

## **PREMESSA**

Il lavoro svolto durante il Dottorato di ricerca (XXIII ciclo) ha avuto come obiettivo la valutazione dei livelli di contaminazione di specifici microinquinanti organici, rientranti nella famiglia dei POPs, in matrici ambientali provenienti dal territorio siciliano.

La ricerca ha riguardato le genericamente chiamate “Diossine” comprendenti sia le PCDD che i PCDF, nonché i Poli Cloro Bifenili.

La mia attività si è svolta in collaborazione con ARPA Sicilia con la quale l’Università di Palermo ha stipulato un Protocollo di Intesa.

ARPA Sicilia svolge le attività tecnico–scientifiche connesse all’esercizio delle funzioni di interesse regionale (di cui all’art. 1 del Decreto Legge 4 dicembre 1993 n.496, convertito dalla Legge 21 gennaio 1994 n.61, secondo quanto previsto dall’art. 90 della Legge Regionale 3 maggio 2001 n.6) in materia di prevenzione, vigilanza e controllo in materia ambientale. In tale ambito si colloca l’attività di tipo analitico, effettuata presso le diverse sedi provinciali, che investe tutti gli aspetti di interesse del settore e per la quale i laboratori di ARPA Sicilia sono dotati di struttura organizzativa e procedurale, apparecchiature di prelievo e di laboratorio all’avanguardia.

Il mio lavoro si è svolto presso la struttura S.T. di Palermo che ha conseguito più specifiche competenze nella ricerca di contaminanti organici in matrici ambientali (idrocarburi, IPA, PCB, PCDD/CDF).

## SCOPO

Il lavoro svolto durante il Dottorato di ricerca (XXIII ciclo) ha avuto come obiettivo la valutazione dei livelli di contaminazione di PCDD/Fs e PCB in matrici ambientali (suolo, sedimenti, acqua, e rifiuti) provenienti dal territorio siciliano.

Il lavoro si è svolto affrontando diversi aspetti:

- La valutazione dei livelli di contaminazione di Diossine espressi in TE al fine di stimare il range di diffusione nel territorio siciliano
- Lo studio dei profili di diffusione dei congeneri PCDD/F e PCB
- ACP per PCDD/F
- Report dei risultati per PCB.

Per fare ciò è stato necessario mettere a punto i metodi analitici adeguati. Abbiamo seguito le direttive dei metodi ufficialmente riconosciuti sia per PCDD/F (US EPA METHOD 1613B 1994) che per PCB (US EPA METHOD 1668B 2008).

La pubblicazione dei risultati per Diossine e Furani nel territorio siciliano costituisce il primo sforzo nella valutazione dei livelli di background nonché di eventuali contaminazioni dei siti industrialmente rilevanti.

## INTRODUZIONE

La convenzione di Stoccolma del 2001 è un trattato globale per la protezione della salute umana e dell'ambiente, che ha individuato i cosiddetti **POPs**, Persistent Organic Pollutants, ovvero sia composti organici la cui stabilità chimica è talmente elevata da costituire degli inquinanti pericolosi in quanto tali e per bioaccumulazione. <sup>[1]</sup>

Sono stati individuati 12 classi di composti definiti "The Dirty Dozen": pesticidi (Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Eptacloro, Mirex, Toxafene), prodotti industriali (Esaclorobenzene HCB, Policloro Bifenili PCBs), prodotti secondari non intenzionali (Diossine PCDD, Furani PCDF), e successivamente integrati dai NEW POPs: Alpha e Beta Esaclorocicloesano ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH), Lindane, Clordecone, perfluorooctano sulfonate (PFOS), Endosulfan e suoi isomeri, Esabromobifenile (HBB), Esabromodifenil etere and Eptabromodifenil etere (commerciale octabromodiphenil etere), Pentaclorobenzene, Acido Perfluorooctano solfonico, suoi Sali e perfluorooctano sulfonil fluoruro, Tetrabromodifenil etere e pentabromodifenil etere (commercial pentabromodifenil etere) (PBDE).

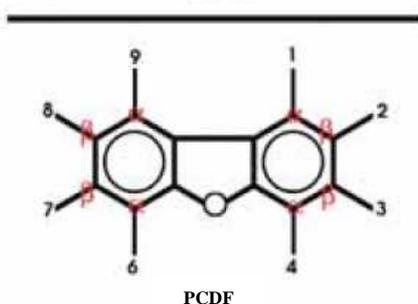
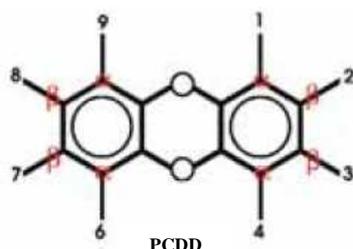
Ciascuno stato sottoscrittore tale accordo, tra cui l'Italia, si impegna a prendere provvedimenti per eliminare o ridurre il rilascio di POPs nell'ambiente.

[1] UNEP 2007

## 1. DIOSSINE E FURANI

### Aspetti generali PCDD/PCDF

Nell'uso corrente il termine improprio di "Diossine" indica un insieme di 210 sostanze chimiche aromatiche policlorurate che appartengono a due differenti famiglie chimiche, diossine e furani.



In maniera più appropriata le diossine sono solo le due famiglie: Poli-Cloro-Dibenzo-Diossine (PCDD o "diossine") **75 congeneri** e Dibenzo-Furani (PCDF o "furani") **135 congeneri**.

La tossicità delle *diossine* dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sull'anello aromatico.

Le più tossiche possiedono 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio  $\beta$  (posizioni 2,3,7,8) dell'anello aromatico e pochi o nessun

atomo di cloro legato agli atomi di carbonio  $\alpha$  dell'anello aromatico.

La 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) è il congenere maggiormente tossico ed ha 4 atomi di cloro nelle posizioni  $\beta$  e nessuno in  $\alpha$ .<sup>[2]</sup>

### Come si formano

Le diossine di per sé non rivestono alcuna utilità pratica, e non sono mai state prodotte intenzionalmente. Piuttosto sono sottoprodotti indesiderati di processi dell'industria chimica, o di processi di combustione e incenerimento e pertanto esistono da sempre.<sup>[3][4]</sup>

La loro formazione è favorita in presenza di composti aromatici clorurati ed in processi che avvengono ad elevate temperature.

Tra i processi chimici emergono quelli di produzione delle plastiche, di sbiancamento della carta, produzione di composti chimici (pesticidi e diserbanti clorurati), di produzione degli oli combustibili e nelle raffinerie.

Possibili fonti di diossine sono anche i processi di combustione che si possono distinguere in

[2] Van den Berg et al. 1998, [3] Harrad and Jones 1992, [4] Brzuzy and Hites, 1996

- combustioni incontrollate, tra le quali:
  - incendi accidentali ed all'aperto di materiali eterogenei (quali rifiuti urbani, pneumatici, ecc.); incendi boschivi ed eruzioni vulcaniche;
- combustioni controllate (volontarie) di:
  - rifiuti solidi urbani (incenerimento); fanghi (incenerimento);
  - carburante/combustibili nei processi di produzione del cemento;
  - carburante/combustibili nei processi di fusione dei metalli ferrosi e non;
- altre combustioni controllate per la produzione di energia:
  - trasporti (per l'utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati);
  - combustione di legno trattato; combustione di oli combustibili.

Come composti precursori della formazione di diossine troviamo il Pentaclorofenolo, i PCB (Policlorobifenili), le cloroparaffine negli oli usati, il cloro inorganico e le termoplastiche. Questi composti chimici vengono utilizzati per la produzione di conservanti del legno, di pesticidi, nell'industria del cuoio e della pelle in generale e nell'industria delle plastiche <sup>[5][6]</sup>

### **Caratteristiche Chimico-Fisiche e diffusione ambientale**

Le diossine sono quindi sostanze per lo più di origine antropica particolarmente stabili e persistenti.

Dal punto di vista chimico-fisico sono sostanze semivolatili, termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, altamente liposolubili, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica.

Il meccanismo primario di ingresso delle diossine nella catena alimentare terrestre, sembrerebbe essere la deposizione atmosferica in fase di vapore sulle foglie delle piante e sul terreno, e la successiva ingestione da parte degli animali.

A causa della loro presenza ubiquitaria nell'ambiente le *diossine* tendono, nel tempo, a bioaccumularsi nei tessuti ed organi dell'uomo e degli animali dando luogo a processi di biomagnificazione. Ciò si traduce nel fatto che anche una contaminazione ambientale a livelli inferiori a parti per miliardo può creare pericoli per l'uomo, ultimo anello della catena alimentare.

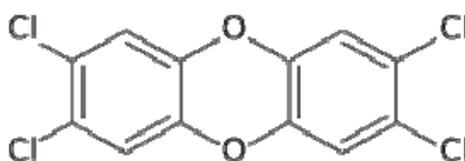
[5] UNEP 1999, [6] APAT "Diossine Furani e PCB" SBN 88-448-0173-6

## Tossicità

I danni biologici che sono adducibili al bioaccumulo di tali sostanze sono ampiamente descritti in letteratura e si sviluppano in termini di anomalie riproduttive, cancerogenesi, teratogenesi, epato e immuno tossicità, danni al sistema endocrino, danni tiroidei, diabete, Cloracne. La loro tossicità è dovuta all'esistenza di una proteina denominata Recettore AhR, recettore degli idrocarburi arilici (Aryl Hydrocarbon Receptor), che lega le diossine con altissima affinità. Per tale recettore ad oggi non è stato scoperto un ligando endogeno.<sup>[7]</sup>

Per riuscire a esprimere la tossicità dei singoli congeneri, è stato introdotto il concetto di Fattore di Tossicità Equivalente (TEF). I fattori di tossicità equivalente si basano sulla considerazione che i PCDD e i PCDF sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo strutturale di azione (attivazione del recettore Ah) e producono effetti tossici simili: proprio il legame tra le diossine e il recettore Ah è il passo chiave per il successivo innescarsi degli effetti tossici. I TEF vengono calcolati confrontando l'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD la cui affinità è considerata la più elevata in assoluto e alla quale è stato assegnato il valore unitario di riferimento.

La TCDD è stata riconosciuta quale agente cancerogeno per l'uomo (classificata gruppo 1) dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro<sup>[8]</sup>



Generalmente le diossine non sono presenti nelle diverse matrici come singoli composti, ma come miscele complesse dei diversi congeneri; inoltre non tutti i congeneri sono tossici o lo sono alla stessa maniera. Della totalità dei 210 congeneri esistenti solo **17** (7 PCDD e 10 PCDF rispettivamente) destano particolare preoccupazione dal punto di vista tossicologico. Essi hanno le quattro posizioni, sopra citate 2,3,7,8, degli anelli aromatici occupati da atomi di cloro.

[7] Schechter et al 2006, [8].IARC 1997

Per esprimere la concentrazione complessiva di diossine nelle diverse matrici si è introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene sommando i

prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni, espresse con l'unità di misura della matrice in cui vengono riscontrate ovvero:

$$TEQ = \sum_i C_i *TEF_i = \sum_i C_{PCDD} *TEF_i + C_{PCDF} *TEF_i + C_{PCB} *TEF_i$$

Per i TEF sono stati proposti due schemi di classificazione, il primo, sviluppato in ambito NATO, e utilizzato principalmente per misurare i livelli di concentrazione delle diossine nelle diverse matrici ambientali (acqua, aria, suolo) in relazione agli standard di qualità stabiliti da norme e regolamenti (sistema I-TEFs, International Toxicity Equivalent, 1988). Il secondo, sviluppato dall' Organizzazione Mondiale della Sanità, e utilizzato per valutare il grado di tossicità di questi composti in relazione agli effetti sulla salute umana (sistema WHO-TEFs, World Health Organization, 1998 e 2005). [2][9][10].

**Tabella 1:** Fattori di tossicità equivalente secondo NATO e WHO

PCDD/F	I-TEFs (NATO)	WHO-TEFs (1998)	WHO-TEFs (2005)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

(T=tetra, Pe=penta, Hx=hexa, Hp=hepta, O=octa)

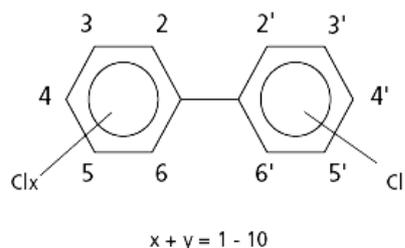
[2] Van den Berg et al. 1998, [9] Van den Berg et al. 2005, [10] NATO/CCMS, 1988

## 2. POLICLOROBIFENILI

### Aspetti generali Policlorobifenili (PCB)

I PCB sono composti organici clorurati simili alle diossine come struttura e comportamento chimico-fisico; essi sono stati espressamente prodotti dalle industrie per esigenze commerciali di vario genere, mentre le diossine sono i prodotti indesiderati di processi di combustione sia spontanei che di origine antropica.<sup>[6]</sup>

La struttura dei PCB è quella del bifenile dove alcuni atomi di idrogeno vengono sostituiti da atomi di cloro fino ad un massimo di dieci. Il totale dei congeneri esistenti è 209, la cui miscelazione forma i cosiddetti AROCLOR.



La nomenclatura IUPAC assegna ad ogni congenero un numero progressivo tra 1 e 209 al procedere della sostituzione. Le posizioni 2, 6, 2', 6' adiacenti al legame bifenilico sono le posizioni orto; le posizioni 3, 5, 3', 5' sono le meta, le 4, 4' sono le para.

La molecola di un PCB può ruotare attorno al legame tra i due anelli. Quando questi ultimi giacciono sullo stesso piano, la molecola risulta coplanare. La sostituzione in posizione orto limita la disposizione planare.

Le caratteristiche chimico-fisiche di tutti i 209 congeneri variano notevolmente e questa variabilità ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo dei singoli congeneri. Solo 12 PCB presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani e per tale motivo vengono denominati "PCB dioxin like", indicati con la sigla PCBdl.

### Caratteristiche Chimico-Fisiche e diffusione ambientale

Dal punto di vista chimico fisico si tratta di composti estremamente stabili sia termicamente che chimicamente, scarsamente biodegradabili e non infiammabili. L'elevata resistenza all'azione di agenti chimici e biologici è responsabile della elevata persistenza nell'ambiente. Sono poco volatili, scarsamente affini all'acqua e molto lipofili. Infine hanno una elevatissima costante dielettrica.

[6] APAT "Diossine Furani e PCB" SBN 88-448-0173-6

Sin dagli anni trenta sono stati ampiamente usati nel settore elettrotecnico in qualità di isolanti (nei condensatori e nei trasformatori), e successivamente come oli in varie apparecchiature (conduttore di calore per apparecchi per riscaldamento e raffreddamento, olio lubrificante per apparecchi operanti ad alte pressioni), e in numerosi processi di produzione per le materie plastiche, vernici, gomme, carta (in particolare carta carbone), calcestruzzi, tessili, ecc. in qualità di componenti elasticizzanti, infiammanti e isolanti.

Le fonti di immissione nell'ambiente possono essere di vario genere:

- perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato;
- discariche;
- migrazione di particelle ed emissione in atmosfera a seguito di evaporazione;
- incenerimento dei rifiuti;
- concimazione dei terreni con fanghi provenienti dalla depurazione di acque di scarico;
- combustione di oli usati;
- riserve di PCB nei sedimenti marini, fluviali e nei fanghi di dragaggio dei porti.

L'ampio campo di applicazione e l'uso massiccio che se ne è fatto, ha reso i PCB inquinanti ambientali ubiquitari.

### **Miscele commerciali**

I policlorobifenili sono stati prodotti da vari paesi industrializzati e messi in commercio come miscele, con diverse denominazioni: Aroclor (USA), Fenclor (Italia), Clophen (Germania), Phenoclor (Francia), ecc. <sup>[11]</sup>

Tali miscele si differenziano per la percentuale in peso di cloro presente. Abbinato al nome si trova un codice di quattro cifre: le prime due indicano gli atomi di carbonio del bifenile, 12 C, le seconde indicano la percentuale di cloro in massa nella miscela. Per esempio Aroclor 1260 indica una miscela contenente il 60% p/p di cloro. Unica eccezione è la miscela Aroclor 1016, che ha sempre 12 atomi di carbonio e il 42% p/p di cloro.

Differenti tipi di miscele sono state prodotte a diversi gradi di clorurazione. Le più diffuse sono: Aroclor 1260, Aroclor 1254, Aroclor 1242 e Aroclor 1016. <sup>[12]</sup>

[11] APAT IRSA-CNR, [12] United Nations Environment Programme. 1997

## Tossicità

La tossicità dei PCBdl viene classificata, come per le diossine, tramite un coefficiente di tossicità equivalente TEF stabilito dalla World Health Organization (illustrati in tabella 2), che permette il calcolo della tossicità equivalente (**TEQ**) espressa rispetto alla 2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina, la più tossica tra le diossine. I PCB sono complessivamente meno tossici delle diossine ma la loro ampia diffusione determina la loro pericolosità in termini di bioaccumulo e persistenza ambientale.

PCB dl	Congeneri	I-TEF	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
2,3,7,8-TCDD	<b>DIO_422</b>	1	1	1
<b>Non-orto-PCB</b>				
3,3',4,4'- TeCB	<b>77</b>		0.0001	0.0001
3,4,4',5- TeCB	<b>81</b>		0.0001	0.0003
3,3',4,4',5- PeCB	<b>126</b>		0.1	0.1
3,3',4,4',5,5'- HxCB	<b>169</b>		0.01	0.03
<b>Mono-orto-PCB</b>				
2,3,3',4,4'- PeCB	<b>105</b>		0.0001	0.00003
2,3,4,4',5- PeCB	<b>114</b>		0.0005	0.00003
2,3',4,4',5- PeCB	<b>118</b>		0.0001	0.00003
2',3,4,4',5- PeCB	<b>123</b>		0.0001	0.00003
2,3,3',4,4',5- HxCB	<b>156</b>		0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5'- HxCB	<b>157</b>		0.0005	0.00003
2,3',4,4',5,5'- HxCB	<b>167</b>		0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB	<b>189</b>		0.0001	0.00003
TeCB: Tetracloro bifenile; PeCB: Pentacloro bifenile; HxCB: Hesacloro bifenile; HpCB: Heptacloro bifenile				
[2] Van den Berg et al. 1998, [9] Van den Berg et al. 2005				

Gli elementi più importanti nel determinare lo stesso meccanismo di azione della 2,3,7,8-TCDD risultano essere le dimensioni molecolari e la conformazione planare dei congeneri dioxin like. Tali congeneri hanno gli atomi di cloro in posizione non-orto (non orto-sostituiti) (PCB coplanari) oppure un solo cloro in una delle quattro posizioni orto (PCB mono-orto clorurati).

È proprio questa somiglianza strutturale a far sì che i PCBdl agiscano, a livello cellulare (riconoscimento da parte delle proteina denominata Recettore AhR, recettore degli idrocarburi arilici (Aryl Hydrocarbon Receptor) che lega le diossine

con altissima affinità), in maniera simile alla 2,3,7,8-TCDD, interazione che non è possibile per i congeneri non dioxin like.

La tossicità diretta dei PCB non è molto alta, ma effetti devastanti sono dovuti al loro accumulo nei tessuti adiposi. Studi particolari hanno messo in evidenza una potenziale attività cancerogena, mutagena, teratogena ed effetti nocivi sulla riproduzione.<sup>[13]</sup>

I PCB vengono inoltre indicati come potenziali precursori, durante i processi di combustione, delle più tossiche diossine. Per effetto primariamente delle alte temperature di impiego in presenza di ossigeno, durante la produzione o la manipolazione dei PCB si possono formare PCDD e PCDF.

I PCBdl sono i più tossici e quindi particolarmente tenuti in considerazione. Nel valutare l'esposizione a tali inquinanti, però, bisogna considerare il fatto che sia l'azione dei dioxin like che quella dei congeneri non dioxin like contribuisce alla tossicità complessiva. Non può essere ignorato pertanto l'effetto dei PCB non-dioxin like in quanto questo può portare ad una sottostima dei potenziali effetti tossici delle miscele rilevate nell'ambiente, soprattutto quando i congeneri dioxin like non costituiscono la parte più rilevante della presenza di PCB in una matrice.

[13] P. Apostoli 2009

### 3. RIFERIMENTI NORMATIVI E VALORI LIMITE

Il testo unico in materia ambientale **D.Lgs. 152/2006** esprime i valori limite per PCDD/F e PCB nelle varie matrici ambientali. Di seguito vengono riportati alcuni limiti espressi nel testo di legge in relazione alle matrici suolo, sottosuolo e acqua, oggetto del lavoro di ricerca da me effettuato.

#### Suoli e acque sotterranee:

Parte IV- Norme in materia di gestione dei **rifiuti e di bonifica dei siti inquinati**, Allegati al titolo V, Allegato 5 “Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d’uso dei siti “

Vengono riportate le tabelle 1 e 2.

<b>Tabella 1: Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d’uso dei siti da bonificare</b>			
		<b>A</b>	<b>B</b>
		<b>Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale mg/Kg (espressi come ss)</b>	<b>Siti ad uso Commerciale e industriale mg/Kg (espressi come ss)</b>
	<b>Sommatoria PCDD/PCDF*</b>	<b>1*10<sup>-5</sup></b>	<b>1*10<sup>-4</sup></b>
	<b>PCB</b>	<b>0.06</b>	<b>5</b>

ss:sostanza secca

<b>Tabella 2: Concentrazione soglia di contaminazione nelle acque sotterranee</b>		
	sostanze	Valore limite (µ/l)
87	<b>Sommatoria PCDD/PCDF*</b>	<b>4*10<sup>-6</sup></b>
88	<b>PCB</b>	<b>0.01</b>

\*conversione in T.E.

#### Acque superficiali:

Parte III – “Norme in difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall’inquinamento e di gestione delle risorse idriche”, Allegato I- “Monitoraggio e classificazione delle acque in funzione degli obiettivi di qualità ambientale”. Viene riportata la tabella 1/B (Parametri aggiuntivi da monitorare nelle acque superficiali) nella quale non vengono citate le diossine ma solo alcuni PCB:

<b>Tabella 1/B Parametri aggiuntivi da monitorare nelle acque superficiali</b>	
11. Composti organici semivolatili	
PCB: 28, 52, 101, 118*, 126*, 138*, 153, 156*, 180	(*PCB_dl)

Le successive modifiche e integrazioni al testo D.L. n. 152/2006 sono di seguito illustrate.

La legislazione italiana relativa al monitoraggio delle acque deriva dall'applicazione in ambito nazionale di specifiche norme europee. La **Direttiva 2000/60/CE** istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque mentre la **Direttiva 2006/118/CE** si esprime in merito alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.

I decreti di recepimento in ambito nazionale sono il n. 30/2009 e n. 56/2009, dove sono indicati i valori per lo stato di qualità delle acque e i valori limite da rispettare.

**Decreto Legislativo 16 marzo 2009, n. 30: Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.**

Ai fini del raggiungimento degli obiettivi di cui agli articoli 76 e 77 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, successive modificazioni, ad integrazione delle disposizioni presenti alla Parte terza del medesimo decreto legislativo n. 152 del 2006, il DL n. 30/2009 definisce misure specifiche per prevenire e controllare l'inquinamento ed il depauperamento delle acque sotterranee, quali:

- a) criteri per l'identificazione e la caratterizzazione dei corpi idrici sotterranei;
- b) standard di qualità per alcuni parametri e valori soglia per altri parametri necessari alla valutazione del buono stato chimico delle acque sotterranee;
- c) criteri per individuare e per invertire le tendenze significative e durature all'aumento dell'inquinamento e per determinare i punti di partenza per dette inversioni di tendenza;
- d) criteri per la classificazione dello stato quantitativo;
- e) modalità per la definizione dei programmi di monitoraggio quali-quantitativo

Per quanto concerne il punto b), il “Buono stato delle acque sotterranee” viene stabilito attraverso i parametri dell' **ALLEGATO 3 (art. 2 comma1) Parte A.– Buono stato chimico, paragrafo A.2, “Valori soglia ai fini del buono stato chimico”**. Nella tabella 3, del presente decreto, vengono riportati i “Valori soglia da considerare ai sensi dell'art.3, comma 2”.

