments of benzothiazole-based molecules in medicinal chemistry. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 89, 207–251. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.059>

Kettlitz, B., Kemendi, G., Thorgrímsson, N., Cattoor, N., Verze gnassi, L., Le Bail-Collet, Y., Maphosa, F., Perrichet, A., Christall, B., & Stadler, R. H. (2016). Why chlorate occurs in potable water and processed foods: A critical assessment and challenges faced by the food industry. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 33(6), 968–982. Scopus. <https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1184521>

Khan, K. M., Mesaik, M. A., Abdalla, O. M., Rahim, F., Soomro, S., Halim, S. A., Mustafa, G., Ambreen, N., Khalid, A. S., Taha, M., Perveen, S., Alam, M. T., Hameed, A., Ul-Haq, Z., Ullah, H., Rehman, Z. U., Siddiqui, R. A., & Voelter, W. (2016). The immunomodulation potential of the synthetic derivatives of benzothiazoles: Implications in immune system disorders through in vitro and in silico studies. *Bioorganic Chemistry*, 64, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.11.004>

Kinar, N. J., & Pomeroy, J. W. (2015). Measurement of the physical properties of the snowpack. *Reviews of Geophysics*, 53(2), 481–544. <https://doi.org/10.1002/2015RG000481>

Kitamura, S. (2005). Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. *Toxicological Sciences*, 84(2), 249–259. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfi074>

- Kloepfer, A., Jekel, M., & Reemtsma, T. (2005). Occurrence, Sources, and Fate of Benzothiazoles in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3792–3798. <https://doi.org/10.1021/es048141e>
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1202–1211. Scopus. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Kong, L., Kadokami, K., Wang, S., Duong, H. T., & Chau, H. T. C. (2015). Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere*, 122, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.025>
- K'oreje, K. O., Okoth, M., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2020). Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. *Journal of Environmental Management*, 254, 109752. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109752>
- Kuch, H. M., & Ballschmiter, K. (2001). Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environmental Science and Technology*, 35(15), 3201–3206. Scopus. <https://doi.org/10.1021/es010034m>
- Kundakovic, M., & Champagne, F. A. (2011). Epigenetic perspective on the developmental effects of bisphenol A. *Brain, Behavior, and Immunity*, 25(6), 1084–1093. <https://doi.org/10.1016/j.bbi.2011.02.005>
- Laternus, F. (2001). Marine macroalgae in polar regions as natural sources for volatile organohalogenes. *Environmental Science and Pollution Research*, 8(2), 103–108. <https://doi.org/10.1007/BF02987302>

- Lebedev, A. T., Mazur, D. M., Polyakova, O. V., Kosyakov, D. S., Kozhevnikov, A. Y., Latkin, T. B., Andreeva Yu, I., & Artaev, V. B. (2018). Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya. *Environmental Pollution*, 239, 416–427. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.009>
- Leuenberger, C., Czuczwa, J., Tremp, J., & Giger, W. (1988). Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere*, 17(3), 511–515. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(88\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(88)90026-4)
- Levesque, S., Rodriguez, M. J., Serodes, J., Beaulieu, C., & Proulx, F. (2006). Effects of indoor drinking water handling on trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Research*, 40(15), 2921–2930. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.004>
- Liao, C., Kim, U.-J., & Kannan, K. (2018). A Review of Environmental Occurrence, Fate, Exposure, and Toxicity of Benzothiazoles. *Environmental Science & Technology*, 52(9), 5007–5026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05493>
- Liao, X., Zou, T., Chen, M., Song, Y., Yang, C., Qiu, B., Chen, Z.-F., Tsang, S. Y., Qi, Z., & Cai, Z. (2021). Contamination profiles and health impact of benzothiazole and its derivatives in PM_{2.5} in typical Chinese cities. *Science of The Total Environment*, 755, 142617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142617>
- Liu, J., & Martin, J. W. (2017). Prolonged Exposure to Bisphenol A from Single Dermal Contact Events. *Environmental Science & Technology*, 51(17), 9940–9949. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03093>
- Liu, J., Zhang, L., Lu, G., Jiang, R., Yan, Z., & Li, Y. (2021). Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111481. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111481>

- Liu, W., Xue, J., & Kannan, K. (2017). Occurrence of and exposure to benzothiazoles and benzotriazoles from textiles and infant clothing. *Science of The Total Environment*, 592, 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.090>
- Lunde, G., Gether, J., Gjøs, N., & Lande, M.-B. S. (1977). Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmospheric Environment (1967)*, 11(11), 1007–1014. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(77\)90229-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(77)90229-3)
- Macdonald, R., Mackay, D., & Hickie, B. (2002). A new approach suggests that phenomena, such as bioconcentration, biomagnification, and bioaccumulation, result from two fundamental processes. *Environ. Sci. Technology*, 36(23), 456A-462A.
- Malliarou, E., Collins, C., Graham, N., & Nieuwenhuijsen, M. (2005). Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Research*, 39(12), 2722–2730. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.052>
- Mangiapan, S., Benfenati, E., Grasso, P., Terreni, M., Pregolato, M., Pagani, G., & Barceló, D. (1997). Metabolites of Alachlor in Water: Identification by Mass Spectrometry and Chemical Synthesis. *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3637–3646. <https://doi.org/10.1021/es970380x>
- Martin, J. W., Franklin, J., Hanson, M. L., Solomon, K. R., Mabury, S. A., Ellis, D. A., Scott, B. F., & Muir, D. C. G. (2000). Detection of Chlorodifluoroacetic Acid in Precipitation: A Possible Product of Fluorocarbon Degradation. *Environmental Science & Technology*, 34(2), 274–281. <https://doi.org/10.1021/es990935j>
- Martin, J. W., Mabury, S. A., Wong, C. S., Noventa, F., Solomon, K. R., Alae, M., & Muir, D. C. G. (2003). Airborne Haloacetic Acids. *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2889–2897. <https://doi.org/10.1021/es026345u>

- Martínez, D., Borrull, F., & Calull, M. (1999). Evaluation of different electrolyte systems and on-line preconcentrations for the analysis of haloacetic acids by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 835(1–2), 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)01036-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)01036-X)
- McConnell, O., & Fenical, W. (1977). Halogen chemistry of the red alga *Asparagopsis*. *Phytochemistry*, 16(3), 367–374. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(77\)80067-8](https://doi.org/10.1016/0031-9422(77)80067-8)
- Meng, X.-Z., Venkatesan, A. K., Ni, Y.-L., Steele, J. C., Wu, L.-L., Bignert, A., Bergman, Å., & Halden, R. U. (2016). Organic Contaminants in Chinese Sewage Sludge: A Meta-Analysis of the Literature of the Past 30 Years. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5454–5466. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05583>
- Mesnage, R., Phedonos, A., Arno, M., Balu, S., Corton, J. C., & Antoniou, M. N. (2017). *Transcriptome profiling reveals bisphenol A alternatives activate estrogen receptor alpha in human breast cancer cells*. <https://doi.org/10.1101/112862>
- Moghaddam, A. P., Abbas, R., Fisher, J. W., Stavrou, S., & Lipscomb, J. C. (1996). Formation of Dichloroacetic Acid by Rat and Mouse Gut Microflora, an in Vitro Study. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 228(2), 639–645. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1996.1709>
- Molina-Molina, J. M., Jiménez-Díaz, I., Fernández, M. F., Rodríguez-Carrillo, A., Peinado, F. M., Mustieles, V., Barouki, R., Piccoli, C., Olea, N., & Freire, C. (2019). Determination of bisphenol A and bisphenol S concentrations and assessment of estrogen- and anti-androgen-like activities in thermal paper receipts from Brazil, France, and Spain. *Environmental Research*, 170, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.046>
- Moreman, J., Lee, O., Trznadel, M., David, A., Kudoh, T., & Tyler, C. R. (2017). Acute Toxicity, Teratogenic, and Estrogenic Effects of Bisphenol A and Its Alternative Replacements Bisphenol