<b>Tabella 3: Valori soglia da considerare ai sensi dell'art.3, comma 2</b>	
<b>INQUINANTI</b>	<b>VALORI SOGLIA (µg/L)</b>
<b>DIOSSINE E FURANI</b>	
Sommatoria PCDD, PCDF	4*10 <sup>-6</sup>
<b>ALTRE SOSTANZE</b>	
<b>PCB</b>	0.01****
**** Il valore della sommatoria deve far riferimento ai seguenti congeneri: 28, 52, 77, 81, 95, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 177, 180, 183, 187, 189.	

Vista la Direttiva 2000/60/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque, il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in ambito nazionale pubblica il decreto di recepimento:

**Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56**, ovvero il Regolamento recante «**Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante “Norme in materia ambientale”, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo**».

L'Allegato 1 della parte terza del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, è sostituito, quindi, con l'Allegato 1 del decreto n.56/2009.

Nell'allegato 1 (MONITORAGGIO E CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE IN FUNZIONE DEGLI OBIETTIVI DI QUALITÀ AMBIENTALE) del decreto n. 56/2009 si stabiliscono i criteri per il monitoraggio e la classificazione dei corpi idrici superficiali e sotterranei.

Al paragrafo 2 si stabilisce la “Modalità per la classificazione dello Stato di qualità dei corpi idrici”, nella parte A lo “Stato delle Acque Superficiali”, paragrafo A.2.6 lo “Stato Chimico”.

Al fine di raggiungere o mantenere il buono stato chimico le regioni applicano per le sostanze dell'elenco di priorità (punti A.3.2.5 e A.3.3.4) gli standard di qualità ambientali così come riportati nelle tabelle 1A (Tab. 1/A Standard di qualità nella colonna d'acqua per le sostanze dell'elenco di priorità), 2A (Tab. 2/A Standard di qualità nei sedimenti), 3A (Tab. 3/A Standard di Qualità biota (Stato Chimico)) del presente allegato.

Al paragrafo A.2.7.1- “Standard di qualità ambientale per altre sostanze, non appartenenti all’elenco di priorità, nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione”, è presente la tabella 3/B nella quale sono riportati standard di qualità ambientale per la matrice sedimenti per alcune delle sostanze diverse da quelle dell’elenco di priorità.

Di seguito riporto i valori della tabella 3/B del citato decreto, per i parametri PCDD/F e PCB.

<b>Tabella 3/B: Standard di qualità ambientale per altre sostanze, non appartenenti all’elenco di priorità, nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione</b>	
Parametri	SQA-MA <sup>(1) (2)</sup>
PCB e Diossine	µg/Kg ss*
Sommatoria T.E. PCDD, PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili <sup>(4)</sup>	2*10 <sup>-3</sup>
PCB totali <sup>(5)</sup>	8
<p>(1) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).            (2) In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato ecologico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella.            (4) PCB diossina simili: 77, 81, 118, 126, 156, 169, 189, 105, 114, 123, 157, 167.            (5) PCB totali, lo standard è riferito alla sommatoria dei seguenti congeneri: PCB 28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 180.            *ss: sostanza secca            Elenco congeneri e relativi Fattori di Tossicità Equivalenti (EPA, 1989) e elenco congeneri PCB Diossina simili (WHO, 2005).</p>	

Si porta all’attenzione come per PCB totali si intende solo la somma di tredici congeneri.

### **Decreto Ministeriale 27 settembre 2010 Decreto Ammissibilità dei Rifiuti in Discarica**

Per quanto riguarda i rifiuti, oltre alla verifica della eventuale pericolosità, il controllo è legato al destino del rifiuto stesso. Qualora vada smaltito in discarica, è necessario che il rifiuto venga classificato come inerte, non pericoloso e pericoloso.

Il D.M. 27 sett 2010, Decreto Ammissibilità dei rifiuti in discarica, stabilisce appunto il criterio di ammissibilità in discarica dei rifiuti. Questi vengono conferiti in specifiche discariche in funzione della tipologia stessa della discarica. Nel D.M. vengono indicati i valori per PCB e PCDD/F per le varie tipologie di discarica, si veda tabella 1.

<b>Tabella 1: Decreto Ammissibilità dei Rifiuti in Discarica</b>			
<b>Risultati (mg/kg)</b>	<b>tipologia</b>		
	<b>inerti</b>	<b>non pericolosi</b>	<b>pericolosi</b>
<b>Sommatoria 29 PCB</b> (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189, 28, 52, 95, 99, 101, 110, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187)	1	10	50
Sommatoria PCDD, PCDF ( <b>conversione T.E.</b> )*	0,0001	0,002	0,01
*TEF tabella 4 del Decreto 27/09/2010 coincidenti con i TEF-WHO (2005)			

In tale decreto vengono citati i seguenti congeneri per PCB:

PCB congeneri definiti significativi:	28, 52, 95, 99, 101, 110, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187
PCB dioxin like	77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189

#### **4. ANALITI RICERCATI: 17 PCDD/F e PCB “TOTALI”**

Da quanto appena descritto emerge che la ricerca delle diossine si concentra sostanzialmente sui 17 congeneri 2,3,7,8 sostituiti nelle varie matrici ambientali e che il risultato analitico viene riportato come valore sommatorie in termini di TE.

Per i PCB il criterio di ricerca di specifici congeneri varia in funzione della matrice.

Per le analisi dei policlorobifenili un laboratorio di analisi deve essere in grado di quantificare tutti i 209 PCB oppure operare delle scelte per la ricerca di congeneri specifici in funzione delle sommatorie appena descritte.

Per quanto riguarda la valutazione della diffusione ambientale dei policlorobifenili, ARPA Sicilia fa riferimento ai risultati dei monitoraggi effettuati sul territorio nazionale dai quali è emerso che i PCB trovati nelle varie matrici ambientali esaminate non sono tutti i 209 esistenti. <sup>[14]</sup>

Il laboratorio Microinquinanti Organici (S.T. Palermo ARPA Sicilia) ha scelto di determinare i seguenti congeneri:

[14] APAT task force

- PCB previsti dal WHO (n. 12 congeneri definiti dioxin-like, 81, 77, 123, 118, 105, 114, 126, 167, 156, 157, 169, 189)\* seppur meno significativi in termini di distribuzione nell'ambiente (rappresentano circa il 10% dei totali) debbono comunque essere valutati al fine di stabilire la reale tossicità del campione;
- PCB previsti dal Piano Nazionale Residui (n. 18 congeneri, PCB 28, 52, 95, 101, 99, 110, 118, 105, 151, 149, 146, 153, 138, 187, 183, 177, 180, 170)<sup>o</sup>- Sono decisamente più significativi dei precedenti come distribuzione ambientale (circa il 60% dei totali), anche se non dal punto di vista tossicologico.
- PCB espressamente indicati nei testi di legge descritti sopra come nel DM 30/2009 che indica 29 congeneri (PCB 28, 52, 77, 81, 95, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 177, 180, 183, 187, 189)

Ad oggi, 2011, la S.T. di Palermo effettua la ricerca dei 29 congeneri (PCB 28, 52, 77\*, 81\*, 95, 99, 101, 105\*, 110, 114\*, 118\*, 123\*, 126\*, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156\*, 157\*, 167\*, 169\*, 170, 177, 180, 183, 187, 189\*) più la “Sommatoria PCB totali” intendendo con essa il valore complessivo della presenza di tutti i congeneri per famiglie di clorurazione da Tricloro bifenile a Eptacloro Bifenile.

Con la determinazione di soli 29 congeneri si ottiene una sommatoria in grado di rappresentare circa il 70% dei PCB ritrovati nell'ambiente comprendendo anche i PCB tossicologicamente più significativi e tutti i PCB normati nei testi di legge.

Infine il parametro “Sommatoria PCB totali” rende quasi completa l'informazione sul carico di contaminazione per PCB, stabilendo l'eventuale presenza delle famiglie da tri ad epta-CB.

La S.T. di Palermo sta ad oggi lavorando per la ricerca di tutti i 209 PCB (famiglie di clorurazione da mono a deca-CB) esistenti e potenzialmente presenti come inquinanti ambientali.

(\*PCBdl)

---

\*Sommatoria WHO (12): le linee guida proposte dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) prevedono la ricerca dei soli 12 congeneri definiti “dioxin-like”: 81, 77, 123, 118, 105, 114, 126, 167, 156, 157, 169, 189. I risultati dei singoli congeneri vengono sommati per ottenere il parametro sommatoria WHO.

<sup>o</sup>Sommatoria PNR (18): in analogia con quanto proposto dal WHO l'Istituto Superiore di Sanità ha avviato il Piano Nazionale Residui (PNR) prevede la ricerca in campo alimentare di 18 congeneri: 28, 52, 95, 101, 99, 110, 118, 105, 151, 149, 146, 153, 138, 187, 183, 177, 180, 170. Anche in questo caso i risultati dei singoli congeneri vengono sommati per ottenere il parametro Sommatoria PNR.

## **5. ANALISI MULTICOMPONENTE A LIVELLI DI ULTRA-TRACCE IN MATRICI COMPLESSE**

La determinazione di diossine e PCB è un problema analitico particolarmente complesso in prima istanza per la necessità di effettuare determinazioni a livelli di concentrazione particolarmente basse, dell'ordine dei ppt (ng/Kg)– ppq (pg/Kg), successivamente per la complessità delle matrici interessate (presenza simultanea di un gran numero di potenziali interferenti spesso a concentrazioni elevate). Infine, e non per importanza, è fondamentale effettuare delle determinazioni congenere-specifiche al fine di differenziare i congeneri più tossici da altri congeneri con proprietà chimico fisiche simili ma meno rilevanti dal punto di vista tossicologico.

Tutto ciò si traduce in specifiche necessità analitiche:

- Strumentazione avanzata: sistemi automatici per le fasi analitiche di estrazione e purificazione, nonché HR-GC per una efficace separazione degli analiti ed infine HR-MS per un determinazione specifica di ciascun congenere attraverso la determinazione della sua massa esatta.
- Personale qualificato

## **6. METODI UFFICIALI**

### **US EPA METHOD 1613 REVB 1994**

“Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS” <sup>[15]</sup>

### **US EPA METHOD 1668 REVB 2008**

“Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS” <sup>[16]</sup>

**Matrici: Acqua, Suoli, Sedimenti, Fanghi, Tessuti, ceneri, scorie, polveri**

[15] EPA METHOD 1613 [16] EPA METHOD 1668

## 7. SCHEMA IDENTIFICATIVO SOSTANZE RICERCATE

**Tabella 1:** Elenco congeneri PCDD/F

Congeneri nativi e marcati			Elenco nativi per RdP		Elenco nativi Ordine per Profili	
Nome congenere	ID	tipo	Nome congenere	ID	Nome congenere	ID
2378-TCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_485	IS	2378-TCDF	FUR_435	2378-TCDD	DIO_422
2378-TCDF	FUR_435		2378-TCDD	DIO_422	12378-PeCDD	DIO_506
2378-TCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_472	IS	12378-PeCDF	FUR_508	123478-HxCDD	DIO_604
2378-TCDD	DIO_422		23478-PeCDF	FUR_528	123678-HxCDD	DIO_605
12378-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_558	IS	12378-PeCDD	DIO_506	123789-HxCDD	DIO_608
12378-PeCDF	FUR_508		123478-HxCDF	FUR_604	1234678-HpCDD	DIO_701
23478-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_578	IS	123678-HxCDF	FUR_607	OCDD	DIO_801
23478-PeCDF	FUR_528		234678-HxCDF	FUR_616	2378-TCDF	FUR_435
12378-PeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_556	IS	123789-HxCDF	FUR_610	12378-PeCDF	FUR_508
12378-PeCDD	DIO_506		123478-HxCDD	DIO_604	23478-PeCDF	FUR_528
123478-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_654	IS	123678-HxCDD	DIO_605	123478-HxCDF	FUR_604
123478-HxCDF	FUR_604		123789-HxCDD	DIO_608	123678-HxCDF	FUR_607
123678-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_657	IS	1234678-HpCDF	FUR_701	234678-HxCDF	FUR_616
123678-HxCDF	FUR_607		1234789-HpCDF	FUR_704	123789-HxCDF	FUR_610
234678-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_666	IS	1234678-HpCDD	DIO_701	1234678-HpCDF	FUR_701
234678-HxCDF	FUR_616		OCDF	FUR_801	1234789-HpCDF	FUR_704
123789-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_660	IS	OCDD	DIO_801	OCDF	FUR_801
123789-HxCDF	FUR_610					
123478-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_654	IS				
123478-HxCDD	DIO_604					
123678-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_655	IS				
123678-HxCDD	DIO_605					
123789-HxCDD	DIO_608					
1234678-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_751	IS				
1234678-HpCDF	FUR_701					
1234789-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	FUR_754	IS				
1234789-HpCDF	FUR_704					
1234678-HpCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_751	IS				
1234678-HpCDD	DIO_701					
OCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> STD	FUR_851	IS				
OCDF	FUR_801					
OCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_851	IS				
OCDD	DIO_801					
1234-TCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_451	S				
123789-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	DIO_658	S				
2378-TCDD <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub>	DIO_440	Clean-up				

### Legenda Diossine/Furani

T= tetra, Pe= Penta, Hx= Esa, Hp= Epta, O= Octa, Cloro congeneri

IS= Internal standard (standard di estrazione, aggiunti all'inizio della procedura analitica)

S= Siringa (Standard di siringa, aggiunti alla fine della procedura analitica per la stima dei recuperi)

Clean-up= standard di Clean-up (standard di controllo della purificazione)

### Risultati PCDD/F

Singoli congeneri espresso in TE

Sommatoria PCDD-PCDF TOTALI espresso in TE

**Tabella 2:** Elenco congeneri PCB

Congeneri nativi e marcati			Elenco nativi per RdP	
Nome congenero	IUPAC	tipo	Nome congenero	Elenco nativi Ordine per Profili IUPAC
2,2',5,5'- TETRA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	52L	S	2,4,4' TRI-CB - <b>28</b>	28
2,2',4,5,5'- Penta-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	101L	S	2,2',5,5' TETRA-CB - <b>52</b>	52
2,2',3,4,4',5'- Esa-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	138L	S	3,3',4,4' TETRA-CB - <b>77</b>	77
2,2',3,3',5,5',6-Epta-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	178L	S	3,4,4',5 TETRA-CB - <b>81</b>	81
3,4,4',5- TETRA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	81L	IS	2,2',3,5',6 PENTA-CB - <b>95</b>	95
2,4,4'- TRI-CB	28		2,2',4,4',5 PENTA-CB - <b>99</b>	99
2,2',5,5'- TETRA-CB	52		2,2',4,5,5' PENTA-CB - <b>101</b>	101
3,4,4',5- TETRA-CB	81		2,3,3',4,4' PENTA-CB - <b>105</b>	105
3,3',4,4'- TETRA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	77L	IS	2,3,3',4',6 PENTA-CB - <b>110</b>	110
3,3',4,4'- TETRA-CB	77		2,3,4,4',5 PENTA-CB - <b>114</b>	114
2,3',4,4',5-Penta-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	123L	IS	2,3',4,4',5 PENTA-CB - <b>118</b>	118
2,2',3,5',6- PENTA-CB	95		2,3,4,4',5 PENTA-CB - <b>123</b>	123
2,2',4,5,5'- PENTA-CB	101		3,3',4,4',5 PENTA-CB - <b>126</b>	126
2,2',3,5',6- PENTA-CB	99		2,2',3,3',4,4' ESA-CB - <b>128</b>	128
2,3,3',4',6- PENTA-CB	110		2,2',3,4,4',5' ESA-CB - <b>138</b>	138
2,3',4,4',5- PENTA-CB	123		2,2',3,4',5,5' ESA-CB - <b>146</b>	146
2,3',4,4',5- PENTA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	118L	IS	2,2',3,4',5',6 ESA-CB - <b>149</b>	149
2,3',4,4',5- PENTA-CB	118		2,2',3,5,5',6 ESA-CB - <b>151</b>	151
2,3,4,4',5- PENTA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	114L	IS	2,2',4,4',5,5' ESA-CB - <b>153</b>	153
2,3,4,4',5- PENTA-CB	114		2,3,3',4,4',5 ESA-CB - <b>156</b>	156
2,3,3',4,4'- PENTA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	105L	IS	2,3,3',4,4',5' ESA-CB - <b>157</b>	157
2,3,3',4,4'- PENTA-CB	105		2,3',4,4',5,5' ESA-CB - <b>167</b>	167
3,3',4,4',5- PENTA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	126L	IS	3,3',4,4',5,5' ESA-CB - <b>169</b>	169
3,3',4,4',5- PENTA-CB	126		2,2',3,3',4,4',5 EPTA-CB - <b>170</b>	170
2,3',4,4',5,5'- ESA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	167L	IS	2,2',3,3',4,5',6 EPTA-CB - <b>177</b>	177
2,2',3,4',5',6- ESA-CB	149		2,2',3,4,4',5,5' EPTA-CB - <b>180</b>	180
2,2',3,5,5',6- ESA-CB	151		2,2',3,4,4',5',6 EPTA-CB - <b>183</b>	183
2,2',3,4',5,5'- ESA-CB	146		2,2',3,4',5,5',6 EPTA-CB - <b>187</b>	187
2,2',4,4',5,5'- ESA-CB	153		2,3,3',4,4',5,5' EPTA-CB - <b>189</b>	189
2,2',3,4,4',5'- ESA-CB	138			
2,3',4,4',5,5'- ESA-CB	167		<b>FAMIGLIE</b>	
2,3,3',4,4',5,- ESA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	156L	IS	MONO-CB	
2,2',3,3',4,4'- ESA-CB	128		DI-CB	
2,3,3',4,4',5,- ESA-CB	156		TRI_CB	
2,3,3',4,4',5'- ESA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	157L	IS	TETRA-CB	
2,3,3',4,4',5'- ESA-CB	157		PENTA-CB	
3,3',4,4',5,5'- ESA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	169L	IS	ESA-CB	
3,3',4,4',5,5'- ESA-CB	169		EPTA-CB	
2,3,3',4,4',5,5'- EPTA-CB <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	189L	IS	OCTA-CB	
2,2',3,4',5,5',6.- EPTA-CB	187		NONA-CB	
2,2',3,4,4',5',6.- EPTA-CB	183		DECA-CB	
2,2',3,3',4',5,6.- EPTA-CB	177			
2,2',3,4,4',5,5'- EPTA-CB	180			
2,2',3,3',4,4',5- EPTA-CB	170			
2,3,3',4,4',5,5'- EPTA-CB	189			

**Legenda PCB**

-CB = Cloro Bifenile

IS = Internal standard (standard di estrazione, aggiunti all'inizio della procedura analitica)

S = Siringa (Standard di siringa, aggiunti alla fine della procedura analitica per la stima dei recuperi)

L = Labeled (standard marcati)

**Risultati PCB**

Sommatoria PCB totali (29 PCB)

Sommatoria PCB dioxin-like (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)

Sommatoria PCB (28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 180)

Sommatoria PCB totali (FAMIGLIE TRI-EPTA)

## 8. PRINCIPIO DEL METODO (Diluizione Isotopica-HRGC/HRMS)

Il principio del metodo è basato sull'aggiunta sistematica ad ogni campione, degli standard di riferimento certificati e marcati,  $^{13}\text{C}_{12}$  per PCB e PCDD/PCDF, definiti standard di estrazione. L'aggiunta deve essere effettuata all'inizio della procedura di analisi. Si assume che il recupero di tali standard di riferimento marcati sia garanzia dell'avvenuto recupero degli isomeri nativi in quanto i marcati si comportano analogamente ai nativi durante tutte le fasi di lavorazione, in relazione alle proprietà chimiche e fisiche simili. Questo è il principio del metodo della diluizione isotopica.

Il metodo della Diluizione Isotopica è un'applicazione particolare del metodo di quantificazione analitica dello standard interno. Lo standard interno usato è un isotopomero del composto ricercato nell'analisi. Il metodo della Diluizione Isotopica consiste nell'aggiunta agli analiti di quantità note di sostanze analoghe arricchite in isotopi stabili ( $^{13}\text{C}_{12}$ ,  $^2\text{H}_1$ ). Una volta che l'equilibrio tra i composti marcati e nativi viene raggiunto, il totale recupero degli analiti non è richiesto perché il valore ricavato si basa sulla misura del rapporto tra gli analiti e gli analoghi isotopicamente arricchiti. L'accuratezza del metodo si basa proprio sulla stima di tale rapporto.

Il campione viene quindi addizionato di quantità note di "standard di estrazione" e viene sottoposto al procedimento di estrazione dei contaminanti con solventi opportuni. L'estratto organico derivante, concentrato, è sottoposto al procedimento di purificazione. Lo scopo principale della purificazione degli estratti consiste nel rimuovere le componenti della matrice che possono interferire nella separazione gascromatografica ed influenzare l'identificazione e la quantificazione mediante gas cromatografia e analizzatore di massa ad alta risoluzione.

Alla fine del procedimento, l'estratto purificato viene ripreso con una soluzione di standard di riferimento marcati con  $^{13}\text{C}_{12}$  "standard di siringa" immediatamente prima di iniettarli al HRGC/HRMS.

Per quanto riguarda la quantificazione dei risultati le perdite avutesi durante l'estrazione e la purificazione sono individuate e compensate usando i congeneri dei PCDD/PCDF e dei PCB marcati con  $^{13}\text{C}_{12}$ , aggiunti come standard di riferimento interni all'inizio del trattamento dell'aliquota di prova. In particolare la percentuale

di recupero si calcola dal rapporto tra le aree degli “standard” marcati di “estrazione” e quelli di “siringa” utilizzando gli opportuni fattori di risposta.

La quantificazione della concentrazione dei congeneri dei PCDD/PCDF, PCB nativi è effettuata solo dopo aver verificato che il recupero dei congeneri marcati non scenda sotto valori prefissati e definiti dai metodi (Table 7. EPA 1613, Table 6 EPA 1668).

Si effettuano, inoltre, dei controlli a livello della procedura di analisi e della retta di calibrazione. Per il controllo della retta di calibrazione, all’inizio di una sequenza di analisi viene iniettato al gas cromatografo accoppiato allo spettrometro di massa uno standard di verifica (VER) che corrisponde allo standard di calibrazione di concentrazione media rispetto al range di taratura.

Per il controllo della procedura di analisi, per ogni batch di campioni viene effettuata l’analisi di un campione definito OPR (Ongoing Precision and Recovery), ovverosia una matrice bianca additivata con gli standard nativi (ad una concentrazione stabilita dal metodo stesso e marcati) e con i marcati di estrazione, che subisce tutto il procedimento di analisi come se fosse un campione reale. Tramite l’OPR si verifica che il set di analisi sia andato a buon fine riferendosi ai range di accettabilità espressamente indicati nei metodi di riferimento. (Table 6. EPA 1613)

Per la quantificazione dei nativi si utilizzano i Fattori di Risposta ricavati tramite la retta di calibrazione precedentemente costruita con gli opportuni standard di calibrazione. I Fattori di risposta si stabiliscono tramite il rapporto tra le aree dei picchi degli ioni prescelti relativi al congenere specifico e le aree dei picchi degli ioni del corrispondenti al congenere marcato.

## 9. PARTE SPERIMENTALE

Il lavoro di messa a punto dei metodi per la ricerca delle diossine e dei policlorobifenili in matrice ambientale, ha visto come matrici di interesse: suoli, sedimenti, rifiuti e acque.

Lo studio ha affrontato la messa a punto di ciascuna fase analitica, l'estrazione, la purificazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa, con l'obiettivo di rientrare nei requisiti di qualità e accettabilità descritti dai metodi su citati. Essi indicano varie possibilità di scelta per ciascuna fase analitica e lasciano dei margini di modifica purchè comprovati con opportune verifiche.

Di seguito nell' Allegato 1 si riportano i "Fogli di Lavoro" che sono una sintesi delle fasi operative derivanti dallo studio effettuato su queste matrici.