- S, Bisphenol F, and Bisphenol AF in Zebrafish Embryo-Larvae. *Environmental Science & Technology*, 51(21), 12796–12805. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03283>
- Moser, K. A., Baron, J. S., Brahney, J., Oleksy, I. A., Saros, J. E., Hundey, E. J., Sadro, S., Kopáček, J., Sommaruga, R., Kainz, M. J., Strecker, A. L., Chandra, S., Walters, D. M., Preston, D. L., Michelutti, N., Lepori, F., Spaulding, S. A., Christianson, K. R., Melack, J. M., & Smol, J. P. (2019). Mountain lakes: Eyes on global environmental change. *Global and Planetary Change*, 178, 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.04.001>
- Muellner, M. G., Attene-Ramos, M. S., Hudson, M. E., Wagner, E. D., & Plewa, M. J. (2010). Human cell toxicogenomic analysis of bromoacetic acid: A regulated drinking water disinfection by-product. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 51(3), 205–214. <https://doi.org/10.1002/em.20530>
- Müller, S. R., Zweifel, H., Kinnison, D. J., Jacobsen, J. A., Meier, M. A., Ulrich, M. M., & Schwarzenbach, R. P. (1996a). Occurrence, sources, and fate of trichloroacetic acid in swiss waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9), 1470–1478. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150907>
- Müller, S. R., Zweifel, H.-R., Kinnison, D. J., Jacobsen, J. A., Meier, M. A., Ulrich, M. M., & Schwarzenbach, R. P. (1996b). Occurrence, sources, and fate of trichloroacetic acid in Swiss waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9), 1470–1478. Scopus. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150907>
- Naccarato, A., Gionfriddo, E., Sindona, G., & Tagarelli, A. (2014). Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzosulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine. *Journal of Chromatography A*, 1338, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.089>

- Naddeo, V., Secondes, M. F. N., Borea, L., Hasan, S. W., Ballesteros, F., & Belgiorno, V. (2020). Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®). *Ultrasonics Sonochemistry*, 68, 105237. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105237>
- Natangelo, M., Mangiapan, S., Bagnati, R., Benfenati, E., & Fanelli, R. (1999). Increased concentrations of nitrophenols in leaves from a damaged forestal site. *Chemosphere*, 38(7), 1495–1503. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00370-1)
- Ni, H.-G., Lu, F.-H., Luo, X.-L., Tian, H.-Y., & Zeng, E. Y. (2008). Occurrence, Phase Distribution, and Mass Loadings of Benzothiazoles in Riverine Runoff of the Pearl River Delta, China. *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1892–1897. <https://doi.org/10.1021/es071871c>
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kusk, K. O., Wollenberger, L., Santos, E. M., Paull, G. C., Van Look, J. W., & Tyler, C. R. (2008). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Biological Sciences*. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0242>
- Oller, I., & Malato, S. (2021). Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100458. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100458>
- O'Malley, E., McLachlan, M. S., O'Brien, J. W., Verhagen, R., & Mueller, J. F. (2021). The presence of selected UV filters in a freshwater recreational reservoir and fate in controlled experiments. *Science of The Total Environment*, 754, 142373. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142373>
- Parvez, S., Ashby, J. L., Kimura, S. Y., & Richardson, S. D. (2019). Exposure Characterization of Haloacetic Acids in Humans for Exposure and Risk Assessment Applications: An Exploratory Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(3), 471. <https://doi.org/10.3390/ijerph16030471>

- Pastorino, P., Prearo, M., Bertoli, M., Abete, M. C., Dondo, A., Salvi, G., Zaccaroni, A., Elia, A. C., & Pizzul, E. (2020). Accumulation of As, Cd, Pb, and Zn in sediment, chironomids and fish from a high-mountain lake: First insights from the Carnic Alps. *Science of The Total Environment*, 729, 139007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139007>
- Patel, R. V., Patel, P. K., Kumari, P., Rajani, D. P., & Chikhalia, K. H. (2012). Synthesis of benzimidazolyl-1,3,4-oxadiazol-2ylthio-N-phenyl (benzothiazolyl) acetamides as antibacterial, antifungal and antituberculosis agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.03.033>
- Picone, M., Distefano, G. G., Marchetto, D., Russo, M., Vecchiato, M., Gambaro, A., Barbante, C., & Ghirardini, A. V. (2021). Fragrance materials (FMs) affect the larval development of the copepod *Acartia tonsa*: An emerging issue for marine ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 215, 112146. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112146>
- Plewa, M. J., Kargalioglu, Y., Vankerk, D., Minear, R. A., & Wagner, E. D. (2002). Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 40(2), 134–142. <https://doi.org/10.1002/em.10092>
- Plewa, M. J., Wagner, E. D., Richardson, S. D., Thruston, A. D., Woo, Y.-T., & McKague, A. B. (2004). Chemical and Biological Characterization of Newly Discovered Iodoacid Drinking Water Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology*, 38(18), 4713–4722. <https://doi.org/10.1021/es049971v>
- Pogorzelski, S. J., Rochowski, P., Grzegorzczak, M., & Boniewicz-Szmyt, K. (2021). Snowpack-stored atmospheric surface-active contaminants traced with snowmelt water surface film rheology. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(5), 5443–5454. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10874-1>

- Prat, C., Besalú, E., Bañeras, L., & Anticó, E. (2011). Multivariate analysis of volatile compounds detected by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography: A tool for sensory classification of cork stoppers. *Food Chemistry*, *126*(4), 1978–1984.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.057>
- Prieto, A., Schrader, S., & Moeder, M. (2010). Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography–mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, *1217*(38), 6002–6011.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.070>
- Ramakrishna, M., Agnishwar, G., Swati, C., & Koyeli, G. (2021). Bisphenol A-an Overview on its Effect on Health and Environment. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, *12*(1), 105–119. <https://doi.org/10.33263/BRIAC121.105119>
- Reddy, C. M., & Quinn, J. G. (1997). Environmental Chemistry of Benzothiazoles Derived from Rubber. *Environmental Science & Technology*, *31*(10), 2847–2853.
<https://doi.org/10.1021/es970078o>
- Reimann, S., Grob, K., & Frank, H. (1996). Chloroacetic Acids in Rainwater. *Environmental Science & Technology*, *30*(7), 2340–2344. <https://doi.org/10.1021/es9507776>
- Richardson, S. D. (2012). Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, *84*(2), 747–778. <https://doi.org/10.1021/ac202903d>
- Richardson, S. D., Fasano, F., Ellington, J. J., Crumley, F. G., Buettner, K. M., Evans, J. J., Blount, B. C., Silva, L. K., Waite, T. J., Luther, G. W., McKague, A. B., Miltner, R. J., Wagner, E. D., & Plewa, M. J. (2008). Occurrence and Mammalian Cell Toxicity of Iodinated Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, *42*(22), 8330–8338.
<https://doi.org/10.1021/es801169k>

- Richardson, S., Plewa, M., Wagner, E., Schoeny, R., & Demarini, D. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- Rodil, R., Quintana, J. B., Basaglia, G., Pietrogrande, M. C., & Cela, R. (2010). Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(41), 6428–6435. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.020>
- Rodriguez, M. J., Serodes, J., & Roy, D. (2007). Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water Research*, 41(18), 4222–4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.048>
- Römpf, A., Klemm, O., Fricke, W., & Frank, H. (2001). Haloacetates in Fog and Rain. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1294–1298. <https://doi.org/10.1021/es0012220>
- Rosenfeld, C. S. (2017). Neuroendocrine disruption in animal models due to exposure to bisphenol A analogues. *Frontiers in Neuroendocrinology*, 47, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.yfrne.2017.08.001>
- Rubin, B. S. (2011). Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127(1–2), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.05.002>
- Rudel, R. A., Camann, D. E., Spengler, J. D., Korn, L. R., & Brody, J. G. (2003). Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4543–4553. <https://doi.org/10.1021/es0264596>

- Salas, D., Borrull, F., Marcé, R. M., & Fontanals, N. (2016). Study of the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1444, 21–31.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.03.053>
- Santhi, V. A., Sakai, N., Ahmad, E. D., & Mustafa, A. M. (2012). Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. *Science of The Total Environment*, 427–428, 332–338.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.041>
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Schirmer, K., Tanneberger, K., Kramer, N., Volker, D., Scholz, S., Hafner, C., Lee, L., Bols, N., & Hermens, J. (2008). Developing a list of reference chemicals for testing alternatives to whole fish toxicity tests. *Aquatic Toxicology*, 90(2), 128–137.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.08.005>
- Schrimpf, E., Thomas, W., & Herrmann, R. (1979). Regional patterns of contaminants (PAH, pesticides and trace metals) in snow of Northeast Bavaria and their relationship to human influence and orographic effects. *Water, Air, and Soil Pollution*, 11(4).
<https://doi.org/10.1007/BF00283439>
- Schwikowski, M., Barbante, C., Doering, T., Gaeggeler, H. W., Boutron, C., Schotterer, U., Tobler, L., Van De Velde, K., Ferrari, C., Cozzi, G., Rosman, K., & Cescon, P. (2004). Post-17th-Century Changes of European Lead Emissions Recorded in High-Altitude Alpine Snow and Ice. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 957–964. <https://doi.org/10.1021/es034715o>