### Fasi Analitiche

Il lavoro da me svolto ha avuto come obiettivo la scelta più opportuna nelle varie fasi analitiche e l'ottimizzazione delle stesse:

- Estrazione: ASE (Accelerated Solvent Extraction), Liquido-liquido <sup>[17]</sup> <sup>[18]</sup>
- Purificazione/separazione: purificazione acido-base, purificazione permanganato di potassio/acido solforico, sistema di purificazione/separazione multicolonna Power Prep (colonne silice acida/basica, colonna allumina, colonna carbone attivo carbopack) <sup>[19]</sup> <sup>[20]</sup>
- Separazione e identificazione gas cromatografica: scelta delle colonne capillari, studio della separazione gas cromatografica, studio della programmata termica temperatura
- Determinazione analitica mediante spettrometria di massa ad alta risoluzione: analizzatore di massa magnetico (strumento ibrido E/B): metodo di acquisizione di massa

### Schema di Analisi

Ogni batch di analisi consta del seguente ordine:

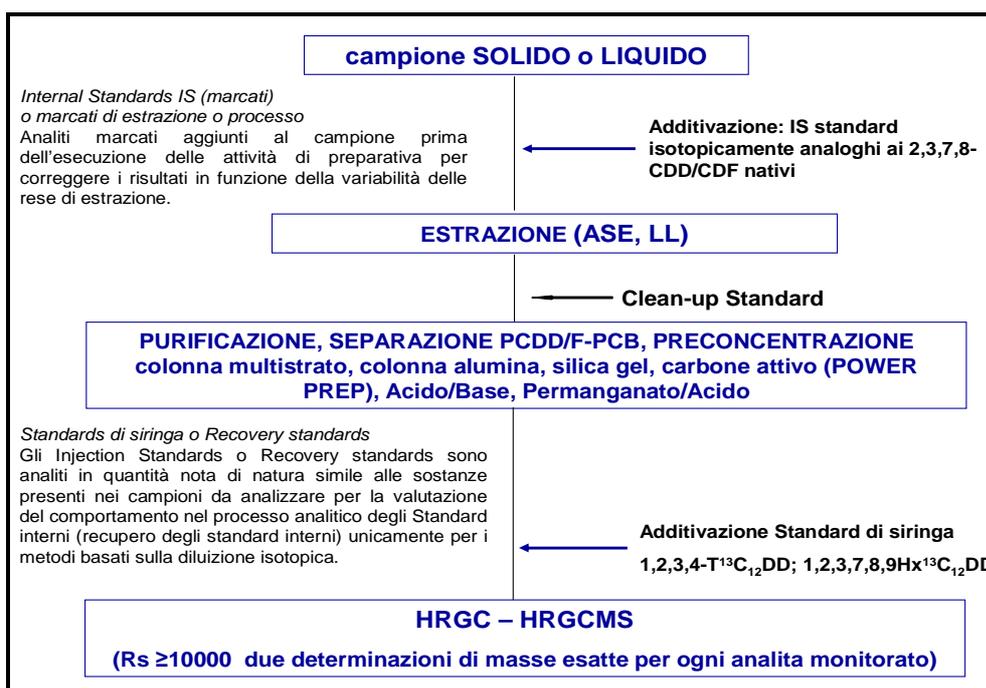
1. analisi bianco dei materiali: BIANCO
2. analisi OPR (Ongoing Precision and Recovery)
3. analisi CAMPIONI

[17] EPA 3545 [18] EPA 3510C [19] EPA 3650B [20] EPA 3665A

**BIANCO dei materiali:** Il bianco del metodo è usato per documentare l'assenza di eventuali contaminazioni dovute al processo analitico (impurezze dei solventi, contaminazioni della vetreria, contaminazioni ambientali). Il bianco segue il percorso analitico in modo analogo al campione. L'analisi definita "bianco" utilizza, nel caso di matrici solide, in luogo del campione, materiali solidi adsorbenti non contaminati (sabbia o materiali simili) preventivamente lavati con Diclorometano portati a 450°C per almeno 4 ore. In particolare nel mio lavoro ho utilizzato, come simulante di matrice, Terre di diatomee (Hydromatrix) pretrattata in muffola a 450°C per almeno 4 ore. Nel caso di matrici liquide, si utilizza come simulante di matrice acqua distillata o acqua minerale non contaminata. Si fortifica la matrice utilizzando solamente gli standard marcati  $^{13}\text{C}_{12}$ .

**OPR (Ongoing Precision and Recovery):** L'analisi definita "OPR" è effettuata analogamente al campione bianco, sul materiale che simula la matrice. In questo caso oltre ai marcati di estrazione  $^{13}\text{C}_{12}$ , si aggiungono gli standard dei nativi. L'OPR segue il percorso analitico in modo analogo al campione e serve per accertarsi che ciascuna fase del metodo si sia svolta correttamente nel batch di analisi in corso.

**CAMPIONI:** Si pesano accuratamente 5-7 g di campione solido (suolo o sedimenti) oppure 1-2 g nel caso di matrici particolarmente contaminate (rifiuti, fanghi, fly ash) e si additiva con gli standard marcati di estrazione (IS). In generale l'aliquota da sottoporre ad analisi deve prelevata dopo l'essiccazione all'aria. Il peso del campione deve essere comunque corretto per il valore di umidità stimato sul secco.



Per i suoli l'aliquota da sottoporre ad analisi deve essere inoltre pretrattata. Il campione essiccato all'aria, deve essere pestato quanto più omogeneamente possibile e setacciato. L'analisi si effettua sulla porzione secca di granulometria  $< 2$  mm. La parte restante sul setaccio costituisce lo scheletro. Si calcola così il valore della *percentuale di terra fine*.

Inoltre al momento dell'analisi viene stimato il valore dell'*umidità* su un'aliquota di terra fine secca (trattamento in stufa a  $105^{\circ}\text{C}$  per 24 h).

Il valore finale della concentrazione degli analiti ricercati viene espresso riferito al peso del campione sottoposto ad analisi, corretto sia per il valore di umidità e che della percentuale di terra fine, come previsto dalle normative vigenti (Allegato 2 del Titolo 5 D. Lgs. 152/2006).

## **9.1 Estrazione**

I metodi EPA prevedono varie tecniche di estrazione: soxhlet, LL, SPE (Solid Phase Extraction), PFE (Pressurized Fluid Extraction). L'estrazione nel metodo EPA 1613 è tra le procedure che possono essere modificate, purché siano effettuate le opportune verifiche sulle prestazioni della metodica come descritto al § 9.0 (Quality Assurance/Quality Control).

Per le matrici solide abbiamo messo a punto un metodo che prevede l'utilizzo del sistema automatizzato per la PFE (ASE, Accelerated Solvent Extraction) e per i liquidi l'estrazione liquido-liquido. L'estrazione ASE è la tecnica estrattiva in fase solida più performante e sicura. Il sistema è automatizzato, facilmente monitorabile, ed inoltre si elimina l'errore dovuto all'operatore. Il sistema è efficace in quanto effettua un'estrazione sulla matrice solida riscaldata attraverso opportuni solventi ad elevate pressioni.

### **9.1.1 Descrizione metodo ASE**

Per la messa a punto del metodo abbiamo iniziato dal solvente di estrazione. La miscela estraente scelta è costituita da **esano/acetone 1/10 v/v**. Il sistema prevede la preparazione delle celle di acciaio. Ciascun campione viene disperso con una matrice adsorbente solida, Hydromatrix, marcato con gli standard di estrazione e impaccato manualmente dentro le celle. Queste vengono riempite a strati cominciando da un filtro in PTFE, da 0.5 cm di solfato di sodio anidro e successivamente dal campione miscelato alla matrice adsorbente. In questa fase avviene la marcatura con gli

standard di estrazione. Infine altri 0.5 cm di solfato di sodio e un altro filtro in PTFE e si chiude la cella con degli specifici tappi a vite. Il tutto viene impaccato bene pressando con uno stantuffo. I tappi hanno un foro all'interno dei quali viene immesso il solvente di estrazione sotto pressione. Durante la fase di estrazione la cella viene riscaldata a 160 °C e successivamente viene immessa la miscela di estrazione a 2000 psi.

Abbiamo effettuato tre set di prove su Hydromatrix con numero di cicli differenti additivando il campione al livello del CS3 ovvero sia a metà della nostra retta di calibrazione, con concentrazione attesa dei nativi tetra 2 ppb, penta/esa ed epta 10 ppb, e 20 ppb per gli Octa. Di seguito riporto le prove effettuate sui 17 congeneri PCDD/F tabella 1. La stima dei recuperi ha permesso di determinare il numero di cicli di estrazione sufficienti per la fase estrattiva. Dal risultato ottenuto si deduce che sono sufficienti due cicli estrattivi per un'estrazione completa degli analiti.

<b>Tabella 1: Recuperi prove ASE</b>			
Congeneri/recuperi% medi (n=3)	Prova 1 ciclo	Prova 2 cicli	Prova 3 cicli
2378-TCDF 13C12 STD	10	85	88
2378-TCDF	---	---	---
2378-TCDD 13C12 STD	12	82	85
2378-TCDD	---	---	---
12378-PeCDF 13C12 STD	40	87	89
12378-PeCDF	---	---	---
23478-PeCDF 13C12 STD	32	92	91
23478-PeCDF	---	---	---
12378-PeCDD 13C12 STD	50	95	90
12378-PeCDD	---	---	---
123478-HxCDF 13C12 STD	60	88	91
123478-HxCDF	---	---	---
123678-HxCDF 13C12 STD	41	95	94
123678-HxCDF	---	---	---
234678-HxCDF 13C12 STD	33	91	92
234678-HxCDF	---	---	---
123789-HxCDF 13C12 STD	22	98	97
123789-HxCDF	---	---	---
123478-HxCDD 13C12 STD	15	95	96
123478-HxCDD	---	---	---
123678-HxCDD 13C12 STD	21	86	86
123678-HxCDD	---	---	---
123789-HxCDD	---	---	---
1234678-HpCDF 13C12 STD	35	88	87
1234678-HpCDF	---	---	---
1234789-HpCDF 13C12 STD	28	81	83
1234789-HpCDF	---	---	---
1234678-HpCDD 13C12 STD	26	86	89
1234678-HpCDD	---	---	---
OCDF 13C12 STD	11	98	95
OCDF	---	---	---
OCDD 13C12 STD	19	96	93
OCDD	---	---	---

Di seguito, in tabella 2, riporto il metodo ASE completo e ottimizzato, Metodo1.

<b>Tabella 2: ASE METODO 1</b>	
<b>PARAMETRI</b>	
solvente	Esano/ acetone 90/10
pressione	2000 psi
temperatura	160 °C
Pre heat	2 min
Heat	8 min
Static time	10 min
Flush %	60 vol
Purge time	60 sec
Static cycle	2

Liquidi: Le analisi effettuate sui campioni liquidi vengono effettuate su porzioni variabili da 200 ml per matrici liquidi con componente organica interferente molto elevata, esempio il percolato, ai 2 litri previsti per acque sotterranee dove presumibilmente la concentrazione degli analiti è molto bassa. La tecnica estrattiva in uso è l'estrazione liquido/liquido usando come solvente di estrazione esano. Nel caso di acque che contengano solidi sospesi o particelle visibili, queste vengono separate per filtrazione e l'analisi viene effettuata sulle due diverse fasi (liquido e filtro).

## **9.2 Purificazione/Separazione**

I metodi prevedono varie possibilità, GPC (gel permation), silica gel acida, neutra e basica, allumina, florisil, purificazione acido-base, colonne multistrato (celite acidificata, vedere foglio di lavoro per la preparazione della colonna), carbone. Sempre per quanto riportato al § 9.0 della metodica dell'agenzia americana, anche le procedure di clean-up possono essere modificate, purché si effettui una verifica della performance del metodo.

Abbiamo messo a punto le procedure di purificazione che prevedono l'utilizzo delle colonne previste nel metodo (colonne gel di silice acida, neutra, basica, colonna allumina, colonna carbopack in carbone attivo) tramite un sistema automatico Power Prep.

Tale processo, nel caso di campioni caratterizzati da matrice particolarmente complessa viene eventualmente preceduto da purificazione acido-base, o dall'utilizzo di colonne multistrato, testato durante il primo periodo di studio.

Nel caso in cui gli analiti di interesse siano i soli PCB è stata adottata come tecnica di purificazione quella prevista dal metodo EPA 3665 (1996), in cui l'estratto viene

trattato con acido solforico concentrato e con una soluzione di permanganato di potassio. Quest'ultima purificazione non è indicata nel metodo EPA 1668, ma è comunque un metodo indicato da EPA e sul quale abbiamo lavorato.

Nei paragrafi successivi viene descritto dettagliatamente il procedimento analitico di purificazione da noi adottato, in tutte le sue fasi. Prima di procedere nella descrizione del mio lavoro, di seguito riporto alcune prove e considerazioni relative all'utilizzo della colonna multistrato.

### 9.2.1 Colonna multistrato

La colonna multistrato (parzialmente modificata) prevista dalle linee guida per analisi di PCB- PCDD/PCDF emesse dall'Istituto Superiore di Sanità, prevede l'uso una miscela di celite e acido solforico al 98%.<sup>[21]</sup> La celite viene attivata con un trattamento in muffola per sei ore a 400°C. Una volta raffreddata la quantità necessaria per riempire una colonna viene miscelata con acido solforico concentrato fino ad ottenere un composto omogeneo senza granuli. Si riempie manualmente la colonna di vetro (diametro interno 2 cm) con la miscela solida facendo attenzione che non si formino dei vuoti lungo tutto lo spazio occupato.

In questa fase parte degli interferenti organici della matrice dovrebbero essere abbattuti.

Di seguito riporto in tabella 3 la procedura per la preparazione delle colonne:

<b>Tabella 3:</b> Procedura di preparazione della colonna multistrato
<ul style="list-style-type: none"><li>□ Preparare la <u>colonna multistrato</u> per l'estratto (portato a piccolo volume in esano), impaccando dal basso verso l'alto una colonna di <b>2 cm</b> di diametro:<ul style="list-style-type: none"><li>a) lana di vetro sul fondo (per le colonne senza setto)</li><li>b) 0.5 cm di <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b></li><li>c) 0.5 cm di <b>gel di silice</b></li><li>d) 1.5 cm di <b>NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> (9:1)</li><li>e) 7.5 o 8 cm di <b>mix Celite</b> (miscelare <b>8 g</b> Celite 545 (sempre fresca) con <b>5 ml</b> di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98%)</li><li>f) 1.5 cm <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b></li></ul></li></ul>

[21] Linee guida per analisi di PCB-PCDD/PCDF (ISSXEN- 99-3 del 14.06.99).

- ❑ Trasferire l'eluato (2-3 ml) sulla testa della colonna multistrato a colonna asciutta (senza prima passare il solvente nella colonna);
- ❑ Lavare vial ASE che conteneva l'eluato, circa 2-3 volte con **etere di petrolio**;
- ❑ Trasferire in testa alla colonna anche il solvente di lavaggio;
- ❑ Eluire con **80 ml di etere di petrolio**;
- ❑ utilizzare un pallone da 250 ml per la raccolta del campione dalla colonna multistrato;
- ❑ Concentrare a piccolo volume (1 ml) in evaporatore rotante

Nota: se uso colonnine con 4 cm di diametro devo quadruplicare tutte le quantità

Successivamente da prove sperimentali abbiamo deciso di eliminare questo step di purificazione, tranne che nel caso di matrici particolarmente sporche. Durante lo studio di validazione del metodo abbiamo verificato, effettuando prove su matrici bianche fortificate con gli standard nativi, che gli analiti avevano un comportamento diverso dal previsto, ovverosia mentre per i PCDF ottenevamo buoni recuperi, le diossine davano spesso recuperi bassi.

In seguito ai risultati delle prove sperimentali abbiamo eliminato questo step dalla procedura analitica, preferendo a questa altre eventuali procedure di pre-purificazione, quali la ripartizione acido-base.

Ulteriori prove a dimostrazione delle correttezza di tale scelta sono state fatte in seguito su un campione verificato con prove interlaboratorio, al quale abbiamo partecipato e del quale conoscevamo già i risultati, applicando il metodo senza la fase di passaggio sulla colonna multistrato. Abbiamo quindi usato tale matrice reale dell'interlaboratorio, Fly Ash, come se fosse un materiale di riferimento.

Le prove effettuate sul campione Unichim sono state condotte con il metodo 1 (riportato in allegato 1), e confrontate con i risultati ottenuti utilizzando lo stesso metodo ma comprensivo del passaggio su colonna multistrato.

Di seguito, in tabella 4, riporto i risultati e gli z-score da noi ottenuti per questo circuito.

<b>Tabella 4: Prove metodo con e senza colonna multistrato</b>						
Fly ash (1 g) ng/kg	Metodo1			Metodo 1 con CM		
congeneri	Senza Colonna Multistrato	z-score	Recuperi % <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	Colonna Multistrato	z-score	Recuperi % <sup>13</sup> C <sub>12</sub>
2,3,7,8 TETRA-CDF	5,84	-2.14	67	515,73	99.8	0
2,3,7,8 TETRA-CDD	1,70	-1.80	58	<0,34	- 3.05	0
1,2,3,7,8 PENTA-CDF	24,87	-1.69	65	37,99	-0.84	1
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	47,95	-1.77	73	103,62	0.04	3
1,2,3,7,8 PENTA-CDD	10,36	-1.74	74	<1,70	-3.05	0
1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	73,48	-1.92	62	73,26	-1,92	32
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	100,80	-1.84	60	98,87	-1,87	40
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	186,16	-1.85	61	193,51	-1,79	41
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	11,31	-2.38	57	11,70	-2,31	17
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	20,35	-1.76	71	<1,70	-3.20	0
1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	78,38	-1.93	67	74,96	-1.98	0
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	35,80	-2.03		58,68	-1.20	
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	713,36	-1.79	51	690,75	-1,84	57
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	157,90	-1.67	42	153,14	-1,73	43
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	1040,17	-1.87	57	1030,11	-1.88	0
OCTA-CDF	873,51	-1.96	62	875,78	-1,95	73
OCTA-CDD	3868,73	-1.88	69	2892,25	-2.25	0

La prova con la colonna multistrato ha dato bassi recuperi dei marcatori delle diossine e dei furani più leggeri, confermando quanto osservato da prove precedenti. I valori non accettabili, per recuperi molto bassi (tra 0% e 3%), sono evidenziati in rosso. Si osserva, infine, che la quantificazione in diluizione isotopica anche con valori molto bassi di recuperi (3% per il 2,3,4,7,8 PENTA-CDF) permette in alcuni casi di dare risultati accettabili.

### 9.2.2 Filtrazione estratto su filtri 45 µm in PTFE

Prima di procedere alla fase successiva di purificazione, si filtra l'estratto (proveniente dall'ASE per matrici solide, o dall'estrazione liquido-liquido per matrici liquide) su filtro in PTFE da 0.45 µm per eliminare eventuali impurezze che potrebbero occludere le pompe del sistema automatico di purificazione Power Prep. Si raccoglie l'estratto in una provetta conica o palloncino a cuore di capacità 25ml adatti per l'alloggio carica-campione del sistema Power Prep.

### 9.2.3 Additivazione con Standard di Clean-up

Vengono aggiunti 5 µl di standard di clean-up ovvero la 2378-TCDD <sup>37</sup>Cl<sub>4</sub> (DIO\_440) a concentrazione 40 ppb. Marcare l'estratto in questa fase ha lo scopo di monitorare l'efficacia della purificazione e separazione della fase analitica successiva effettuata con il sistema automatico Power Prep.

#### 9.2.4 Purificazione su colonne tramite sistema Power Prep

Il sistema di purificazione automatizzato Power Prep (PP, Power-Prep FMS) permette di utilizzare i materiali elencati nei metodi (colonne silice gel acida, neutra, basica, e colonna allumina e colonna carbopack carbone attivo) in colonne preimpaccate. Il processo risulta così molto più sicuro e riproducibile. Nel caso di analisi per la ricerca contemporanea di PCDD/F e PCB, il PP assolve al duplice scopo di purificare e effettuare la separazione tra diossine/furani e PCB.

Si usano in combinazione e in successione le seguenti colonne preimpaccate:

- la colonna di silice acida/neutra/basica, utilizzata per rimuovere interferenze polari e non polari
- la colonna di allumina, utilizzata per separare PCDD/PCDF dai PCB
- la colonna di Carbopack (carbone attivo), utilizzata per concentrare e purificare ulteriormente l'estratto da interferenti non polari

Queste colonne sono tutte inserite nel sistema automatizzato Power Prep. In alternativa si possono usare sistemi di colonne a gestione manuale. Ciascuna fase è stata oggetto di varie prove per ottimizzare tempi e volumi utilizzati.

Il lavoro svolto per la messa a punto del metodo ha portato allo sviluppo dei seguenti metodi descritti di seguito:

1. Metodo PP-Lava (metodo pulizia linee)
2. Metodo NOCARBONE (senza colonna carbopack)
3. Metodo PCB\_PCDD (con colonna carbopack per campioni altamente contaminati)

Il Power Prep prevede il controllo degli eluenti tramite l'uso di un sistema multivalvole (V1-V8). Di seguito nelle tabelle 7, 8, 9. riporto i dettagli dei metodi.

Per la corretta lettura delle tabelle ci si riferisce alla seguente legenda:

<b>Legenda</b>	
Valvole	
V1, V3, V4, V5, V6, V7	Numero inserito: 1 aperto 2 chiuso 0 non attiva
V5	colonna di silice HC (High Concentration) (non usata)
V2 bottiglie solvente	1 esano 2 DCM/Esano 5%, 3 DCM/Esano 50%, 6 alloggio campione
V8 uscite	6=scarico generale, 1=raccolta eluato PCB, 2= raccolta eluato Diossine

## 1. Metodo PP-Lava

È necessario lavare con esano le linee del sistema automatico prima di eseguire la purificazione sull'aliquota-campione. Il sistema in questa fase non monta alcuna colonna. Di seguito, in tabella 5, riporto il metodo.

Step	Flow ml/min	Vol ml	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	OPERAZIONE
1	13	30	0	6	2	2	2	0	0	1	Carico esano-lava linea esterna
2	13	20	0	6	1	1	1	1	1	2	Carico esano- lava linee colonne
3	13	20	0	6	1	1	1	2	2	2	Carico esano- lava linee colonne

## 2. Metodo NOCARBONE

Il campione viene caricato sulla colonna di gel di silice, eluito con esano per la purificazione e avviato alla colonna di allumina per la separazione di PCDD/DF e PCB usando eluenti a diverso grado di polarità. Si eluiscono i PCB con una miscela esano/diclorometano 95/5 v/v, raccogliendo la frazione dall'uscita 1, mentre si usa la miscela esano/diclorometano 50/50 v/v per l'eluizione di PCDD/PCDF dalla colonna d'allumina, raccogliendo la frazione dall'uscita 2. Le due aliquote vengono poi avviate ai successivi step del metodo per l'analisi gas cromatografica. Di seguito illustro in tabella 6 le specifiche del metodo.

Step	Flow ml/min	Vol ml	V1	V2 solvente	V3 Silica	V4 Allumina	V5 HC-Silice	V6 carbone	V7 carbone	V8 uscita	sample descrizione
1	10	10	0	1	2	2	2	0	0	6	Carica esano (linea esterna)
2	10	30	0	1	2	1	2	0	0	6	Bagna allumina
3	10	100	0	1	1	2	2	0	0	6	Bagna e cond. Silice
4	5	15	0	6	1	1	2	0	0	6	Carica campione
5	5	80	0	1	1	1	2	0	0	6	Eluizione esano
6	10	12	0	2	2	2	2	0	0	6	Cambio al 5% DCM
7	5	140	0	2	2	1	2	0	0	1	Eluizione al 5% DCM (PCB)
8	10	12	0	3	2	2	2	0	0	6	Cambio al 50% DCM
9	5	140	0	3	2	1	2	0	0	2	Eluizione al 50% DCM (Diossine)
10	5	2	0	1	2	2	2	0	0	2	purge
11	1	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	Spegni valvole

### 3. Metodo PCB\_PCDD

Il campione viene caricato sulla colonna di silice, eluito con esano e caricato sulla colonna di allumina, per la separazione di PCDD/F e PCB. Si eluiscono i PCB con miscela esano diclorometano 95/5 v/v, raccogliendo la frazione, che verrà inviata all'analisi dei PCB se necessario. L'eluizione di PCDD/F dall'allumina si realizza mediante la miscela esano /diclorometano 50/50 v/v che passando attraverso la colonna carbo-pack, vengono intrappolati e preconcentrati.

Si lava la colonna di carbone con miscela acetato di etile/toluene 50/50 v/v e quindi con esano; si eluiscono infine PCDD/F con toluene invertendo il verso di eluizione.

Di seguito illustro in tabella 7 le specifiche del metodo.

Tabella 7: Metodo PCB_PCDD											
Step	Flow ml/min	Vol ml	V1	V2 solvente	V3 Silica	V4 Allumina	V5 HC-Silice	V6 carbone	V7 carbone	V8 uscita	sample descrizione
1	10	10	0	1	2	2	2	0	0	6	Carica esano (linea esterna)
2	10	30	0	1	2	1	2	0	0	6	Bagna allumina
3	10	20	0	1	2	2	1	1	1	6	Bagna carbone forw.
4	10	20	0	1	2	2	1	2	2	6	Bagna carbone rev.
5	10	100	0	1	1	2	2	0	0	6	Bagna e cond. Silice
6	5	15	0	6	1	1	2	0	0	6	Carica campione
7	5	80	0	1	1	1	1	1	1	6	Eluizione esano
8	10	12	0	2	2	2	2	0	0	6	Cambio al 5% DCM
9	10	140	0	2	2	1	2	0	0	1	Eluizione PCB al 5% DCM
10	10	12	0	3	2	2	2	0	0	6	Cambio al 50% DCM
11	5	140	0	3	2	1	1	1	1	6	Eluizione allumina al 50% DCM
12	10	12	0	4	2	2	2	0	0	6	Cambio EtilAcetato/Toluene 50%
13	4	4	0	4	2	2	1	1	1	6	Eluizione EtilAcetato/Toluene 50%
14	10	12	0	1	2	2	2	0	0	6	Cambio esano
15	10	10	0	1	2	2	1	1	1	6	Eluisci con esano
16	10	12	0	5	2	2	2	0	0	6	Cambia a Toluene
17	5	40	0	5	2	2	1	2	2	2	Eluizione Diossine con Toluene
18	5	2	0	1	2	2	1	2	2	2	purge
19	1	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	Spegni valvole

Infine viene di seguito illustrato il confronto tra due procedure di prepurificazione utilizzate nel caso di matrici particolarmente contaminate che sono utilizzate prima del power prep oppure come uniche procedure di purificazione nel caso di analisi esclusiva per PCB.

### 9.2.5 Ripartizione Acido-Base e purificazione con Permanganato di Potassio in soluzione acida: tecniche di purificazione a confronto per analisi PCB

La ripartizione acido/base, secondo quanto indicato dal metodo EPA 3650B [19], prevede l'utilizzo di acido solforico concentrato e idrossido di potassio al 2% per eliminare la maggior parte degli interferenti organici. Le diossine e i PCB sono analiti molto resistenti, per tale ragione possiamo utilizzare tale procedura tranquillamente.

Per le analisi delle diossine l'analista sceglie di effettuare purificazione Acido/Base, preliminare alla fase di purificazione su colonne, se dalla specifica natura del campione si intuisce che il carico contaminante è elevato, oppure durante il corso dell'analisi se l'estratto proveniente dal primo step di estrazione appare molto colorato e con particelle sospese, oppure, nella peggiore delle ipotesi, quando è costretto a ripetere le analisi perchè l'analisi gas cromatografica mostra notevoli interferenze, indice di una insufficiente purificazione.

Quando deve essere effettuata solamente l'analisi dei PCB l'ulteriore possibilità per effettuare la purificazione è il metodo di purificazione con Acido Solforico/Permanganato di Potassio.

Si precisa che, se l'analisi riguarda solo la determinazione dei PCB, la purificazione dell'estratto con ripartizione acido base o con permanganato in ambiente acido possono essere sufficienti e non risulta necessaria una ulteriore fase di purificazione-separazione tramite colonne in sistema Power Prep.

Rispetto a questa fase analitica, abbiamo condotto uno studio che ha riguardato la messa a punto di un metodo alternativo alla ripartizione acido/base classica che puntasse l'attenzione su una procedura più veloce e con minor utilizzo di solventi e reattivi. Abbiamo lavorato modificando quanto definito dal metodo EPA 3665A, purificazione con permanganato/acido solforico, sfruttando i vantaggi della Diluizione Isotopica.

Di seguito, tabella 8, descrivo brevemente le due procedure:

<b>Tabella 8: Descrizione procedure</b>	
<p><b>(1) ripartizione Acido/base</b></p> <p>Estratto in esano circa 40 ml</p> <p>Trattamento con <b>40 ml</b> di acido solforico 96% (tre volte) in imbuto separatore: recupero della frazione organica</p> <p>Trattamento con <b>40 ml</b> di soluzione satura di NaCl (tre volte) in imbuto separatore: recupero della frazione organica</p> <p>Trattamento con <b>40 ml</b> di soluzione di KOH 2% (tre volte) in imbuto separatore: recupero fase organica</p> <p>Trattamento con <b>40 ml</b> di soluzione satura di NaCl (una volta) in imbuto separatore: recupero della frazione organica</p>	<p><b>(2) Acido solforico dil 1:1 e KMnO<sub>4</sub> dil 5%</b></p> <p>Estratto in esano circa 40 ml ridotto a 2 ml</p> <p>Trattamento con <b>5 ml</b> di acido solforico (dil 1:1) in provetta: agitazione vortex (tre volte)</p> <p>Trattamento con <b>5 ml</b> di soluzione dil KMnO<sub>4</sub> in provetta, agitazione vortex (tre volte)</p> <p>Recupero 1 ml estratto</p>

I due metodi a confronto mettono in evidenza come nel metodo (2) le fasi di lavoro sono ridotte e soprattutto con un minori volumi di reattivi utilizzati. Quindi abbiamo messo a punto la metodica (2) facendo delle prove schematizzate nella tabella 9.

<b>Tabella 9: Sviluppo metodo (2)</b>	
<p>Prove (a)</p> <p>2 ml esano – additivazione con std nativi 50 µl 100ppb e 50 µl 100 ppb std marc <sup>13</sup>C12 estrazione (IS) - trattamento con acido solforico/permanganato - <i>lavaggi multipli - recupero totale dell'estratto</i></p>	<p>Prove (b)</p> <p>2 ml esano – additivazione con std nativi 50 µl 100ppb e 50 µl 100 ppb std marc <sup>13</sup>C12 estrazione (IS) - trattamento con acido solforico/permanganato- <i>recupero 1 ml</i></p>
<p>Recupero medio % &gt;80%</p>	<p>Recupero medio % &gt;80%</p>
<p>Scarto medio % 6%</p>	<p>Scarto medio % 5%</p>

Sono state effettuate 5 prove per ciascun metodo (a) e (b) effettuate su 2 ml di solvente additivato con nativi e marcati di estrazione std PCB.

La procedura (a) prevede il recupero della totalità dell'estratto effettuando i lavaggi multipli con solvente tra gli step acidi e in quelli dove si usa il permanganato (trasferimento quantitativo).

La procedura (b) prevede il trasferimento dell'estratto purificato senza effettuare lavaggi multipli durante i trasferimenti.

Si effettua la scelta analitica di prelevare dall'estratto risultante 1 ml e su tale quantità effettuare la quantificazione. Si assume infatti di prelevare in tal modo la

metà dell'estratto purificato e si quantifica considerando la metà del peso del campione iniziale.

Tale ipotesi è stata fatta in virtù del fatto che si marca la matrice con gli analoghi isotopici degli analiti e si quantifica tramite la tecnica della diluizione isotopica. Tale metodo è molto robusto e dà all'operatore maggiore libertà procedurale in ragione del fatto che le approssimazioni o errori che si effettuano sugli analiti vengono in egual misura fatti sugli standard marcati di estrazione, con conseguente annullamento degli stessi quando si effettua il calcolo quantitativo.

Le prove (a) e (b) hanno evidenziato buoni recuperi in entrambi i casi e risultati con scarto tipo confrontabili tra loro tra 5-6%, compatibili con i requisiti di qualità del metodo 1668. Dal punto di vista procedurale risulta più agevole il metodo (2-b).

Per le procedure tecniche si veda l'Allegato 1.

### **9.3 Separazione e identificazione gas cromatografica**

Una volta ottenuto l'estratto opportunamente purificato, si passa alla fase successiva di determinazione quantitativa in gascromatografia e spettrometria di massa in alta risoluzione. I metodi di riferimento prevedono l'utilizzo di un sistema HR-GC, dove sostanzialmente è concessa libertà di modifica, secondo quanto previsto al §9.0, per quanto riguarda l'uso di colonne e detector, purché non venga meno la specificità del metodo. Si forniscono solo alcune indicazioni relativamente le condizioni gascromatografiche in particolar modo al punto §10.1 vengono indicate le temperature e i tempi della eventuale programmata gas cromatografica.

#### 9.3.1 Condizioni gascromatografiche

Tali condizioni strumentali sono comunque da verificare e ottimizzare in funzione della colonna scelta. È possibile scegliere tra svariate tipologie di colonne come

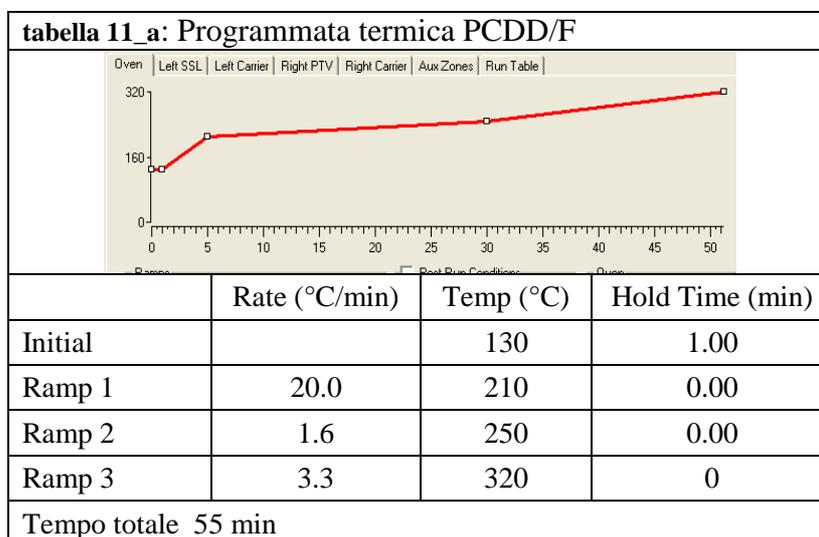
1. DB-5/DB- 5MS (methyl-5% phenyl-polysiloxane);
2. DB-Dioxin (44% methyl-28% phenyl-20% cyanopropyl-polysiloxane with 8% polyoxyethylene);
3. Sil 88/SP 2331 (100% cyanopropylpolysiloxane)

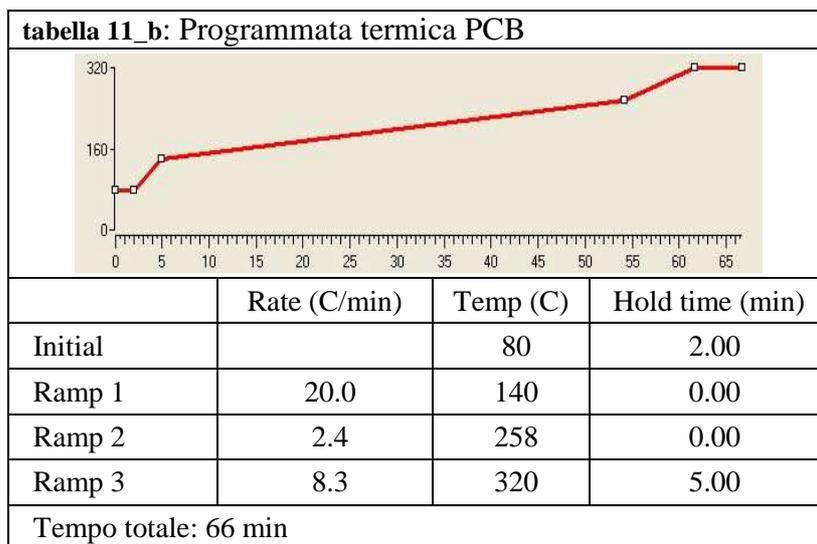
La nostra scelta è stata la TR-5MS e TR-Dioxin MS equivalenti alla DB-5, usate rispettivamente per la separazione dei PCDD/F e PCB. La differenza tra le due colonne sta nello spessore del film, che per la colonna utilizzata per la separazione dei PCB è di 0.1µm invece di 0.25µm; ciò garantisce una efficienza cromatografica

migliore, indispensabile nell'ottica di dover separare un gran numero di sostanze molto simili strutturalmente che possono coeluire. Lo studio della separazione cromatografica ha riguardato 29 PCB e i relativi standard marcati  $^{13}\text{C}_{12}$ , ma nell'ottica di dover adeguare la ricerca alla totalità dei 209 la scelta di film più ridotto è decisamente più vantaggiosa. Il nostro lavoro ha previsto l'ottimizzazione della programmata di temperatura gas cromatografica e le migliori condizioni di flusso del carrier (tabella 10).

<b>Tabella 10: Scelte gas cromatografiche</b>		
	<b>PCDD/F</b>	<b>PCB</b>
GC	Thermo TRACE GC	Thermo TRACE GC
Tipo colonna	TR-5MS	TR-Dioxin
Dimensioni colonna	60 m 0.25 mm ID	60m 0.25mm ID
Spessore film	0.25 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$
Iniettore	Split/splitless	PTV
Iniettore modalità	splitless mode	splitless mode
Temperatura iniettore	280°C	270 °C
Tempo valvola di splitless	2 min	2min
Temperatura interfaccia	270°C	280 °C
Flusso	1 ml/min, costante	1 ml/min, costante
Autocampionatore	Tri Plus (Thermo)	Tri Plus (Thermo)
Volume iniezione	1 $\mu\text{l}$	1 $\mu\text{l}$

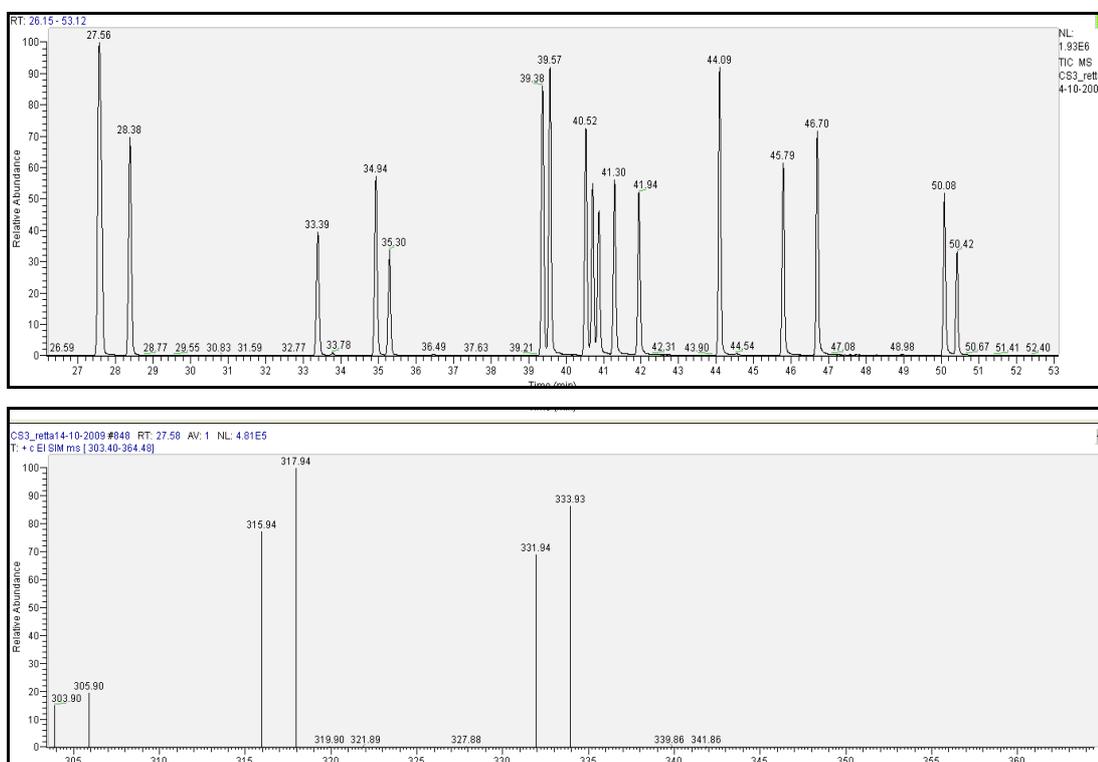
### 9.3.2 Programmata di temperatura gas cromatografica: PCDD/F e PCB



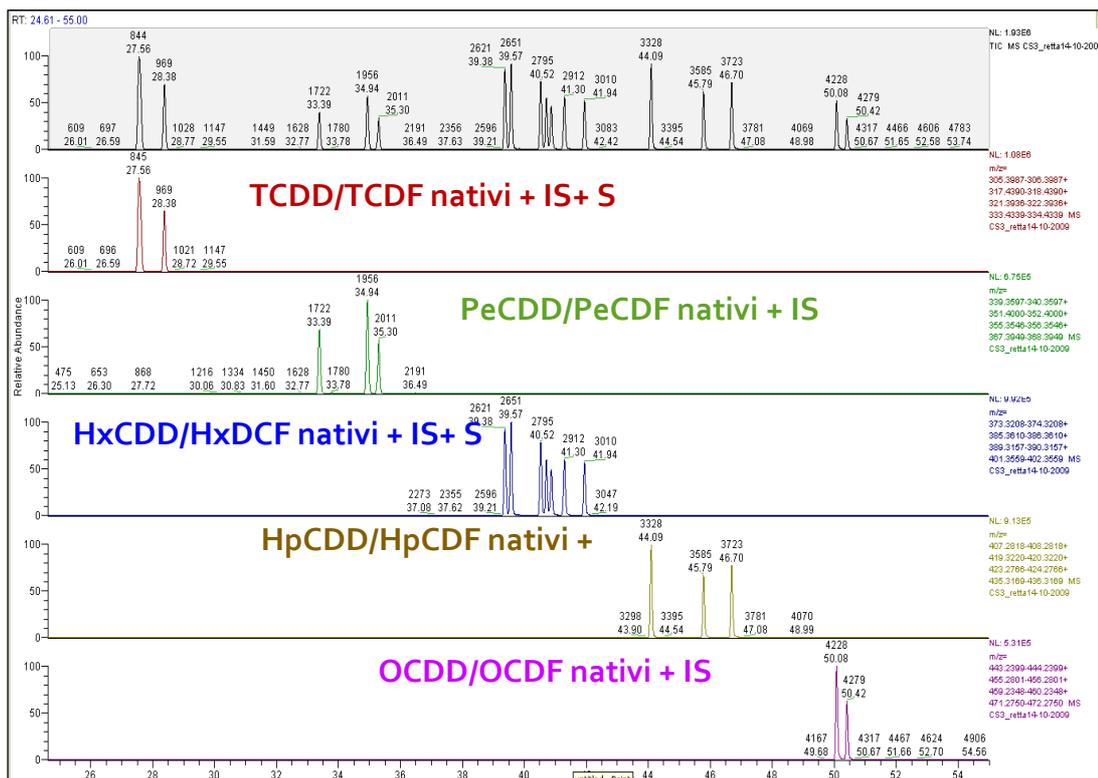


### 9.3.3 Separazione gas cromatografica PCDD/F e PCB

Nelle condizioni appena descritte i 17 congeneri PCDD/F si separano in modo efficace senza coeluizioni. In figura 1 vengono riportati i profili cromatografici in SIC (Selected Ion Chromatogram) e le masse ricercate nella finestra dei tetra relative al picco a tr 27.58; e la figura 2 si riportano anche i profili degli ioni selezionati nel metodo di acquisizione di massa (descritto in seguito) per ciascuna classe di congeneri CDD/CDF.



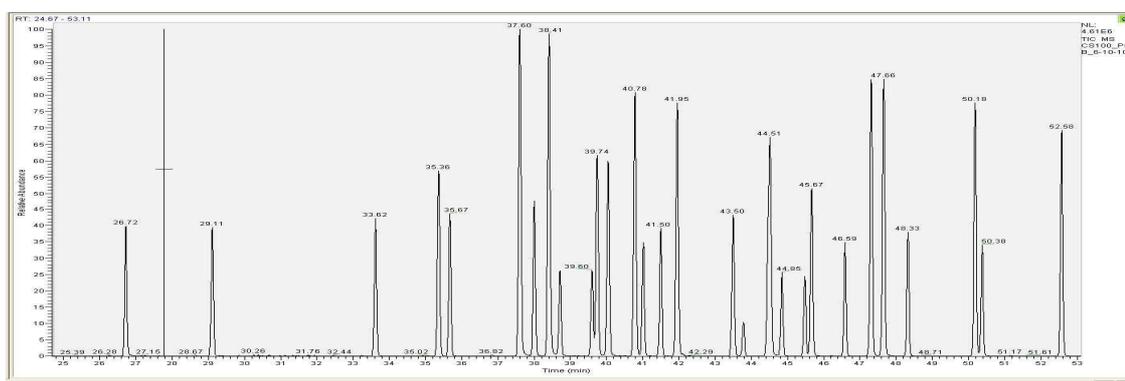
**Figura 1:** Cromatogramma SIC (Selected Ion Chromatogram) e masse ricercate a tr 27.58 finestra tetra



**Figura 2:** Profilo SIC e Profili ionici delle classi di congeneri CDD/CDF

I tempi di ritenzione dei congeneri nativi e marcati  $^{13}\text{C}_{12}$  di estrazione e siringa e dello standard di clean-up vengono di seguito riportati in tabella 14\_a.

PCB: Nelle condizioni appena descritte i 29 PCB si separano in maniera efficiente senza coeluzioni. In figura 3 vengono riportati il profilo cromatografico in SIC (Selected Ion Current) dei 29 PCB.



**Figura 3:** Cromatogramma SIC di una miscela standard di calibrazione (nativi e marcati di estrazione  $^{13}\text{C}_{12}$ ) 100 ppb.

I tempi di ritenzione dei congeneri nativi e marcati  $^{13}\text{C}_{12}$  di estrazione e siringa vengono di seguito riportati in tabella 15\_a.

#### **9.4 Determinazione analitica mediante spettrometria di massa ad alta risoluzione: analizzatore di massa elettrostatico/magnetico (strumento ibrido E/B)**

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che identifica le sostanze in base al rapporto massa su carica ( $m/z$ ). Le sostanze arrivano all'analizzatore sotto forma di ione molecolare ( $M^+$ ) oppure sotto forma di frammenti ionici che sono diagnostici della sostanza stessa. L'abbondanza ionica letta dall'analizzatore di massa è correlata alla concentrazione dell'analita stesso. Le sostanze vengono introdotte nella sorgente dove vengono investite da un fascio di elettroni  $e$ , perdendo un elettrone, si ionizzano positivamente. L'energia del fascio di elettroni generato da un filamento può essere regolata. Classicamente si parla di EI (Electron Impact) a 70 eV, con tale energia le sostanze introdotte oltre ad ionizzarsi danno luogo a processi di frammentazione, a bassa energia, 45 eV, le frammentazioni sono soppresse o inibite. La grande stabilità degli analiti in oggetto fa sì che a 45 eV, le sostanze non danno luogo a frammentazioni.

Esistono molteplici tipologie di analizzatori di massa (quadrupolo, trappola ionica, trappola lineare, tempo di volo, settore E/B) ognuno dei quali ha caratteristiche strutturali e sensibilità analitiche differenti.

Genericamente possiamo differenziare gli analizzatori di massa a Bassa e Alta Risoluzione, la cui sensibilità e selettività analitica differisce enormemente. Tra gli analizzatori a basso potere risolutivo ( $R \leq 4000$ ) troviamo il Quadrupolo e la trappola ionica, per passare agli analizzatori ad alta risoluzione che riescono a discriminare, per sostanze con  $PM < 1.000$ , tra due masse fino alla quarta cifra decimale ( $R \geq 10000$ ). In quest'ultima categoria troviamo la massa magnetica E/B, con la quali si determinano le masse esatte dei composti. Esistono anche analizzatori che hanno potere risolutivo molto elevato, come l'orbitrap ( $R = 240.000$ ) e l'ICR ( $R = 1.000.000$ ).