- Scott, B. F., MacTavish, D., Spencer, C., Strachan, W. M. J., & Muir, D. C. G. (2000). Haloacetic Acids in Canadian Lake Waters and Precipitation. *Environmental Science & Technology*, *34*(20), 4266–4272. <https://doi.org/10.1021/es9908523>
- Scott, B. F., Spencer, C., Martin, J. W., Barra, R., Bootsma, H. A., Jones, K. C., Johnston, A. E., & Muir, D. C. G. (2005). Comparison of Haloacetic Acids in the Environment of the Northern and Southern Hemispheres. *Environmental Science & Technology*, *39*(22), 8664–8670. <https://doi.org/10.1021/es0501181>
- Scott, B. F., Spencer, C., Marvin, C. H., Mactavish, D. C., & Muir, D. C. G. (2002). Distribution of haloacetic acids in the water columns of the Laurentian Great Lakes and Lake Malawi. *Environmental Science and Technology*, *36*(9), 1893–1898. Scopus. <https://doi.org/10.1021/es011156h>
- Seo, K. W., Park, M., Kim, J. G., Kim, T. W., & Kim, H. J. (2000). Effects of benzothiazole on the xenobiotic metabolizing enzymes and metabolism of acetaminophen. *Journal of Applied Toxicology*, *20*(6), 427–430. [https://doi.org/10.1002/1099-1263\(200011/12\)20:6<427::AID-JAT707>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1099-1263(200011/12)20:6<427::AID-JAT707>3.0.CO;2-#)
- Sone, K., Hinago, M., Kitayama, A., Morokuma, J., Ueno, N., Watanabe, H., & Iguchi, T. (2004). Effects of 17 β -estradiol, nonylphenol, and bisphenol-A on developing *Xenopus laevis* embryos. *General and Comparative Endocrinology*, *138*(3), 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2004.06.011>
- Sonne, C., Dietz, R., Jenssen, B. M., Lam, S. S., & Letcher, R. J. (2021). Emerging contaminants and biological effects in Arctic wildlife. *Trends in Ecology & Evolution*, *36*(5), 421–429. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2021.01.007>
- Speltini, A., Sturini, M., Maraschi, F., Porta, A., & Profumo, A. (2016). Fast low-pressurized microwave-assisted extraction of benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide

compounds from soil samples. *Talanta*, *147*, 322–327.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.074>

Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., & Oblock, S. T. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, *36*(10), 2149–2173.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10133-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10133-3)

Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Arvaniti, O. S., Asimakopoulos, A. G., Samaras, V. G., Ajibola, A., Mamais, D., & Lekkas, T. D. (2013). Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*, *463–464*, 1067–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.087>

Stengle, T. R., Lichtenberg, J. J., & Houston, C. S. (1973). Sampling of Glacial Snow for Pesticide Analysis on the High Plateau Glacier of Mount Logan. *Arctic*, *26*(4), 269–348.

<https://doi.org/10.14430/arctic2933>

Tanabe, S., Hidaka, H., & Tatsukawa, R. (1983). PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, *12*(2), 277–288.

[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(83\)90171-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(83)90171-6)

Tsui, M. M. P., Leung, H. W., Wai, T.-C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P. K. S., & Murphy, M. B. (2014). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Research*, *67*, 55–65.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.013>

Usman, A., Ikhlas, S., & Ahmad, M. (2019). Occurrence, toxicity and endocrine disrupting potential of Bisphenol-B and Bisphenol-F: A mini-review. *Toxicology Letters*, *312*, 222–227.