Nel caso di analisi di PCDD/F e PCB siamo in presenza di numerosi congeneri per classi di clorurazione e di omologhi isotopici. Risulta quindi difficile discriminare tra le varie specie. Per esempio la TCDD ha  $m/z$  321.8935 mentre PeCB ha  $m/z$  321.8677, la differenza di massa tra le due specie risulta 0.0258, quindi sarà necessario un analizzatore con con potere risolutivo  $R \geq 12442$ .

La determinazione della massa esatta (o massa accurata) e quindi l'uso della spettrometria di massa ad alta risoluzione è quindi un requisito indispensabile di specificità oltre che, per quanto riguarda le diossine, un obbligo di legge.

L'analizzatore da me utilizzato nella ST di Palermo di ARPA Sicilia è uno strumento Thermo doppio settore, E/B, quindi Alta risoluzione.

Detector	<b>HR-MS DSF (THERMO)</b> ( <i>strumento ibrido E/B</i> )
Ionization mode	EI Positive Ion
Energia del fascio di elettroni	45 eV

Le acquisizioni vengono fatte settando lo strumento con energia del fascio di elettroni ionizzanti di 45 eV e settando il potere risolutivo in un intervallo tra 8000-10000.

Per ogni batch di analisi la massa viene tarata tramite una sostanza di riferimento e la capacità risolutiva viene settata tramite la regolazione della parte ottica.

#### 9.4.1 Taratura dello spettrometro di massa ad alta risoluzione

Si è optato di eseguire la taratura della misura delle masse dello spettrometro di massa ad alta risoluzione utilizzando come reference la **Perfluorotributilammina (FC43)** anziché il perfluorocherosene (PFK), per il range di massa ottimale in relazione alle masse degli analiti da noi ricercati.

Usando la traccia molecolare del Perfluorotributilammina (FC43) lo strumento è stato calibrato in modo da ottenere al minimo una risoluzione di 10000 (10% di sovrapposizione a valle) a  $m/z$  313.9824. Si richiede di verificare che la massa esatta  $m/z$  313.9824 sia entro 5 ppm dal valore teorico: le specifiche dello strumento sono tali da garantire che il requisito sia pienamente soddisfatto (secondo le specifiche di installazione, la massa esatta deve essere entro 1 ppm dal valore teorico).

In aggiunta, ad ogni scansione, lo strumento effettua un ri-allineamento dei valori di massa, utilizzando le *lock mass* e *cali mass* della Perfluorotributilammina.

Sono stati messi a punto due MID test (MID: Monitoring Ion Detection) in funzione delle due tipologie di analisi, MID TEST DIOSSINE e MID TEST PCB. Questi Test

riportano le stesse masse di calibrazione che si usano durante i metodi di acquisizione degli analiti veri e propri, e vengono effettuati ad ogni batch di analisi.

Per l'analisi delle diossine il test è quello riportato nella tabella 12, mentre per i PCB si veda la tabella 13.

<b>Tabella 12: MID TEST DIOSSINE</b>		
	Masse di calibrazione	
finestra	LOCK m/z	CALI m/z
wait		
1	313,98336	363,98017
2	313,98336	363,98017
3	363,98017	425,97698
4	413,97698	463,97378
5	413,97698	463,97378

<b>Tabella 13: MID TEST PCB</b>		
	Masse di calibrazione	
finestra	LOCK m/z	CALI m/z
wait		
1	180,9883	213,9898
2	213,9898	313,9834
3	213,9898	313,9834
4	313,9834	413,977
5	313,9834	413,977
6	375,9802	463,9738
7	375,9802	463,9738
8	463,9738	501,9706

Durante il test lo strumento registra l'abbondanza relativa delle masse lock e cali e delle masse M-2 e M+2 di ciascuna di essa. La distribuzione dell'abbondanza relativa tra M, M+2 e M-2, deve mantenere un andamento gaussiano durante lo svolgimento del test, con M, la massa centrale, a più alta intensità. L'intensità di M non deve scendere sotto il valore di  $10^5$  per misure da effettuarsi a R=10000.

#### 9.4.2 Metodo di acquisizione di massa: costruzione del metodo MID (Monitoring Ion Detection)

Il cromatogramma viene suddiviso in finestre di acquisizione temporali nelle quali vengono selezionate le masse esatte degli analiti. Gli ioni monitorati per ciascuna classe di congeneri, Tetra, penta, Esa, Epta e Octa CDD/F e Mono, Di, Tri, Tetra, Penta, Esa, Epta, Octa, Nona e Deca PCB, sono stati scelti in base all'intensità relativa % dei frammenti principali scegliendo tra M, M+2 e M+4. Il profilo cromatografico quindi viene ricostruito in **MID Monitoring Ion Detection**.

All'interno di ciascuna finestra di acquisizione vengono scelte le masse per il mantenimento della taratura strumentale, definite Lock e Cali mass, riferite al reference FC43.

Il lavoro principale è stato quello di stabilire le finestre di acquisizione per una corretta identificazione degli analiti, inoltre stabilire dei range temporali che potessero comprendere le masse appartenenti al minor numero classi di clorurazione, al fine di ottenere la migliore abbondanza per ciascuna massa rilevata.

In tabella 14 (relativa ai PCDD/F) e tabella 15 (relativa ai PCB), riporto lo schema della la suddivisione delle finestre di acquisizione comprensivo della lock e cali mass scelte per PCDD/F e PCB.

<b>Tabella 14: Finestre di acquisizione e Masse di calibrazione FC43 usate per PCDD/F</b>					
finestra	tempi		intervallo tempo	Masse di calibrazione	
	i	f		LOCK m/z	CALI m/z
wait	0,00	26,00	26,00		
1	26,00	32,00	6,00	313,98336	363,98017
2	32,00	38,00	6,00	313,98336	363,98017
3	38,00	44,00	6,00	363,98017	425,97698
4	44,00	49,00	5,00	413,97698	463,97378
5	49,00	54,00	5,00	413,97698	463,97378

Di seguito (tabella 14\_a) viene riportato il metodo di acquisizione di massa messo a punto durante il mio lavoro, specificando: tipo di standard (Interno e Siringa), nome iupac, identificativo, tempo di ritenzione Tr, e le masse scelte per l'identificazione dei congeneri e le masse di calibrazione scelte per ciascuna finestra.

**Tabella 14\_a:** Tr e metodo MID Ioni positivi monitorati nell'analisi CDD/CDF in HRGC/HRMS (FC43)

Tipo	Nome IUPAC	ID	Finestra	Tr	Massa 1 M* /M+2°/ M+4 <sup>□</sup>	Massa 2 M* /M+2°/ M+4 <sup>□</sup>
IS	2378-TCDF <sup>13</sup> C12	FUR_485	1 26,00- 32.00 tetra	27,53	317,9390°	315,9420*
	2378-TCDF	FUR_435		27,54	305,8987°	303,9020*
<b>S</b>	<b>1234-TCDD <sup>13</sup>C12</b>	DIO_451		27,60	333,9339°	331,9370*
IS	2378-TCDD <sup>13</sup> C12	DIO_472		28,36	333,9339°	331,9370*
	2378-TCDD	DIO_422		28,36	321,8936°	319,8970*
Cleanup	2378-TCDD <sup>37</sup> C14	DIO_440		29,78	327,8847	
IS	12378-PeCDF <sup>13</sup> C12	FUR_558	2 32.00- 38.00 penta	33,35	351,9000°	353,8970 <sup>□</sup>
	12378-PeCDF	FUR_508		33,37	339,8597°	341,8570 <sup>□</sup>
IS	23478-PeCDF <sup>13</sup> C12	FUR_578		34,90	351,9000°	353,8970 <sup>□</sup>
	23478-PeCDF	FUR_528		34,91	339,8597°	341,8570 <sup>□</sup>
IS	12378-PeCDD <sup>13</sup> C12	DIO_556		35,25	367,8949°	369,8920 <sup>□</sup>
	12378-PeCDD	DIO_506		35,26	355,8546°	357,8520 <sup>□</sup>
	123478-HxCDF	FUR_604	3 38.00- 44.00 esa	39,37	373,8208°	375,8180 <sup>□</sup>
	123678-HxCDF	FUR_607		39,55	373,8208°	375,8180 <sup>□</sup>
IS	123678-HxCDF <sup>13</sup> C12	FUR_657		39,56	385,8610°	387,8580 <sup>□</sup>
IS	234678-HxCDF <sup>13</sup> C12	FUR_666		40,51	385,8610°	387,8580 <sup>□</sup>
	234678-HxCDF	FUR_616		40,51	373,8210°	375,8180 <sup>□</sup>
	123478-HxCDD	DIO_604		40,66	389,8157°	391,8130 <sup>□</sup>
IS	123478-HxCDD <sup>13</sup> C12	DIO_654		40,69	401,8559°	403,8530 <sup>□</sup>
IS	123678-HxCDD <sup>13</sup> C12	DIO_655		40,86	401,8559°	403,8530 <sup>□</sup>
	123678-HxCDD	DIO_605		40,86	389,8157°	391,8130 <sup>□</sup>
<b>S</b>	<b>123789-HxCDD <sup>13</sup>C12</b>	DIO_658		41,25	401,8559°	403,8530 <sup>□</sup>
	123789-HxCDD	DIO_608		41,26	389,8157°	391,8130 <sup>□</sup>
IS	123789-HxCDF <sup>13</sup> C12	FUR_660		41,92	385,8610°	387,8580 <sup>□</sup>
	123789-HxCDF	FUR_610		41,92	373,8210°	375,8180 <sup>□</sup>
IS	1234678-HpCDF <sup>13</sup> C12	FUR_751		4 44.00- 49.00 epta	44,07	419,8220°
	1234678-HpCDF	FUR_701	44,09		407,7818°	409,7790 <sup>□</sup>
IS	1234678-HpCDD <sup>13</sup> C12	DIO_751	45,77		435,8169°	437,8140 <sup>□</sup>
	1234678-HpCDD	DIO_701	45,77		423,7766°	425,7740 <sup>□</sup>
IS	1234789-HpCDF <sup>13</sup> C12	FUR_754	46,68		419,8220°	421,8190 <sup>□</sup>
	1234789-HpCDF	FUR_704	46,69		407,7818°	409,7790 <sup>□</sup>
IS	OCDD <sup>13</sup> C12	DIO_851	5 49.00- 54.00 octa	50,06	471,7750°	469,7780 <sup>□</sup>
	OCDD	DIO_801		50,07	459,7348°	457,7380 <sup>□</sup>
IS	OCDF <sup>13</sup> C12	FUR_851		50,39	455,7801°	453,7830 <sup>□</sup>
	OCDF	FUR_801		50,40	443,7399°	441,7430 <sup>□</sup>

S Marcati di Siringa: IS Marcati di Estrazione

Per il Policloro Bifenili, il metodo consta di otto finestre di acquisizione con al massimo tre classi di clorurazione per finestra, per un totale di 14 valori di massa esatta inseriti, considerando i congeneri e le due masse di finestra lock e cali. Minore è il numero di masse ricercate maggiore saranno le acquisizioni nell'unità di tempo e quindi l'abbondanza relativa.

Di seguito illustro in tabella 15 la suddivisione dei segmenti temporali e la scelta delle Lock e Cali mass.

finestra	tempi		intervallo tempo	Masse di calibrazione	
	i	f		LOCK m/z	CALI m/z
wait	0,00	10,00	10,00		
1	10,00	17,30	7,30	180,9883	213,9898
2	17,30	29,50	12,20	213,9898	313,9834
3	29,50	32,50	3,00	213,9898	313,9834
4	32,50	40,40	7,90	313,9834	413,977
5	40,40	46,30	5,90	313,9834	413,977
6	46,30	51,50	5,20	375,9802	463,9738
7	51,50	57,50	6,00	375,9802	463,9738
8	57,50	61,00	3,50	463,9738	501,9706

In tabella 15\_a illustro il metodo MID per la totalità dei congeneri ricercati, i 29 PCB e le famiglie di clorurazione.

In tabella 15\_b vengono riportati per classi di clorurazione l'intervallo di tempo per la ricerca della totalità dei congeneri appartenenti alla famiglia, inoltre vengono specificati i congeneri di inizio e fine finestra con la colonna da noi utilizzata, DB5MS.

Gli standard utilizzati per l'identificazione delle finestre sono stati il mix di calibrazione 1668 e il mix dei 29 PCB.

Tipo	Nome IUPAC	ID	Finestra	$\Delta t$ num masse cercate classi clorurazione	tr	Massa 1 $M^*/M+2^\circ /$ $M+4^\square$	Massa 2 $M^*/M+2^\circ /$ $M+4^\square$
	MONO-CB $^{13}C_{12}$		1	10,00- 17.30 4 mono	-	200,0795*	202,0766°
	MONO-CB				-	188,0393*	190,0363°
	DI-CB $^{13}C_{12}$		2	17.30- 29.50 12 di-tri-tetra	-	234,0406*	236,0376°
	DI-CB				-	222,0003*	223,9974°
	Tri-CB $^{13}C_{12}$				-	268,0016*	271,9957°
	2,4,4' TRI-CB	<b>28</b>			26.71	255,9613*	259,9554°
S	2,2',5,5' TETRA-CB $^{13}C_{12}$	<b>52L</b>			29.09	303,9597°	301,9626*
	2,2',5,5' TETRA-CB	<b>52</b>			29.11	291,9194°	289,9224*

	TRI-CB <sup>13</sup> C12		3	29,50- 32.50 12 Tri-tetra-penta	-	268,0016*	271,9957 <sup>□</sup>
	TRI-CB				-	255,9613*	259,9554 <sup>□</sup>
	TETRA-CB <sup>13</sup> C12				-	303,9597°	301,9626*
	TETRA-CB				-	291,9194°	289,9224*
	PENTA-CB <sup>13</sup> C12				-	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>
	PENTA-CB				-	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
	2,2',3,5',6 PENTA-CB	<b>95</b>	4	32.50- 40.40 12 Tetra- penta- esa	33.61	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
S	2,2',4,5,5' PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>101L</b>			35.34	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>
	2,2',4,5,5' PENTA-CB	<b>101</b>			35.36	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
	2,2',4,4',5 PENTA-CB	<b>99</b>			35.68	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
IS	3,4,4',5 TETRA-CB <sup>13</sup> C12	<b>81L</b>			37.59	303,9597°	301,9626*
	3,4,4',5 TETRA-CB	<b>81</b>			37.61	291,9194°	289,9224*
	2,3,3',4',6 PENTA-CB	<b>110</b>			38.00	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
IS	3,3',4,4' TETRA-CB <sup>13</sup> C12	<b>77L</b>			38.39	303,9597°	301,9626*
	3,3',4,4' TETRA-CB	<b>77</b>			38.41	291,9194°	289,9224*
	2,2',3,4,4',5' ESA-CB <sup>13</sup> C12				-	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>
	2,2',3,4',5',6 ESA-CB	<b>149</b>			38.71	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>
	2,2',3,5,5',6 ESA-CB	<b>151</b>			39.60	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>
IS	2,3,4,4',5 PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>123L</b>			39.72	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>
	2,3,4,4',5 PENTA-CB	<b>123</b>			39.75	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
IS	2,3',4,4',5 PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>118L</b>			40.03	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>
	2,3',4,4',5 PENTA-CB	<b>118</b>			40.05	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
IS	2,3,4,4',5 PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>114L</b>			40.77	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>
	2,3,4,4',5 PENTA-CB	<b>114</b>			40.79	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>
	2,2',3,4',5,5' ESA-CB	<b>146</b>			41.01	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>
	2,2',4,4',5,5' ESA-CB	<b>153</b>			41.50	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>
IS	2,3,3',4,4' PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>105L</b>	41.93	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>		
	2,3,3',4,4' PENTA-CB	<b>105</b>	41.96	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>		
S	2,2',3,4,4',5' ESA-CB <sup>13</sup> C12	<b>138L</b>	43.48	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>		
	2,2',3,4,4',5' ESA-CB	<b>138</b>	43.51	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>		
S	2,2',3,3',5,5',6-EPTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>178L</b>	43.78	405,8428°	407,8398 <sup>□</sup>		
	2,2',3,4',5,5',6 EPTA-CB	<b>187</b>	44.45	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>		
IS	3,3',4,4',5 PENTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>126L</b>	44.50	337,9207°	339,9178 <sup>□</sup>		
	3,3',4,4',5 PENTA-CB	<b>126</b>	44.52	325,8804°	327,8775 <sup>□</sup>		
	2,2',3,4,4',5',6 EPTA-CB	<b>183</b>	44.84	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>		
	2,2',3,3',4,4' ESA-CB	<b>128</b>	45.48	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>		
IS	2,3',4,4',5,5' ESA-CB <sup>13</sup> C12	<b>167L</b>	45.65	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>		
	2,3',4,4',5,5' ESA-CB	<b>167</b>	45.67	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>		
	EPTA-CB <sup>13</sup> C12		-	405,8428°	407,8398 <sup>□</sup>		
	2,2',3,3',4,5',6' EPTA-CB	<b>177</b>	46.59	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>		
IS	2,3,3',4,4',5 ESA-CB <sup>13</sup> C12	<b>156L</b>	47.29	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>		
	2,3,3',4,4',5 ESA-CB	<b>156</b>	47.32	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>		
IS	2,3,3',4,4',5' ESA-CB <sup>13</sup> C12	<b>157L</b>	47.64	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>		
	2,3,3',4,4',5' ESA-CB	<b>157</b>	47.66	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>		
	2,2',3,4,4',5,5' EPTA-CB	<b>180</b>	48.33	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>		
IS	3,3',4,4',5,5' ESA-CB <sup>13</sup> C12	<b>169L</b>	50.17	371,8817°	373,8788 <sup>□</sup>		
			6	46.30- 51.50 12 Esa- epta- octa			

	3,3',4,4',5,5' ESA-CB	<b>169</b>			50.19	359,8415°	361,8385 <sup>□</sup>
	2,2',3,3',4,4',5 EPTA-CB	<b>170</b>			50.39	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>
	OCTA-CB <sup>13</sup> C12				-	439,80380°	441,80080 <sup>□</sup>
	OCTA-CB				-	427,76350°	429,76060 <sup>□</sup>
IS	2,3,3',4,4',5,5' EPTA-CB <sup>13</sup> C12	<b>189L</b>	7	51.50- 57.50 12 Epta- octa-nona	52.55	405,8428°	407,8398 <sup>□</sup>
	2,3,3',4,4',5,5' EPTA-CB	<b>189</b>			52.58	393,8025°	395,7995 <sup>□</sup>
	OCTA-CB <sup>13</sup> C12				-	439,80380°	441,80080 <sup>□</sup>
	OCTA-CB				-	427,76350°	429,76060 <sup>□</sup>
	NONA-CB <sup>13</sup> C12				-	473,76480°	475,76190 <sup>□</sup>
	NONA-CB				-	461,72460°	463,72160 <sup>□</sup>
	DECA-CB <sup>13</sup> C12						-
	DECA-CB		8	57.50- 61.00 4 deca	-	495,68560°	499,67970 <sup>□</sup>

S Marcati di Siringa

IS Marcati di Estrazione

Tabella 15_b: Finestre di acquisizione famiglie di clorurazione PCB						
FAMIGLIE	PCB congeneri	finestre	Finestre famiglie Int tempo	tr	Pcb inizio finestra	Mix
	IUPAC number				Pcb fine finestra	
MONO-CB	3	1	10,00-17.30	14,49	1	Cal 1668
	1-3			16,87	3	Cal 1668
DI-CB	12	2	17.30-29.50	17,86	10	Cal 1668
	4-15			23,93	15	Cal 1668
TRI-CB	24	2/3	17.30- 32.50	21,75	19	Cal 1668
	16-39			31,23	37	Cal 1668
TETRA-CB	42	2/3/4	17.30- 40.40	25,52	54	Cal 1668
	40-81			38,41	77	mix29
PENTA-CB	46	3/4/5	29,50-46.30	30,03	104	Cal 1668
	82-127			44,52	126	mix29
ESA-CB	42	4/5/6	32.50- 51.50	34,42	155	cal 1668
	129-169			50,19	169	mix29
EPTA-CB	24	5/6/7	40.40- 57.50	40,72	188	cal 1668
	170-193			52,58	189	mix29
OCTA-CB	12	6/7	46.30- 57.50	46,65	202	cal 1668
	194-205			55,10	205	cal 1668
NONA-CB	3	7	51.50-57.50	53,04	208	cal 1668
	206-208			56,73	206	cal 1668
DECA-CB	1	8	57.50-61.00	58,04	209	cal 1668
	209					

Lo STD CAL1668 pcb contiene i seguenti pcb: 1, 1L, 3L, 3, 4L, 4, 9L, 15L, 15, 19L, 19, 28L, 37L, 37, 52L, 54L, 54, 77L, 77, 81L, 81, 101L, 104L, 104, 105L, 105, 111L, 114L, 114, 118L, 118, 123L, 123, 126L, 126, 138L, 155L, 155, 156L, 156, 157L, 157, 167L, 167, 169L, 169, 178L, 188L, 188, 189L, 189, 194L, 202L, 202, 205L, 205, 206L, 206, 208L, 208, 209L, 209.

## 9.5 Taratura

### 9.5.1 Livelli di calibrazione e Standard di Additivazione PCDD/F

Il metodo EPA1613 prevede la costruzione di una retta di taratura in diluizione isotopica, per la quale si utilizzano standard isotopicamente marcati  $^{13}\text{C}_{12}$ . La retta prevede 5 livelli di concentrazione da CS1 a CS5 (Tabella 4 §10.5.) . Di seguito in tabella 16 sono indicate le concentrazioni dei congeneri nativi e le concentrazioni degli standard di interni e siringa marcati  $^{13}\text{C}_{12}$  dei vari livelli di calibrazione. Per esigenze dovute ai livelli estremamente bassi dei limiti di legge la retta di taratura relativa alle concentrazioni di PCDD/PCDF è stata da noi estesa verso valori inferiori al CS1, introducendo il livello denominato CSL e il CSL\_dil5.

<b>Tabella 16:</b> Livelli di calibrazione PCDD/F							
	STD Nativi di Calibrazione						
PCDD/F	Livelli (ppb)						
	CSL_DIL5	CSL	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
TETRA	0,02	0.1	0.5	2	10	40	200
PENTA/ESA/EPTA	0,10	0.5	2.5	10	50	200	1000
OCTA	0,2	1	5	20	100	400	2000
	STD Marcati di Calibrazione						
PCDD/F $^{13}\text{C}_{12}$ IS/S/CSS	Livelli (ppb)						
	CSL_DIL5	CSL	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
TETRA/PENTA/ESA	20	100	100	100	100	100	100
EPTA/OCTA	40	200	200	200	200	200	200
2378-TCDD $^{37}\text{Cl}_4$ (DIO_440)	0.02	0.1	0.5	2	10	40	200
*ES: Extration Standard= IS ; *SS: Sampling Standard= IS; *S: Syringe Standard; *CSS: Cleanup Standard							
Note: lo standard di campionamento SS viene usato come standard interno di estrazione							
Materiali standard PCDD/F: 48B-CVS HRGC/HRMS Calibration Solutions PCDDs/PCDFs prodotto da WELLINGTON (Codice Prodotto 48B-CSL, 48B-CS1, 48B-CS2, 48B-CS3, 48B-CS4, 48B-CS5)							

## Standard di Additivazione campioni PCDD/F

Le quantità degli standard usati per le additivazioni ai campioni sono illustrate nell'allegato 1. Di seguito in tabella 17 riporto le concentrazioni delle miscele originali degli standard e dei congeneri additivati sull'estratto finale .