<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2019.05.018>

- Van De Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C., & Boutron, C. (2000). Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment*, *34*(19), 3117–3127.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00434-3)
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, *24*(2), 139–177.
<https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>
- Vecchiato, M., Barbaro, E., Spolaor, A., Burgay, F., Barbante, C., Piazza, R., & Gambaro, A. (2018). Fragrances and PAHs in snow and seawater of Ny-Ålesund (Svalbard): Local and long-range contamination. *Environmental Pollution*, *242*, 1740–1747.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.095>
- Vendemiatti, J. A. S., Camparotto, N. G., Vidal, C., Cristale, J., Agapito, E. V. D. M., Oliveira, Á. C., Rodrigues, E. A., Montagner, C. C., Umbuzeiro, G. A., & Prediger, P. (2021). New benzotriazoles generated during textile dyeing process: Synthesis, hazard, water occurrence and aquatic risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, *403*, 123732.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123732>
- Venugopala, K. N., Krishnappa, M., Nayak, S. K., Subrahmanya, B. K., Vaderapura, J. P., Chalannavar, R. K., Gleiser, R. M., & Odhav, B. (2013). Synthesis and antimosquito properties of 2,6-substituted benzo[d]thiazole and 2,4-substituted benzo[d]thiazole analogues against *Anopheles arabiensis*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *65*, 295–303.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.04.061>
- Veysseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C., de Velde, K. V., Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., & Boutron, C. (2001). Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: Initial results. *Atmospheric Environment*.

- Villa, S., Negrelli, C., Maggi, V., Finizio, A., & Vighi, M. (2006). Analysis of a firm core for assessing POP seasonal accumulation on an Alpine glacier. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.006>
- Villanueva, C. M., Gracia-Lavedan, E., Bosetti, C., Righi, E., Molina, A. J., Martín, V., Boldo, E., Aragonés, N., Perez-Gomez, B., Pollan, M., Acebo, I. G., Altzibar, J. M., Zabala, A. J., Ardanaz, E., Peiró, R., Tardón, A., Chirlaque, M. D., Tavani, A., Polesel, J., ... Kogevinas, M. (2017). Colorectal Cancer and Long-Term Exposure to Trihalomethanes in Drinking Water: A Multicenter Case–Control Study in Spain and Italy. *Environmental Health Perspectives*, 125(1), 56–65. <https://doi.org/10.1289/EHP155>
- Vogel, S. A. (2009). The Politics of Plastics: The Making and Unmaking of Bisphenol A “Safety”. *American Journal of Public Health*, 99(S3), S559–S566. <https://doi.org/10.2105/AJPH.2008.159228>
- Von Goetz, N., Pirow, R., Hart, A., Bradley, E., Poças, F., Arcella, D., Lillegard, I. T. L., Simoneau, C., Van Engelen, J., Husoy, T., Theobald, A., & Leclercq, C. (2017). Including non-dietary sources into an exposure assessment of the European Food Safety Authority: The challenge of multi-sector chemicals such as Bisphenol A. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 85, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.02.004>
- Von Sydow, L., Borden, H., & Grimvall, A. (1999). Chloroacetates in snow, firn and glacier ice. *Chemosphere*, 39(14), 2479–2488. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00160-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00160-5)
- Von Sydow, L. M., Grimvall, A. B., Borén, H. B., Laniewski, K., & Nielsen, A. T. (2000). Natural Background Levels of Trifluoroacetate in Rain and Snow. *Environmental Science & Technology*, 34(15), 3115–3118. <https://doi.org/10.1021/es9913683>

- Von Sydow, L. M., Nielsen, A. T., Grimvall, A. B., & Borén, H. B. (2000). Chloro- and Bromoacetates in Natural Archives of Firm from Antarctica. *Environmental Science & Technology*, 34(2), 239–245. <https://doi.org/10.1021/es9812150>
- Vorkamp, K., Balmer, J., Hung, H., Letcher, R. J., & Rigét, F. F. (2019). A review of chlorinated paraffin contamination in Arctic ecosystems. *Emerging Contaminants*, 5, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.06.001>
- Wan, Y., Xue, J., & Kannan, K. (2016). Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 311, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.057>
- Wang, L., Asimakopoulos, A. G., & Kannan, K. (2015). Accumulation of 19 environmental phenolic and xenobiotic heterocyclic aromatic compounds in human adipose tissue. *Environment International*, 78, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.02.015>
- Wang, L., Asimakopoulos, A. G., Moon, H.-B., Nakata, H., & Kannan, K. (2013). Benzotriazole, Benzothiazole, and Benzophenone Compounds in Indoor Dust from the United States and East Asian Countries. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4752–4759. <https://doi.org/10.1021/es305000d>
- Wania, F. (1999). On the origin of elevated levels of persistent chemicals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 6(1), 11–19. <https://doi.org/10.1007/BF02987114>
- Wania, F., Ho, J. T., Jia, C. Q., & Mackay, D. (1998). The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals. *Environmental Pollution*.
- Wania, F., & Mackay, Donald. (1993). Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions. *Ambio*, 22(1), 10–18.