<b>Tabella 17: Standard di Additivazione PCDD/F</b>			
	<b>Mix Standard</b>	<b>C (ppb) Additivazione</b>	<b>C estratto finale</b>
<b>PCDD/F nativi</b>	EPA-1613 PAR	Tetra 40 Penta, Esa, Epta 200 Octa 400	Tetra 10 Penta, Esa, Epta 50 Octa 100
<b>PCDD/F <sup>13</sup>C<sub>12</sub> IS</b>	EN-1948 ES	Tetra, Penta, Esa, Epta 200, Octa 400	Tetra, Penta, Esa, Epta 100, Octa 200
<b>PCDD/F <sup>13</sup>C<sub>12</sub> SS</b>	EN-1948 SS	Tetra, Penta, Esa, Epta 200, Octa 400	Tetra, Penta, Esa, Epta 100, Octa 200
<b>PCDD/F <sup>13</sup>C<sub>12</sub> S</b>	EN-1948 S	800	100
<b><sup>37</sup>Cl<sub>4</sub> Cleanup</b>	EPA-1613 CSS	40	10
*ES: Extration Standard= IS ; *SS: Sampling Standard= IS; *S: Syringe Standard; *CSS: Cleanup Standard			
Note: lo standard di campionamento SS viene usato come standard interno di estrazione			
Materiali standard PCDD/F: US EPA Method 1613B Native PCDD/PCDF Solution/Mixture prodotto da WELLINGTON (Codice Prodotto EPA-1613PAR) EN-1948-ES Extraction Standard <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCDDs & <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCDFs prodotto da WELLINGTON (C. P. EPA-1948ES) EN-1948-SS Sampling Standard <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCDFs prodotto da WELLINGTON (C. P. EN-1948SS) EN-1948-IS Syringe Standard <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCDDs prodotto da WELLINGTON (C. P. EN-1948-IS) EPA 1613-CSS Cleanup Standard Stock Solution prodotto da WELLINGTON (C.P. EPA 1613-CSS)			

### 9.5.2 Livelli di calibrazione e Standard di Additivazione PCB

La retta di taratura prevista nel metodo stabilisce un range di calibrazione da 1 a 2000 ppb suddiviso su cinque livelli, viene anche indicato un sesto livello definito Standard Hi Sens a 0.2 ppb (EPA 1668 , 7.10 tabella 5).

Il nostro range di calibrazione rispetta quello indicato dal metodo, ma i livelli di calibrazione da noi utilizzati sono otto. Utilizzando un mix Standard come soluzione madre, per diluizione abbiamo preparato i livelli descritti in tabella 18.

<b>Tabella 18: Livelli di calibrazione PCB</b>								
Livelli (ppb)	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7	CS8
PCB nativi	0.5	1	10	50	100	500	1000	2000
PCB marcati <sup>13</sup> C <sub>12</sub> estrazione	50	50	50	50	50	50	50	50
PCB marcati <sup>13</sup> C <sub>12</sub> siringa	50	50	50	50	50	50	50	50

Il mix contiene i 29 PCB nativi, 12 PCB marcati <sup>13</sup>C<sub>12</sub> di estrazione (PCB dioxin-like 81L, 77L, 123L, 118L, 114L, 105L, 126L, 167L, 156L, 157L, 169L, 189L) e quattro standard di siringa marcati <sup>13</sup>C<sub>12</sub> (52L, 101L, 138L, 178L). Il mix di taratura viene preparato usando i seguenti standard:

- PCB 29 Nativi: O2S130111-01 PCB Congener Solution 29-1, 10 mg/l, 1 ml, produttore O2si smart solution
- Marcati <sup>13</sup>C<sub>12</sub> estrazione dioxin-like: WP-LCS 13C12 PCB SURROGATE Spiking Solution Dioxin like PCB (1000 ng/ml), produttore Wellington Laboratories
- Marcati <sup>13</sup>C<sub>12</sub> siringa: EPA 1668IS, Method 1668IS Toxic PCB Stock internal Standard solution (conc. 1000ng/ml, produttore Wellington Laboratories).

#### Standard di Additivazione campioni PCB

Le quantità degli standard usati per le additivazioni ai campioni sono illustrate nell'allegato 1. Di seguito in tabella 19 riporto le concentrazioni delle miscele originali degli standard e dei congeneri additivati sull'estratto finale.

<b>Tabella 19: Standard di Additivazione PCB</b>			
(ppb)	Mix Standard	C mix Additivazione	C finale
PCB nativi (29)	<i>O2S130111-01</i>	100	50
PCB marcati <sup>13</sup> C <sub>12</sub> estrazione	<i>PCB SURROGATE Spiking Solution Dioxin like</i>	100	50
PCB marcati <sup>13</sup> C <sub>12</sub> siringa	<i>EPA 1668IS</i>	100	50

Di seguito (ai punti 9.5.3 e 9.5.4), illustro lo schema delle dipendenze di calcolo per ciascun congenero.

### 9.5.3 Schema dipendenze per il calcolo quantitativo PCDD/F in Diluizione Isotopica

In tabella 20 riporto lo schema delle dipendenze per la quantificazione dei PCDD/F.

<b>Tabella 20: Schema delle dipendenze per la quantificazione dei PCDD/F</b>			
<b>Standard di Cleanup</b>	<b>Nativi</b>	<b>Marcati di Estrazione (IS)</b>	<b>Marcati di Siringa (S)</b>
	FUR_435	FUR_485	DIO_451
	DIO_422	DIO_472	
	FUR_508	FUR_558	
	FUR_528	FUR_578	
	DIO_506	DIO_556	
DIO_440	FUR_604	FUR_654	DIO_658
	FUR_607	FUR_657	
	FUR_616	FUR_666	
	FUR_610	FUR_660	
	DIO_604	DIO_654	
	DIO_605	DIO_655	
	DIO_608		
	FUR_701	FUR_751	
	FUR_704	FUR_754	
	DIO_701	DIO_751	
	DIO_801	DIO_851	
	FUR_801	FUR_851	

### 9.5.4 Schema dipendenze per il calcolo quantitativo PCB e Famiglie per classi di clorurazione (tri-tetra-penta-esa-epta-CB) in Diluizione Isotopica

In tabella 21 riporto lo schema delle dipendenze per la quantificazione dei PCB.

<b>Tabella 21: Schema delle dipendenze per la quantificazione dei PCB</b>		
<b>Nativi</b>	<b>Marcati di Estrazione (IS)</b>	<b>Marcati di Siringa (S)</b>
81	81L	52L
28		
52		
Mono		
Di		
Tri		
Tetra		
77	77L	

123	123L	101L	
95			
101			
99			
110			
118			118L
114			114L
Penta			
105			105L
126	126L		
167	167L	138L	
151			
149			
146			
153			
138			
156			156L
128			
Esa			
157	157L		
169	169L		
189	189L	178L	
180			
187			
183			
177			
170			
Epta			
Octa			
Nona			
Deca			

Per le famiglie da tri ad epta si è scelto di integrare nel range di finestra e determinare così una retta per classe di clorurazione utilizzando i congeneri a disposizione del mix\_29.

### 9.5.5 Retta di Taratura

La curva di calibrazione viene costruita nel range di concentrazione descritto in tabella 16 per PCDD e tabella 18 per PCB. Il grafico della curva viene fatto ponendo la **Risposta Relativa (RR)** vs. **Concentrazione** delle soluzioni standard, usando la regressione lineare.

$$RR = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) C_1}{(A_{1l} + A_{2l}) C_n}$$

$A_{1n}$  e  $A_{2n}$  = Area della prima e della seconda massa (m/z) scelta per congeneri nativi.  
 $A_{1l}$  e  $A_{2l}$  = Area della prima e della seconda massa m/z scelta per gli standard marcati  $^{13}C_{12}$  di estrazione (labeled).  
 $C_1$  = Concentrazione dei composti marcati (labeled) nella calibrazione  
 $C_n$  = Concentrazione dei composti nativi nella calibrazione

Si calcola il valore medio di RR sui vari livelli di calibrazione, facendo attenzione che la sua deviazione standard relativa (RSD) rimanga entro il 20%, e si applica tale valore di RR medio per la determinazione quantitativa degli analiti nel campione. Per i congeneri nativi per i quali non si hanno i corrispondenti standard marcati di estrazione, il calcolo viene effettuato applicando l'RR dello standard marcato di estrazione più simile ad esso. La scelta è effettuata per affinità di classe di clorurazione e sulla base della similarità del comportamento gascromatografico in termini di tempi di ritenzione.

Per quanto riguarda la quantificazione delle famiglie tri-tetra-penta-esa-epta-CB è stata effettuata la stessa tipologia di scelta, quantificando la famiglia integrando le aree comprese nel range di appartenenza e usando gli standard di estrazione a nostra disposizione

Per gli standard interni e gli standard di siringa viene calcolato il **Fattore di Risposta (RF)** al fine di valutare i **Recuperi percentuali** del processo analitico.

$$RF = \frac{(A_{1s} + A_{2s}) C_{is}}{(A_{1s} + A_{2s}) C_s}$$

$A_{1s}$  e  $A_{2s}$  = Area della prima e della seconda massa (m/z) marcati di estrazione  
 $A_{1is}$  e  $A_{2is}$  = Area della prima e della seconda massa m/z marcati siringa  
 $C_{is}$  = concentrazione dei marcati di siringa.  
 $C_s$  = concentrazione degli standard marcati di estrazione

\*ES: Extration Standard= IS; \*S: Syringe Standard

## 9.6 Determinazione Quantitativa e stima del Recupero percentuale

La determinazione quantitativa sull'estratto viene effettuata applicando il seguente calcolo:

$$C_{ex} \text{ (ng/mL)} = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) C_1}{(A_{1l} + A_{2l}) RR}$$

$A_{1n}$  e  $A_{2n}$  = Area della prima e della seconda massa m/z scelta congeneri nativi.  
 $A_{1l}$  e  $A_{2l}$  = Area della prima e della seconda massa m/z scelta per gli standard marcati  $^{13}C_{12}$  di estrazione (labeled).  
 $C_{ex}$  = concentrazione del composto nell'estratto  
 $C_1$  = Concentrazione dei composti marcati (labeled) nella calibrazione  
 $RR$  = Risposta Relativa

Riportando il valore di concentrazione nell'estratto alla matrice solida, considerandone il peso effettivo, si ricava la concentrazione degli analiti in ng/Kg:

$$\text{Concentration in solid (ng/kg)} = \frac{(C_{ex} \times V_{ex})}{W_s}$$

$V_{ex}$  = volume estratto in ml  
 $W_s$  = peso del campione secco in Kg

Nel caso di determinazione su matrice acquosa, in cui la concentrazione va espressa in volume, si applica la seguente formula:

$$\text{Concentration in aqueous phase (pg/L)} = 1000 \times \frac{(C_{ex} \times V_{ex})}{V_s}$$

$V_{ex}$  = volume estratto in ml  
 $V_s$  = Volume del campione in L

### 9.6.1 Calcolo del Recupero

Il calcolo delle concentrazioni degli standard marcati  $^{13}C$ -labeled nell'estratto viene fatto usando il **RF (Response Factor)** nella seguente equazione:

$$C_{ex} \text{ (ng/mL)} = \frac{(A_{1s} + A_{2s}) C_{1s}}{(A_{1is} + A_{2is}) RF}$$

$C_{1s}$  = concentrazione congeneri marcati di estrazione nell'estratto

Successivamente si stima il recupero analitico di tutto il processo usando la formula:

$$\text{Recupero \%} = (C_{ex} \text{ trovata} / C_{ex} \text{ additivazione}) * 100$$

Usando la concentrazione determinate tramite la precedente formula, si calcola il recupero percentuale dei composti marcati.

Il metodo stabilisce dei range di accettabilità dei recuperi. Essi sono riportati schematicamente in tabella 22, riportando i valori delle tabelle 6 e 7 dei metodi EPA [EPA 1613 Tabella 7. Labeled Compound Recovery In Samples When All Cdds/Cdfs Are Tested, EPA 1668 Tabella 6. QC acceptance criteria for VER, IPR, OPR, and labeled compounds in sample]

Tabella 22: Recuperi percentuali			
MIN	MAX	MIN	MAX
PCDD/F 1613		PCB 1668	
25	169	50	130
24	164	50	130
24	185	50	130
21	178	50	130
25	181	50	130
26	152	50	130
26	123	50	130
29	147	50	130
28	136	50	130
32	141	50	130
28	130	50	130
28	143	50	130
26	138	50	130
23	140	50	130
		50	130
17	157	50	130

### 9.7 Limite di Rivelabilità LdR e Limite di Quantificazione LdQ

Nei vari campioni il LdR per i vari congeneri nativi viene calcolato sulla base della formula 1. Essa tiene conto del rapporto segnale/rumore relativo alle aree delle masse scelte per la quantificazione moltiplicato \*3 (fattore statistico 3 sigma), e del fattore di risposta dei congeneri nativi. Il LdR così calcolato è applicato all'estratto finale.

$$\text{LdR(ppb)}: (\text{SUMN}(A_1, A_2)_n * 3 * \text{Cstd estr (ppb)}) / (\text{SUMN}(A_1, A_2)_i * \text{RF}) \quad (\text{formula 1})$$

SUMN(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)<sub>n</sub>: somma del rumore (Noise) delle masse M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> scelta per la quantificazione dei nativi

SUMN(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)<sub>i</sub>: somma del rumore (Noise) delle masse M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> scelta per la quantificazione dei marcati <sup>13</sup>C<sub>12</sub>

RF: Response Factor

Tale valore viene poi applicato al campione dividendo il valore proveniente dalla formula 1 per il peso del campione espresso in g e trasformando il valore nell'opportuna unità di misura.

$$\text{LdQ (mg/Kg)}: \text{LdR(ppb)} * \text{Vfin}(\mu\text{l}) * \text{FD} / \text{peso(g)} * 10^{-6} \quad (\text{formula 1_b})$$

LdR (formula1)

Vfin: volume estratto finale

FD: fattore di diluizione

Peso (g): peso del campione

Il limite di quantificazione usato in laboratorio utilizza un diverso approccio più cautelativo di quello strumentale, in quanto più elevato. Per il calcolo di tale limite viene utilizzato il livello più basso della retta di calibrazione. Esso tiene conto del primo punto della retta di taratura come valore soglia al di sotto del quale il nostro strumento non è più in grado di distinguere tra il rumore di fondo e l'identificazione del picco stesso e procedere ad una corretta quantificazione. Il calcolo sul campione viene effettuato con la formula 2:

$$\mathbf{LdQ (mg/Kg): C1(ng/\mu l)*Vfin(\mu l)*FD/peso(g)*10^{-6}} \quad \text{(formula 2)}$$

C1: Concentrazione ppb primo punto retta

Vfin: volume estratto finale

FD: fattore di diluizione

Peso (g): peso del campione

I due limiti così ottenuti (formula 1\_b e 2) sono , come ordine di grandezza, differenti. Il LdQ calcolato con la formula 2 risulta di almeno un ordine di grandezza superiore, pur rimanendo sempre a valori molto bassi. In via cautelativa scegliamo l'approccio della retta di calibrazione. Riteniamo che, poiché la formula 2 tiene conto della taratura strumentale in uso al momento dell'analisi, il valore calcolato mediante tale formula risulti essere il più appropriato.

#### 9.7.1 Range di applicabilità

Il campo di applicazione sul campione prevede la stima del range entro il quale un valore deve ricadere per essere considerato valido. Il limite inferiore corrisponde al LdQ di cui sopra. Alla stessa maniera applicando la formula 2 al livello più alto della retta di calibrazione si stima il limite superiore del campo di applicazione.

## 9.8 Controllo di Qualità interno

Il controllo di qualità interno viene effettuato ad ogni batch di analisi. Si effettuano due tipologie di controlli, una sulla retta e uno sul processo analitico. Per ogni batch di analisi si verifica il mantenimento delle condizioni di taratura iniettando uno standard di controllo della retta, **VER**, che corrisponde al livello medio della retta.

Per il controllo del processo analitico si effettua l'analisi **OPR**, Ongoing Precision and Recovery, al fine di valutare la ripetibilità stretta dell'analisi.

Infine si verifica la corrispondenza delle concentrazioni misurate con quanto stabilito dai metodi ufficiali di riferimento che riportano in apposite tabelle i range di accettabilità entro cui devono rientrare i valori trovati. (EPA 1613 tabella 6 Acceptance criteria for performance tests when all CDDS/CDFS are tested, EPA 1668 tabella 6 QC acceptance criteria for VER, IPR, OPR and labeled compounds in sample)

Tale controlli vengono effettuati sia per PCDD/F che per PCB.

Abbiamo predisposto un modello di Controllo-TEST SI/NO dove inserendo i valori trovati possiamo subito stabilire se i valori rientrano nei range di accettabilità delle tabelle di riferimento, che vengono riportate nel foglio di controllo.

Di seguito, in tabella 23 e tabella 24, riporto a titolo di esempio i calcoli effettuati rispettivamente per VER e OPR per alcuni batch analitici relativi all'anno 2011 per PCDD/F.

<b>Tabella 23: Controllo/Riepilogo VER RETTA 2011</b>													
Retta	retta_diossine_24062 011	<b>METODO EPA 1613b</b>											
<b>PCDD/F</b>		<b>Conc (ppb attesa</b>	<b>VER (%)</b>	<b>VER (ppb calcolati)</b>	<b>TEST si/no</b>	<b>VER (ppb calcolati)</b>	<b>TEST si/no</b>	<b>VER (ppb calcolati)</b>	<b>TEST si/no</b>				
											<b>Data iniezione</b>		
											24/06/2011	15/09/2011	20/10/11
FUR_435	2,3,7,8 TETRA-CDF	<b>10</b>	<b>8,4</b>	<b>12,0</b>	9,61	si	10,18	si	9,8	si			
DIO_422	2,3,7,8 TETRA-CDD	<b>10</b>	<b>7,8</b>	<b>12,9</b>	10,04	si	10,53	si	10,3	si			
FUR_508	1,2,3,7,8 PENTA-CDF	<b>50</b>	<b>41</b>	<b>60</b>	49,47	si	50,40	si	49,6	si			
FUR_528	2,3,4,7,8 PENTA-CDF	<b>50</b>	<b>41</b>	<b>61</b>	48,84	si	49,91	si	49,5	si			
DIO_506	1,2,3,7,8 PENTA-CDD	<b>50</b>	<b>39</b>	<b>65</b>	50,03	si	54,74	si	52,8	si			
FUR_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	<b>50</b>	<b>45</b>	<b>56</b>	49,50	si	49,37	si	49,0	si			
FUR_607	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	<b>50</b>	<b>44</b>	<b>57</b>	49,84	si	49,79	si	49,3	si			
FUR_616	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	<b>50</b>	<b>44</b>	<b>57</b>	49,81	si	50,06	si	49,5	si			
FUR_610	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	<b>50</b>	<b>45</b>	<b>56</b>	49,51	si	50,07	si	49,3	si			
DIO_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	<b>50</b>	<b>39</b>	<b>64</b>	49,50	si	50,55	si	49,5	si			
DIO_605	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	<b>50</b>	<b>39</b>	<b>64</b>	49,99	si	50,51	si	50,9	si			
DIO_608	1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	<b>50</b>	<b>41</b>	<b>61</b>	51,07	si	51,61	si	47,3	si			
FUR_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	<b>50</b>	<b>45</b>	<b>55</b>	48,73	si	48,66	si	49,7	si			
FUR_704	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	<b>50</b>	<b>43</b>	<b>58</b>	49,71	si	49,74	si	50,1	si			
DIO_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	<b>50</b>	<b>43</b>	<b>58</b>	48,74	si	48,70	si	48,8	si			
FUR_801	OCTA-CDF	<b>100</b>	<b>63</b>	<b>159</b>	100,33	si	102,15	si	106,0	si			
DIO_801	OCTA-CDD	<b>100</b>	<b>79</b>	<b>126</b>	101,19	si	102,97	si	105,4	si			

2,3,7,8 TETRA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>71</b>	<b>140</b>	99,84	si	107,79	si	100,9	si
2,3,7,8 TETRA-CDD - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>82</b>	<b>121</b>	99,11	si	105,97	si	98,1	si
1,2,3,7,8 PENTA-CDF - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>76</b>	<b>130</b>	96,98	si	110,29	si	101,3	si
2,3,4,7,8 PENTA-CDF - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>77</b>	<b>130</b>	96,84	si	112,20	si	100,4	si
1,2,3,7,8 PENTA-CDD - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>62</b>	<b>160</b>	96,22	si	109,33	si	96,1	si
1,2,3,4,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>76</b>	<b>131</b>	98,19	si	98,01	si	101,4	si
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>70</b>	<b>143</b>	98,66	si	98,59	si	104,0	si
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>73</b>	<b>137</b>	97,93	si	101,02	si	101,1	si
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>74</b>	<b>135</b>	98,78	si	100,85	si	100,2	si
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>85</b>	<b>117</b>	95,00	si	100,35	si	95,1	si
1,2,3,6,7,8 ESA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>100</b>	<b>85</b>	<b>118</b>	95,59	si	97,56	si	105,7	si
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>200</b>	<b>156</b>	<b>258</b>	197,21	si	198,78	si	196,4	si
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>200</b>	<b>154</b>	<b>258</b>	194,04	si	191,89	si	181,9	si
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>200</b>	<b>144</b>	<b>276</b>	192,85	si	193,62	si	184,5	si
OCTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>200</b>			196,68		159,86		157,8	
OCTA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<b>200</b>	<b>96</b>	<b>415</b>	195,01	si	159,88	si	155,1	si
2378-TCDD 37 Cl 4	<b>10</b>	<b>7,9</b>	<b>12,7</b>	9,62	si	10,45	si	9,4	si
				<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>		<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>		<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>	
2,3,7,8 TETRA-CDF				100		108		101	
2,3,7,8 TETRA-CDD				99		106		98	
1,2,3,7,8 PENTA-CDF				97		110		101	
2,3,4,7,8 PENTA-CDF				97		112		100	
1,2,3,7,8 PENTA-CDD				96		109		96	
1,2,3,4,7,8 ESA-CDF				98		98		101	
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF				99		99		104	
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF				98		101		101	
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF				99		101		100	
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD				95		100		95	
1,2,3,6,7,8 ESA-CDD				96		98		106	
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF				99		99		98	
1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF				97		96		91	
1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD				96		97		92	
OCTA-CDF				98		80		79	
OCTA-CDD				98		80		78	

Se i valori del controllo VER non passano i test, si valuta l'entità dello scostamento e in caso si stabilisce di rifare la retta di taratura.

Dai valori riportati in tabella 23 si nota che la retta Diossine effettuata nel 2011 rientra sempre nei range di accettabilità richiesti dal metodo. Abbiamo notato nell'arco del triennio che la retta Diossine ha un'ottima stabilità nel tempo, invece per i PCB molto spesso i controlli non sono andati a buon fine per tale ragione è stata rifatta con una frequenza maggiore.

L'OPR tiene conto dello specifico procedimento analitico. Di seguito, in tabella 24, viene riportato, a titolo di esempio, il test di accettabilità OPR di un'analisi di Diossine in matrice solida secondo metodo 2 (allegato1).

<b>Tabella 24: Controllo/Riepilogo OPR</b>						
Retta	retta_diossine_24062011	METODO EPA 1613b			OPR (ppb calcolati)	TEST si/no
PCDD/F		Test Conc (ppb attesi)	OPR (%)		Data iniezione 6/7/2011	
FUR_435	2,3,7,8 TETRA-CDF	10	7,5	15,8	11,38	si
DIO_422	2,3,7,8 TETRA-CDD	10	6,7	15,8	14,30	si
FUR_508	1,2,3,7,8 PENTA-CDF	50	40	67	62,20	si
FUR_528	2,3,4,7,8 PENTA-CDF	50	34	80	63,08	si
DIO_506	1,2,3,7,8 PENTA-CDD	50	35	71	65,23	si
FUR_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	50	36	67	61,60	si
FUR_607	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	50	42	65	63,56	si
FUR_616	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	50	35	78	66,17	si
FUR_610	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	50	39	65	60,10	si
DIO_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	50	35	82	65,17	si
DIO_605	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	50	38	67	65,64	si
DIO_608	1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	50	32	81	67,80	si
FUR_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	50	41	61	61,36	no*
FUR_704	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	50	39	69	69,19	no*
DIO_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	50	35	70	64,06	si
FUR_801	OCTA-CDF	100	63	170	128,97	si
DIO_801	OCTA-CDD	100	78	144	126,83	si
	2,3,7,8 TETRA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	22	152	84,05	si
	2,3,7,8 TETRA-CDD - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	20	175	69,89	si
	1,2,3,7,8 PENTA-CDF - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	21	192	79,44	si
	2,3,4,7,8 PENTA-CDF - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	13	328	80,28	si
	1,2,3,7,8 PENTA-CDD - <sup>3</sup> C <sub>12</sub>	100	21	227	80,20	si
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	19	202	75,95	si
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	21	159	72,34	si
	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	22	176	64,96	si
	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	17	205	82,06	si
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	21	193	68,71	si
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100	25	163	70,97	si
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	200	42	316	151,38	si
	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	200	40	372	144,40	si
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	200	52	332	151,25	si
	OCTA-CDF- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	200			151,77	
	OCTA-CDD- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	200	26	397	147,06	si
	2378-TCDD 37Cl <sub>4</sub>	10	3,1	19,1	9,56	si
					<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>	
	2,3,7,8 TETRA-CDF				84	
	2,3,7,8 TETRA-CDD				70	
	1,2,3,7,8 PENTA-CDF				79	
	2,3,4,7,8 PENTA-CDF				80	
	1,2,3,7,8 PENTA-CDD				80	
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF				76	
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF				72	
	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF				65	
	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF				82	
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD				69	
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD				71	
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF				76	
	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF				72	
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD				76	
	OCTA-CDF				76	
	OCTA-CDD				74	

\*no= valore molto vicino al limite, si decide se accettarlo

Se i valori trovati con l'OPR non risultano accettabili, si indaga sulle cause dell'anomalia e si valuta se il batch dell'analisi deve essere ripetuto o meno.

## 9.8.1 Controllo Contaminazione Bianchi

Il controllo dei bianchi viene effettuato per ciascuna procedura descritta nell'allegato 1. Con tale verifica teniamo sotto controllo le nostre procedure analitiche, controlliamo la contaminazione ambientale che può inficiare l'analisi, testiamo i materiali usati e riusciamo ad individuare eventi anomali o accidentali.

Di seguito, in tabella 25, riporto il controllo effettuato sulla procedura di analisi 3 (allegato 1) relativo ai PCDD/F.

<b>Tabella 25: Controllo Contaminazione Bianchi</b>					
	<b>Descrizione metodo:</b>	Estrazione	ASE		
		Purificazione	Power-prep		
	Data iniezione bianco:	15/9/11	22/9/11	20/10/11	28/10/11
	<b>Nome Congenere</b>	<b>conc ppb</b>			
FUR_435	2,3,7,8 TETRA-CDF	0,03	0,02	n.d.	n.d.
DIO_422	2,3,7,8 TETRA-CDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_508	1,2,3,7,8 PENTA-CDF	0,07	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_528	2,3,4,7,8 PENTA-CDF	0,05	0,03	0,04	0,02
DIO_506	1,2,3,7,8 PENTA-CDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	0,06	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_607	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	0,06	0,01	n.d.	n.d.
FUR_616	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	0,06	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_610	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	0,11	n.d.	n.d.	n.d.
DIO_604	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	0,06	n.d.	n.d.	n.d.
DIO_605	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	0,06	n.d.	n.d.	n.d.
DIO_608	1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	0,08	n.d.	n.d.	n.d.
FUR_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	0,08	0,03	n.d.	n.d.
FUR_704	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	0,13	n.d.	n.d.	n.d.
DIO_701	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	0,1	0,04	n.d.	n.d.
FUR_801	OCTA-CDF	0,21	n.d.	n.d.	n.d.
DIO_801	OCTA-CDD	0,24	0,11	0,15	0,07
	2378-TCDD 37 Cl 4	n.d.	11,27	9,47	8,25
		<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>	<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>	<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>	<b>Recupero % <sup>13</sup>C<sub>12</sub></b>
	2,3,7,8 TETRA-CDF	132	82	78	92
	2,3,7,8 TETRA-CDD	105	72	63	85
	1,2,3,7,8 PENTA-CDF	99	72	73	93
	2,3,4,7,8 PENTA-CDF	106	62	68	98
	1,2,3,7,8 PENTA-CDD	102	63	67	102
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	113	52	68	86
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	108	49	67	82
	2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	106	51	68	82
	1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	104	53	75	84
	1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	96	43	63	85
	1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	102	46	65	88
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDF	112	41	63	67
	1,2,3,4,7,8,9 EPTA-CDF	87	39	58	59
	1,2,3,4,6,7,8 EPTA-CDD	105	57	61	75
	OCTA-CDF	89	47	52	78
	OCTA-CDD	90	61	52	79

## **9.9 Controllo Qualità Esterno: PROFICIENCY TEST Triennio 2009-2011 PCDD/F e PCB**

Il controllo di qualità esterno viene realizzato attraverso la partecipazione a Proficiency Tests. Queste attività aiutano il laboratorio a valutare la propria prestazione e ad evidenziare i possibili errori sistematici. E' ormai acquisito che i proficiency tests ed altri tipi di controlli esterni basati sui confronti dei risultati costituiscono mezzi importanti di monitoraggio dell'affidabilità del metodo.

Di seguito, in tabella 26 e 27, riporto i risultati degli interlaboratori organizzati da UNICHIM, ai quali il laboratorio ARPA Sicilia ha partecipato nel corso del triennio 2009-2011 per Diossine e PCB. Nel corso del 2011 abbiamo partecipato al circuito promosso dal consorzio I.N.C.A.-(XCIND) di cui ancora attendiamo i risultati definitivi.

Gli enti promotori forniscono i risultati corredati del valore di z-score, ovvero dello scostamento del valore trovato del laboratorio X rispetto al valore "vero". Il valore vero viene attribuito al campione oggetto del circuito tramite trattamento statistico del valore trovato da un certo numero di laboratori selezionati dall'ente e stimati come affidabili.

I valori riportati in tabella 26 si riferiscono a tre circuiti, IOCL-4, IOCL-6 e DIOX ciclo1 per i PCDD/F. In tabella 27 i valori si riferiscono ai circuiti IOCL4, IOCL-5, IOCL-6, PCBS ciclo 1 per i PCB. Inoltre nelle figure 4, 5 e 6 per PCDD/F e figure 7, 8, 9 2 10 per PCB, vengono riportati i profili di distribuzione dei circuiti illustrati.

**IOCL-4:** In questo circuito il materiale da analizzare era costituito da un Fango di termovalorizzatore. L'analisi ha presentato delle difficoltà nella scelta della più adatta quantità di campione da analizzare e nella scelta del fattore di diluizione adeguato, questo in ragione del fatto che il range di concentrazione atteso era molto ampio (0 – 200000 ng/Kg). Abbiamo avuto valori di z-score accettabili ad eccezione di due valori di Attenzione (Warning) per il FUR\_435 (z-score -2,01), DIO\_801 (z-score -2,08) che indicano una sottostima dei valori forniti.

Un altro analita critico è il FUR\_610 per il quale abbiamo fornito un valore decisamente sottostimato. Il FUR\_610 è un parametro molto critico in quanto la sua integrazione è affetta da un'interferenza di un altro esa-cloro congenere che è presente nei campioni reali in quantità notevolmente superiore.

## DIOX ciclo 1:

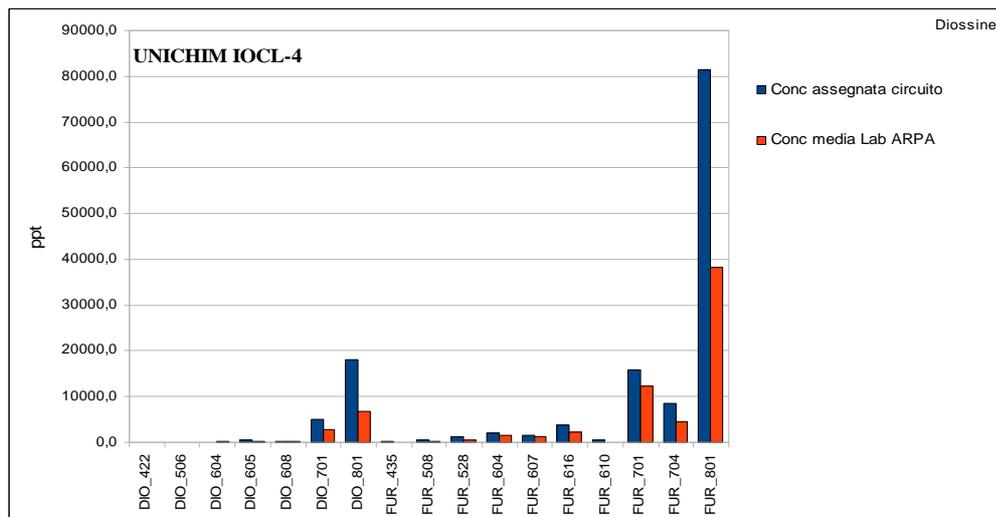
L'analisi del Fly Ash del circuito Diox ciclo1 ha fornito dei valori complessivamente sottostimati. La valutazione e la discussione dei risultati ottenuti dai laboratori che hanno partecipato all'interlaboratorio hanno permesso di evidenziare che la sottostima costante dei risultati delle nostre prove è probabilmente dovuta ad una minore capacità in fase di estrazione durante la quale non è stato effettuato l'attacco acido. Nella presentazione del Circuito, infatti, Unichim consigliava per questa particolare matrice un attacco acido. Dai risultati di tutti i laboratori che hanno partecipato a questo interlaboratorio è emerso che l'attacco acido effettuato con HCl è più efficace per strappare gli analiti da matrici complesse come il Fly Ash. I risultati dei laboratori che hanno effettuato l'attacco acido sono infatti circa il doppio. Nonostante ciò i valori di z-score sono tutti compresi tra -1 e 1. Abbiamo avuto solo tre valori di Warning: FUR\_435 (z-score= -2,14), DIO\_608 (z-score = -2,03), FUR\_610 (z-score = -2,38), e nessun valore superiore a -3/+3 (valore di Azione (Action)).

Da quanto esposto si evince la grande importanza di partecipare ai circuiti interlaboratorio, che consentono non solo di testare le proprie prestazioni, ma anche di imparare e di crescere professionalmente e tecnicamente grazie al confronto con altri laboratori.

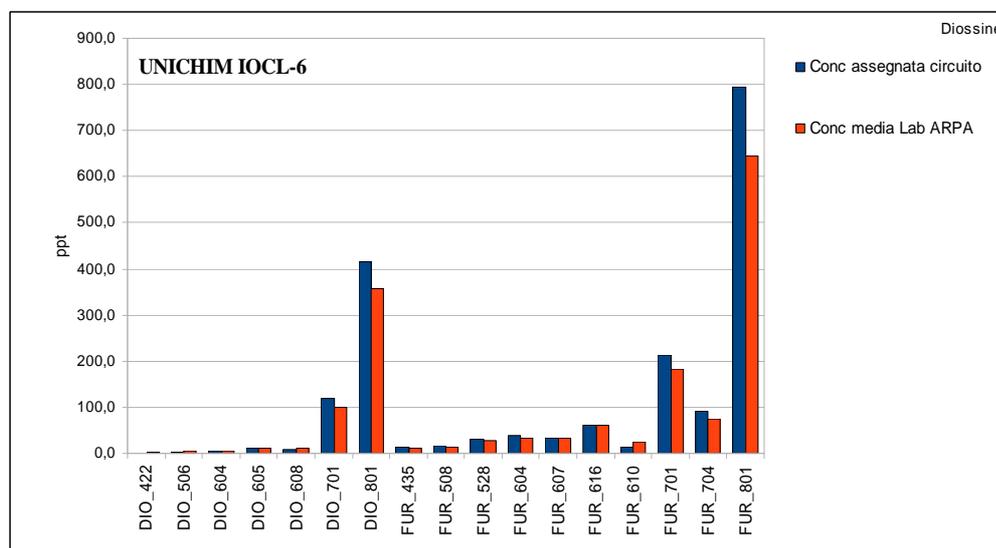
<b>Tabella 26</b>						
<b>INTERLABORATORI PCDD/F</b>			<b>PCDD/F</b>	<b>Conc assegnata circuito</b>	<b>Conc media Lab ARPA</b>	<b>z-score LAB ARPA</b>
				Unità di misura ng/Kg (ppt)		
Titolo	<b>UNICHIM IOCL4</b>		<b>DIO_422</b>	18,2	<20	
Matrice	Fango termovalorizzatore		<b>DIO_506</b>	69,5	<100	
Data ricezione materiali	<b>16/10/2009</b>		<b>DIO_604</b>	109,6	153,9	1,35
Misure indipendenti	x1	x1	<b>DIO_605</b>	378,4	311,0	-0,59
Repliche strumentali	1	2	<b>DIO_608</b>	234,5	194,3	-0,57
num parametri totali inviati	17	17	<b>DIO_701</b>	5089,5	2733,4	-1,54
numero laboratorio	XXX		<b>DIO_801</b>	18139,0	6807,7	<b>-2,08</b>
Valori attesi (range) Unità di misura	0 – 200000 ng/Kg		<b>FUR_435</b>	214,5	85,1	<b>-2,01</b>
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)	FUR_435 (-2,01), OCDD (-2,08)		<b>FUR_508</b>	623,2	363,4	-1,39
			<b>FUR_528</b>	1145,2	468,1	-1,97
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)			<b>FUR_604</b>	2135,3	1553,8	-0,91
			<b>FUR_607</b>	1616,9	1322,5	-0,61

Sintesi metodo Attacco acido su circa 1 gr di campione, estrazione agli ultrasuoni. Estratto portato a 10 ml. Purificazione su colonna multistrato di 1 ml dell'estratto (aggiunta dei marcatori sulla colonna multistrato), purificazione con sistema Power-Prep.				FUR_616	3753,4	2378,7	-1,22
				FUR_610	436,2	<100	
				FUR_701	15855,3	12200,1	-0,77
				FUR_704	8585,0	4455,2	-1,60
				FUR_801	81562,9	38154,2	-1,77
Titolo	UNICHIM IOCL6			DIO_422	0,8	1,9	
Matrice	Terreno contaminato			DIO_506	2,8	6,3	
Data ricezione materiali	15/10/2010			DIO_604	4,4	5,1	
Misure indipendenti	x1	x1		DIO_605	11,2	11,7	0,16
Repliche strumentali	1	2		DIO_608	7,7	10,4	
num parametri totali inviati	17	17		DIO_701	118,7	100,8	-0,50
numero laboratorio	XXXX			DIO_801	416,6	357,9	-0,47
Valori attesi (range) Unità di misura	0 – 400 ng/Kg			FUR_435	12,8	10,1	-0,73
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)				FUR_508	16,6	14,3	-0,48
				FUR_528	31,0	27,4	-0,39
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)				FUR_604	37,9	33,3	-0,41
				FUR_607	32,5	33,0	0,05
Sintesi metodo Estrazione in ASE di 1 g di campione, purificazione in sistema Power-Prep				FUR_616	62,0	60,7	-0,07
				FUR_610	13,8	24,8	
				FUR_701	214,1	181,7	-0,50
				FUR_704	92,4	73,6	-0,68
				FUR_801	793,6	644,8	-0,63
Titolo	UNICHIM Diox ciclo 1			DIO_422	4,3	2,0	-1,80
Matrice	Fly ash			DIO_506	20,9	10,0	-1,74
Data ricezione materiali	04/04/2011			DIO_604	42,4	20,0	-1,76
Misure indipendenti	x1			DIO_605	185,3	78,0	-1,93
Repliche strumentali	1			DIO_608	91,9	36,0	-2,03
num parametri totali inviati	17			DIO_701	2365,0	1040,0	-1,87
numero laboratorio	XXX			DIO_801	8862,5	3869,0	-1,88
Valori attesi (range) Unità di misura				FUR_435	16,8	6,0	-2,14
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)	FUR_435 (-2,14) DIO_608 (-2,03) FUR_610 (-2,38)			FUR_508	50,7	25,0	-1,69
				FUR_528	102,3	48,0	-1,77
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)				FUR_604	172,2	73,0	-1,92
				FUR_607	225,3	101,0	-1,84
Sintesi metodo Estrazione in ASE di 1 g di campione, purificazione in sistema power-prep				FUR_616	416,9	186,0	-1,85
				FUR_610	38,5	11,0	-2,38
				FUR_701	1538,0	713,0	-1,79
				FUR_704	317,6	158,0	-1,67
				FUR_801	2115,9	874,0	-1,96

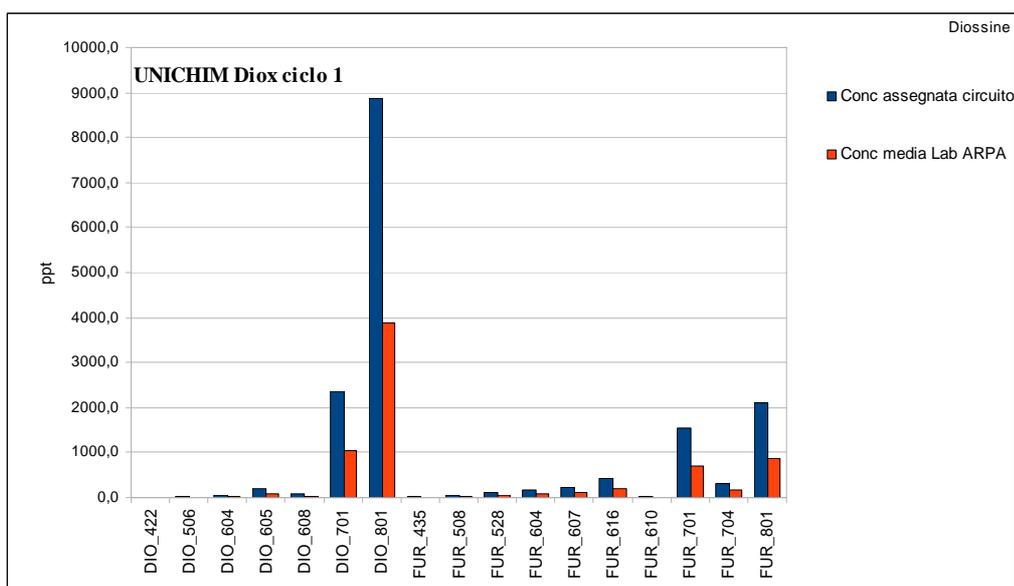
## Grafici Profili di distribuzione relativa percentuale PCDD/F



**Figura 4: Profilo Interlaboratorio PCDD/F UNICHIM IOCL-4**



**Figura 5: Profilo Interlaboratorio PCDD/F UNICHIM IOCL-6**



**Figura 6: Profilo Interlaboratorio UNICHIM Diox ciclo 1**

Per i **Policloro bifenili** abbiamo partecipato a quattro interlaboratori nel corso del triennio 2009-2011. Abbiamo avuto campioni di fango-termovalorizzatore, terreno contaminato e Fly Ash. Le criticità sui valori trovati sono state riscontrate sul PCB 28 in quanto, con la colonna da noi utilizzata, esiste una coeluizione con il PCB 31. Non avendo lo standard del nativo PCB 31 siamo stati costretti ad integrare manualmente metà del picco rendendo il valore fornito critico. Il PCB 123 è un altro parametro critico in quanto è la terza spalla di una tripletta di penta PCB che si trova nei campioni reali in concentrazione notevolmente superiore.

**UNICHIM IOCI4:** Il campione di fango-termovalorizzatore ha dato delle difficoltà per la scelta del fattore di diluizione adeguato in quanto il range di concentrazione fornito dall'ente promotore (0-20000 ng/kg) è troppo vasto. Il circuito è andato complessivamente bene, ad eccezione dell'unico valore di action sul PCB 180 (z-score 3,22).

**UNICHIM IOCI6:** Il campione di terreno contaminato ha dato dei valori critici sul PCB 28 che è stato da noi sovrastimato; il PCB 123 è stato sottostimato, infine abbiamo avuto un valore di warning sul PCB 149 (z-score -2.14) e un valore di action sul PCB 151 (z-score 11.20). I valori riscontrati sul PCB 149 e 151 sono risultati molto sospetti in quanto questi PCB non risultano affetti da interferenti. In conseguenza di ciò il laboratorio ha deciso di emettere i certificati di analisi escludendo dalla sommatoria totale i valori dei PCB 149 e 151.

**UNICHIM PCBS CICLO 1:** Il campione di Fly Ash di questo circuito ha fornito dei risultati in linea con il precedente, IOCI6. Abbiamo migliorato la criticità sul PCB 28, infatti fornendo il valore somma 28+31 abbiamo considerato correttamente la coeluizione e il valore fornito era perfettamente in linea, con un valore di z-score pari a 0.12. Anche il singolo valore stimato per il PCB 28 è migliorato. Abbiamo integrato solo la seconda metà del picco ottenendo così un ottimo valore di z-score = -0.13.

Per i PCB 149 e 151 abbiamo riconfermato il nostro errore (PCB 149 z-score -2.72, PCB 151 z-score 9.14). In seguito ad attente riflessioni e confrontandoci con gli altri laboratori partecipanti, siamo riusciti a metter in evidenza un errore di attribuzione del tempo di ritenzione dei due pcb incriminati. I due PCB erano stati invertiti. Attribuendo correttamente i reciproci valori e ricalcolando lo z-score infatti troviamo che il PCB 149 e il 151 avrebbero avuto uno scostamento di -0.56 e -0.56. In seguito ai questi risultati il laboratorio ha reintegrato i due valori dei pcb 149 e 151 nel certificato di analisi.

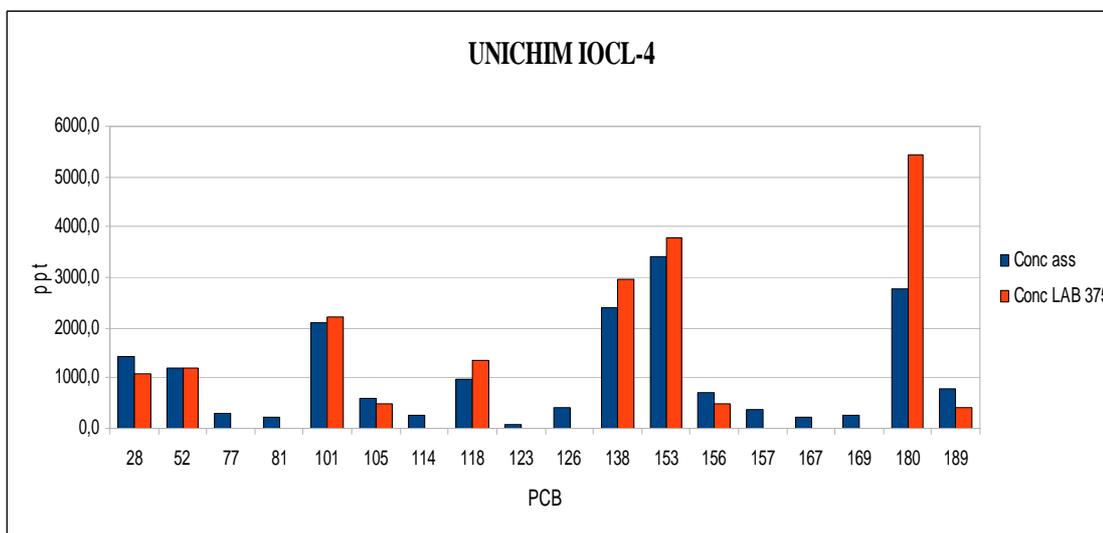
Si sottolinea quindi, l'estrema importanza della partecipazione ai circuiti interlaboratorio per il controllo di qualità del dato.