- Wania, F., & Mackay, Donald. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11(1), N2–N3. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)80026-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)80026-4)
- Wania, F., & Westgate, J. N. (2008). On the Mechanism of Mountain Cold-Trapping of Organic Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 42(24), 9092–9098. <https://doi.org/10.1021/es8013198>
- Weissflog, L., Pfennigsdorff, A., Martinez-Pastur, G., Puliafito, E., Figueroa, D., Elansky, N., Nikonov, V., Putz, E., & Kru, G. (2001). Trichloroacetic acid in the vegetation of polluted and remote areas of both hemispheres Part I. Its formation, uptake and geographical distribution. *Atmospheric Environment*.
- Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kanno, J., McLachlan, J. A., Nadal, A., Sonnenschein, C., Watson, C. S., Zoeller, R. T., & Belcher, S. M. (2007). In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive Toxicology*, 24(2), 178–198. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.010>
- Wick, A., Fink, G., & Ternes, T. A. (2010). Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(14), 2088–2103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.079>
- Wilson, R. I., & Mabury, S. A. (2000). Photodegradation of Metolachlor: Isolation, Identification, and Quantification of Monochloroacetic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(3), 944–950. <https://doi.org/10.1021/jf990618w>

- Woolard, F. X., Moore, R. E., & Roller, P. P. (1976). Halogenated acetamides, but-3-en-2-ols, and isopropanols from *asparagopsis taxiformis* (delile) trev. *Tetrahedron*, *32*(22), 2843–2846.
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80134-2](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)80134-2)
- Wujcik, C. E., Cahill, T. M., & Seiber, J. N. (1999). Determination of Trifluoroacetic Acid in 1996–1997 Precipitation and Surface Waters in California and Nevada. *Environmental Science & Technology*, *33*(10), 1747–1751. <https://doi.org/10.1021/es980697c>
- Wujcik, C. E., Zehavi, D., & Seiber, J. N. (1998). Trifluoroacetic acid levels in 1994–1996 fog, rain, snow and surface waters from California and Nevada. *Chemosphere*, *36*(6), 1233–1245.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10044-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10044-3)
- Xu, & Weisel, C. P. (2003). Inhalation Exposure to Haloacetic Acids and Haloketones during Showering. *Environmental Science & Technology*, *37*(3), 569–576.
<https://doi.org/10.1021/es025747z>
- Yu, H., Ren, L., Huang, X., Xie, M., He, J., & Xiao, H. (2019). Iodine speciation and size distribution in ambient aerosols at a coastal new particle formation hotspot in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(6), 4025–4039. <https://doi.org/10.5194/acp-19-4025-2019>
- Zablotskaya, A., Segal, I., Geronikaki, A., Eremkina, T., Belyakov, S., Petrova, M., Shestakova, I., Zvejniece, L., & Nikolajeva, V. (2013). Synthesis, physicochemical characterization, cytotoxicity, antimicrobial, anti-inflammatory and psychotropic activity of new N-[1,3-(benzo)thiazol-2-yl]- ω -[3,4-dihydroisoquinolin-2(1H)-yl]alkanamides. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *70*, 846–856. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.10.008>
- Zeng, F., Sherry, J. P., & Bols, N. C. (2016). Evaluating the toxic potential of benzothiazoles with the rainbow trout cell lines, RTgill-W1 and RTL-W1. *Chemosphere*, *155*, 308–318.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.079>

- Zhai, H., & Zhang, X. (2011). Formation and Decomposition of New and Unknown Polar Brominated Disinfection Byproducts during Chlorination. *Environmental Science & Technology*, 45(6), 2194–2201. <https://doi.org/10.1021/es1034427>
- Zhang, S.-H., Miao, D.-Y., Liu, A.-L., Zhang, L., Wei, W., Xie, H., & Lu, W.-Q. (2010). Assessment of the cytotoxicity and genotoxicity of haloacetic acids using microplate-based cytotoxicity test and CHO/HGPRT gene mutation assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 703(2), 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2010.08.014>