<b>Tabella 27</b>							
<b>INTERLABORATORI PCB</b>				<b>PCB</b>	<b>Conc assegnata circuito</b>	<b>Conc media Lab ARPA</b>	<b>z-score LAB ARPA</b>
					Unità di misura ng/Kg (ppt)		
Titolo	<b>UNICHIM IOCI4</b>			<b>28</b>	1414,2	1081,5	-0,78
Matrice	Fango termovalorizzatore			<b>52</b>	1195,2	1200,5	0.01
Data ricezione materiali	<b>16/10/2009</b>			<b>77</b>	293,4	<300	
Misure indipendenti	x1	x2		<b>81</b>	222,5	<300	
Repliche strumentali	1	1		<b>101</b>	2084,1	2208,5	0.20
num parametri totali inviati	18	18		<b>105</b>	603,5	489,5	-0.63
numero laboratorio	XXX			<b>114</b>	249,1	<300	
Valori attesi (range) Unità di misura	0 – 20000 ng/kg			<b>118</b>	962,0	1361,0	1.38
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)				<b>123</b>	60,0	<300	
				<b>126</b>	398,6	<300	
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)	PCB 180 (3,22)			<b>138</b>	2393,0	2967,0	0,80
				<b>153</b>	3398,0	3796,5	0,39
Sintesi metodo Su 0,2 gr di campione, aggiunti marcatori ed effettuato attacco acido, estrazione agli ultrasuoni. Purificazione con ripartizione acido-base. Volume finale 150 µl				<b>156</b>	727,4	472,0	-1,17
				<b>157</b>	374,2	<300	
				<b>167</b>	235,2	<300	
				<b>169</b>	274,5	<300	
				<b>180</b>	2773,8	5452,5	<b>3.22</b>
				<b>189</b>	791,2	410,5	-1,60
Titolo	<b>UNICHIM IOCI5</b>			<b>28</b>	1972,0	1610,5	-0,61
Matrice	Terreno Contaminato			<b>52</b>	1501,0	922,0	-1,29
Data ricezione materiali	<b>19/03/2010</b>			<b>77</b>	338,0	<55	
Misure indipendenti	x1	x1		<b>81</b>	28,0	<55	
Repliche strumentali	1	1		<b>101</b>	5139,0	3465,0	-1,09
num parametri totali inviati	18	18		<b>105</b>	1602,0	1691,0	0,18
numero laboratorio	XXX			<b>114</b>	114,0	99,0	-0,43
Valori attesi (range) Unità di misura	0-40000 ng/Kg			<b>118</b>	3823,0	4240,5	0,36
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)				<b>123</b>	89,0	<55	
				<b>126</b>	107,0	<55	
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)				<b>138</b>	10316,0	11377,5	0,34
				<b>153</b>	12414,0	12068,0	-0,09
Sintesi metodo Estrazione in ASE di 1 g di campione, purificazione in sistema power-prep				<b>156</b>	1398,0	1324,5	-0,18
				<b>157</b>	217,0	217,0	0,01
				<b>167</b>	644,0	740,0	0,50
				<b>169</b>	19,0	<55	

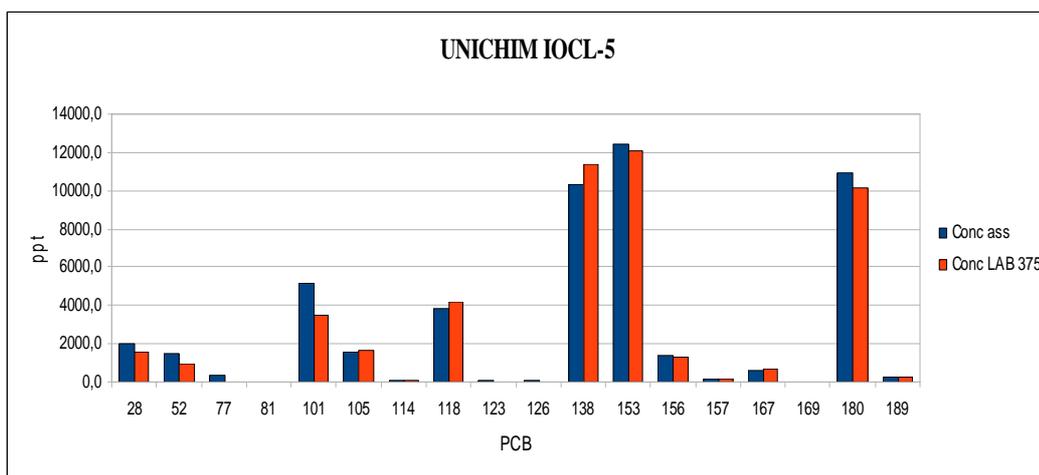
			<b>180</b>	10939,0	10135,5	-0,24	
			<b>189</b>	271,0	249,0	-0,27	
Titolo	<b>UNICHIM IOCI6</b>			<b>28</b>	866,0	1314,5	1,73
Matrice	Terreno Contaminato			<b>52</b>	823,0	852,5	0,12
Data ricezione materiali	<b>15/10/2010</b>			<b>77</b>	173,0	165,0	-0,16
Misure indipendenti	x1	x2		<b>81</b>	14,0	<55	
Repliche strumentali	1	1		<b>101</b>	3206,0	3446,5	0,25
num parametri totali inviati	31	31		<b>105</b>	1078,0	1004,5	-0,23
numero laboratorio				<b>110</b>	2978,0	3173,5	0,22
Valori attesi (range) Unità di misura	0 – 9000 ng/Kg			<b>114</b>	68,0	70,0	0,12
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)	PCB 149 (-2,14)			<b>118</b>	2671,0	2688,0	0,02
				<b>123</b>	73,0	<55	
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)	PCB 151 (11,20)			<b>126</b>	58,0	78,0	1,13
				<b>128</b>	1148,0	1556,0	1,18
Sintesi metodo Estrazione in ASE di 1 g di campione, purificazione in sistema power-prep				<b>138</b>	7656,0	8397,0	0,32
				<b>146</b>	1268,0	1361,0	0,24
				<b>149</b>	5314,0	1898,0	<b>-2,14</b>
				<b>151</b>	1603,0	6992,0	<b>11,20</b>
				<b>153</b>	8914,0	9651,0	0,28
				<b>156</b>	1001,0	1014,5	0,04
				<b>157</b>	154,0	160,5	0,15
				<b>167</b>	473,0	495,5	0,16
				<b>169</b>	15,0	<55	
				<b>170</b>	3470,0	4634,0	1,12
				<b>177</b>	1551,0	1732,5	0,39
				<b>180</b>	6388,0	7781,0	0,73
				<b>183</b>	1376,0	1462,0	0,21
				<b>187</b>	2621,0	2880,0	0,33
				<b>189</b>	166,0	216,5	1,01
				<b>28+31</b>	1674,0	N.D.	
			<b>128+167</b>	1637,0	2051,0	0,84	
Titolo	<b>UNICHIM PCBS CICLO 1</b>			<b>28</b>	2677,9	2570,0	-0,13
Matrice	Fly Ash			<b>52</b>	3342,8	3263,0	-0,08
Data ricezione materiali	<b>04/04/2011</b>			<b>77</b>	1050,7	744,0	-0,97
Misure indipendenti	x1			<b>81</b>	89,7	110,0	0,76
Repliche strumentali	1			<b>101</b>	10694,7	9144,0	-0,48
num parametri totali inviati	31			<b>105</b>	9699,0	7988,0	-0,59
numero laboratorio	XXX			<b>110</b>	16643,8	13036,0	-0,72
Valori attesi (range) Unità di misura				<b>114</b>	483,0	376,0	-0,74
Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 2 (Warning)	PCB 149 (-2,72)			<b>118</b>	17875,2	15496,0	-0,44
				<b>123</b>	369,7	218,0	-1,37

Parametri con valori assoluti di z-score superiori a 3 (Action)	PCB 151 (9,14)	<b>126</b>	355,8	317,0	-0,36
		<b>128</b>	6831,4	8941,0	1,03
Sintesi metodo Estrazione in ASE di 1 g di campione, purificazione permanganato-acido solforico	<b>138</b>	25790,6	19260,0	-0,84	
	<b>146</b>	2665,8	2011,0	-0,82	
	<b>149</b>	12515,6	2309,0	<b>-2,72</b>	
	<b>151</b>	2778,2	10396,0	<b>9,14</b>	
	<b>153</b>	22444,6	15861,0	-0,98	
	<b>156</b>	4688,7	3634,0	-0,75	
	<b>157</b>	1213,2	823,0	-1,07	
	<b>167</b>	1739,3	1501,0	-0,46	
	<b>169</b>	94,4	60,0	-1,21	
	<b>170</b>	10587,5	9181,0	-0,44	
	<b>177</b>	3390,7	3094,0	-0,29	
	<b>180</b>	22784,7	19288,0	-0,51	
	<b>183</b>	2981,3	3402,0	0,47	
	<b>187</b>	6810,5	6699,0	-0,05	
	<b>189</b>	536,7	432,0	-0,65	
	<b>28+31</b>	4395,9	4549,0	0,12	
	<b>128+167</b>	8638,3	10442,0	0,70	

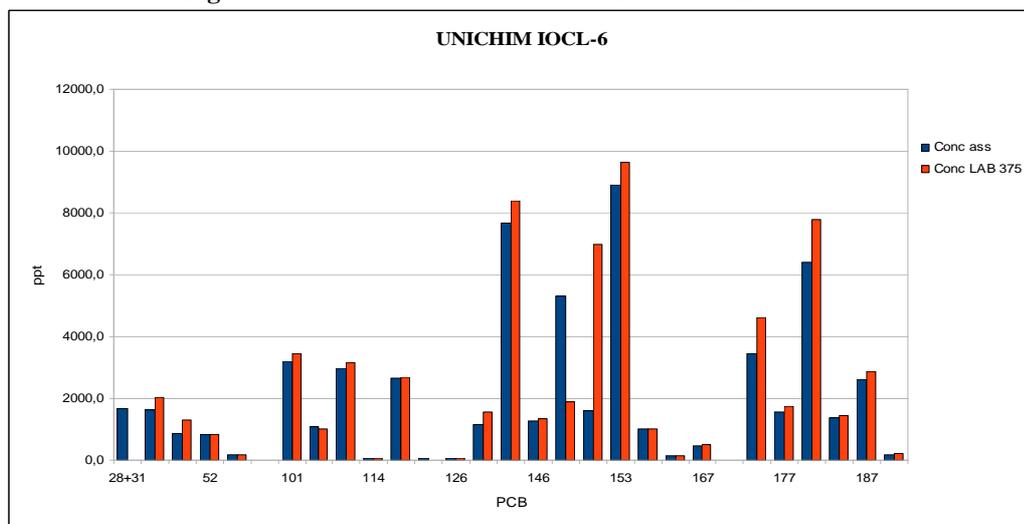
#### Grafici Profili di distribuzione relativa percentuale PCB



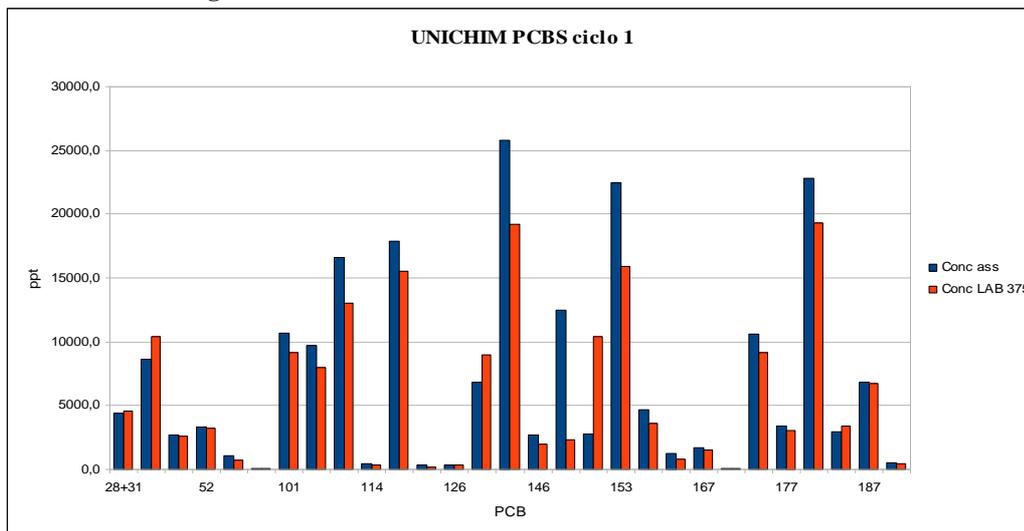
**Figura 7:** Profilo Interlaboratorio PCB UNICHIM IOCL-4



**Figura 8:** Profilo Interlaboratorio PCB UNICHIM IOCL-5



**Figura 9:** Profilo Interlaboratorio PCB UNICHIM IOCL-6



**Figura 10:** Profilo Interlaboratorio PCB ciclo 1

Da quanto esposto si evince la grande importanza di partecipare ai circuiti interlaboratorio, che consentono non solo di testare la proprie prestazioni, ma anche di imparare e di crescere professionalmente e tecnicamente, grazie al confronto con gli altri laboratori.

## 9.10 Calcolo dell'incertezza estesa percentuale per PCDD/F e PCB

Il calcolo dell'incertezza del metodo è stato effettuato tramite l'IPR (Initial precision and recovery) secondo quanto indicato dal metodo. Abbiamo effettuato le prove di ripetibilità su sei prove OPR.

L'approccio scelto per il calcolo dell'incertezza è stato quello Metrologico. [23], [24], [25]

È stato necessario quindi stabilire tutti i contributi afferenti al valore globale dell'incertezza estesa applicabile al valore sommatoria e ai singoli congeneri, per PCDD/F e PCB rispettivamente, tabella 28.

Tabella 28: Contributi per il Calcolo dell'Incertezza Estesa		Simbolo considerato si/no
1) incertezza: <b>contributo di tipo B</b> +	vetreria/strumenti di misura/materiali certificati  bilancia, errore pipette automatiche per additivazione STD ES, SS, IS, concentrazione STD da certificato e tolleranza certificato	<b>u°b</b> si
2) incertezza: <b>contributo curva di taratura</b>	calcolato RF medio di tutte le rette 2009-2011 per singolo congenere al livello di concentrazione CS3. La deviazione standard dell'RF medio costituisce il contributo all'incertezza derivante dalla curva.	<b>u°tar</b> si
3) incertezza: <b>ripetibilità</b>	IPR (Initial and Precision recovery)	<b>u°rip</b> si
4) incertezza: <b>recupero</b>	Non vengono compilati i campi: del <u>recupero</u> perchè tale errore viene eliminato applicando il metodo della Diluizione isotopica	<b>u°rec</b> no

Preliminarmente al calcolo dei vari contributi  $u^n$  si effettuano dei test statistici sui valori trovati utilizzando specifici fogli di calcolo. Per valutare la distribuzione normale si effettua il **test Shapiro-Wilks\_5%**, per valutare la presenza di dati anomali si effettua il **test Dixon\_5%\_Singolo**. In caso di distribuzioni non normali o di dati anomali, si eliminano i valori fuori statistica e si reitera il calcolo.

Attraverso il foglio di calcolo abbiamo effettuato la valutazione dei contributi **u°rip** e **u°tar**.

[23] Linee guida 52\_9, [24] UNI CEI ENV 13005:2000 [25] UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

A titolo di esempio riporto in tabella 29 il calcolo per il contributo di  $u^{\circ}\text{rip}$  per i congeneri FUR\_435 e DIO\_422. Tale calcolo è stato effettuato per le 17 diossine e per i 29 PCB.

<b>Tabella 29: RIPETIBILITÀ</b>		
	<b>FUR_435</b>	<b>DIO_422</b>
<b>Numero dati ( n. ) :</b>	6	5
<b>Media ( Xm ) :</b>	36,200	44,912
<b>Varianza ( sr<sup>2</sup> ) :</b>	2,059	0,316
<b>Scarto tipo ( sr ) :</b>	1,435	0,562
<b>Coeff.variaz. percentuale ( CVr % ) :</b>	3,964	1,251
Minimo ( Min. ) :	34,600	44,240
Massimo ( Max ) :	38,760	45,520
Intervallo ( Range ) :	4,160	1,280
Mediana :	36,100	45,120
<b>Distribuzione normale</b> con il test Shapiro-Wilks_5%	<b>SI</b>	<b>SI</b>
<b>Presenza di dati anomali</b> con il test Dixon_5%_Singolo	<b>NO</b>	<b>NO</b>
Media_Limite di fiducia inferiore (p=0,95) :	34,694	44,215
Media_Limite di fiducia superiore (p=0,95) :	37,706	45,609
Varianza_Limite di fiducia infer. (p=0,95) :	0,802	0,113
Varianza_Limite di fiducia super.(p=0,95) :	12,385	2,605
Scarto tipo_Limite di fiducia infer. (p=0,95) :	0,896	0,337
Scarto tipo_Limite di fiducia super.(p=0,95) :	3,519	1,614
Intervallo di fiducia della media (I.F.) (p=0,95) :	1,506	0,697
Gradi di libertà ( v=n-1 ) :	5	4
t di Student ( v =n-1; p=0,95) :	2,571	2,776
<b>LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :</b>	<b>5,216</b>	<b>2,206</b>

Questi valori servono vengono inseriti in un apposito un foglio di calcolo, che ha i campi illustrati nella tabella 29\_a, per stimare il contributo  $u^{\circ}\text{rip}$ .

<b>Tabella 29_a: calcolo <math>u^{\circ}\text{rip}</math></b>	
valore medio ripetibilità	36,200
scarto tipo ripetibilità	1,435
n° repliche per prove ripetibilità	6
n° repliche per campione	1
incertezza tipo	valore calcolato foglio di calcolo
incertezza relativa	valore calcolato foglio di calcolo
incertezza corretta per n° repliche	<b><math>u^{\circ}\text{rip}</math></b>

Per il calcolo di  $u^{\circ}tar$  abbiamo considerato il valore di RF medio delle rette relative al triennio 2009-2011, applicato il trattamento statistico per la ripetibilità illustrato sopra. Abbiamo infine inserito il valore di deviazione standard del RF medio nello spazio relativo ai “contributi di tipo B” del foglio di calcolo.

Il nostro foglio di calcolo fornisce infine i valori di **Incertezza composta assoluta** e **Incertezza estesa**, passando per la stima dei gradi di libertà effettivi del sistema.

Il calcolo dell'**Incertezza estesa** segue gli algoritmi riportati in tabella 30.

Tabella30. Calcolo dell'Incertezza Estesa		
	SIMBOLO	FORMULA /ORIGINE
<b>5) incertezza composta relativa</b> incertezze relative: $u^{\circ}b$ , $u^{\circ}tar$ , $u^{\circ}rip$ y grandezza della quale si vuole misurare l'incertezza	$u^{\circ}c$	$\dot{u}_c(y) = \sqrt{\sum \dot{u}_i^2}$ $u^{\circ}c = \sqrt{(u^{\circ}b^2 + u^{\circ}tar^2 + u^{\circ}rip^2)}$
<b>6) incertezza tipo composta assoluta</b> Corretta per ripetibilità: N Numero di prove effettuate nella validazione, m numero repliche campione,	$u^{\circ}tc$	$u^{\circ}tc = (u^{\circ}c) \cdot \sqrt{(N/m)}$
<b>7) gradi di libertà effettivi</b> Numero dei gradi di libertà effettivi per calcolare il fattore di copertura (formula di Welch-Satterthwaite)  Se i gradi di libertà effettivi sono superiori a 30, si assume t fattore di copertura al 95% pari a 2	$\nu_{eff}$	$\nu_{eff} = \frac{\dot{u}_c^4}{\sum [\dot{u}_i^4 / \nu_i]}$
<b>8) Incertezza estesa (per singolo congenere)</b> y valore medio t fattore di copertura	$U(y)$	$U(y) = u^{\circ}tc \cdot y \cdot t$

La normativa prevede spesso limiti in termini di sommatorie, quindi abbiamo dovuto valutare anche l'incertezza su tali sommatorie. In conseguenza di ciò abbiamo ne abbiamo calcolato il valore. In tabella 31 sono riportati tutti i parametri necessari al calcolo del valore dell'incertezza %. Essa viene applicata a tutti i livelli di concentrazione, sebbene sia stata determinata al livello di concentrazione relativo al CS3. Uno sviluppo del presente lavoro è la valutazione dell'incertezza a più livelli di concentrazione.

<b>Tabella 31: Calcolo incertezza estesa applicata alla sommatoria</b>							
<b>CS3 ng/Kg</b>	<b>Media</b>	<b>I-TEF</b>	<b>Media *TEF</b>	<b>% estesa</b>	<b>% u composta relativa</b>	<b>u composta assoluta</b>	<b>quadrati</b>
FUR_435	36,20	0,1	3,62	16	8	0,29	0,09
DIO_422	44,91	1	44,91	18	9	4,01	16,08
FUR_508	182,11	0,05	9,11	19	9	0,86	0,75
FUR_528	208,59	0,5	104,29	20	10	10,39	107,92
DIO_506	199,16	0,5	99,58	15	7	7,37	54,32
FUR_604	205,75	0,1	20,57	15	8	1,57	2,47
FUR_607	216,31	0,1	21,63	16	8	1,69	2,84
FUR_616	217,38	0,1	21,74	13	7	1,44	2,08
FUR_610	174,27	0,1	17,43	12	6	1,05	1,11
DIO_604	219,53	0,1	21,95	15	8	1,66	2,77
DIO_605	214,71	0,1	21,47	18	9	1,98	3,91
DIO_608	228,87	0,1	22,89	38	19	4,41	19,45
FUR_701	208,15	0,01	2,08	15	7	0,15	0,02
FUR_704	211,35	0,01	2,11	14	7	0,15	0,02
DIO_701	214,77	0,01	2,15	14	7	0,15	0,02
FUR_801	412,77	0,001	0,41	15	8	0,03	0,00
DIO_801	396,00	0,001	0,40	12	6	0,03	0,00
somma		somma		somma quadrati		213,84	
3590,83		416,34		Radice (somma quadrati)		14,62	
				Radice (somma quadrati)*K=2		29,25	
				<b>ESTESA % sul totale</b>		<b>7</b>	

Il lavoro è stato svolto per tutte le sommatorie normate, per PCDD/F e PCB. I valori di Incertezza estesa % sono riassunti nella seguente tabella 32.

<b>Tabella 32: Incertezza estesa relativa % sulle sommatorie</b>	
<b>Sommatoria</b>	<b>ESTESA % sul totale</b>
PCDD/PCDF conversione in T.E.	<b>7</b>
PCDD, PCDF, PCB dioxin-like (conversione T.E.)	<b>7</b>
PCB dioxin-like (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)	<b>5</b>
Sommatoria PCB (28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 180)	<b>7</b>
Sommatoria PCB totali (29 PCB)	<b>5</b>
Sommatoria PCB totali famiglie	<b>22</b>

## 9.11 Report finale

Attraverso uno specifico foglio di calcolo finale, definito da noi durante il corso del dottorato, vengono inseriti tutti i dati e gli algoritmi appena descritti necessari per la stima del valore di concentrazione finale per ciascun congenere nel campione specifico. Il report finale prevede i campi schematizzati nella seguente tabella 33.

Vengono riportati i dati identificativi del campione, i valori di concentrazione trovati (in ng/Kg o pg/L) per ciascun congenere, i valori TEF, il valore del LdQ, il valore sommatoria con esplicitate le tre modalità di calcolo (Lower bound, Middle bound, Upper bound), il recupero % ed infine l'incertezza associata a ciascun congenere e l'incertezza estesa sul valore sommatoria.

Esso rappresenta la sintesi di tutti gli sforzi analitici relativamente alla parte quantitativa e di calcolo del nostro lavoro di ricerca.

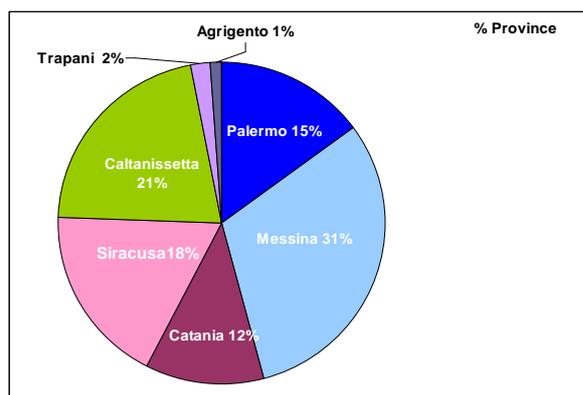
**Tabella 33: Schema Report finale**

N° campione	xxxx	Tipologia	top soil											
Volume estratto (µl)= 20														
Peso (g)= 6,171														
Matrice = suolo		Diluizione = 1												
Congeneri	ng/kg	Incertezza estesa relativa	Tutte le matrici solide (escluso sedimenti e rifiuti)			sedimenti			rifiuti *Tab 4 Decreto 27/09/2010			Recupero % <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	Incertezza (% estesa relativa)	
			I-TEF	Tossicità equivalente (mg/kg)	E-6	WHO <sub>98</sub> -TEF	Tossicità equivalente (mg/kg)	E-6	WHO <sub>2005</sub> TEF*	Tossicità equivalente (mg/kg)	E-6			
2,3,7,8 TETRA-CDF	< 0,065	0,010	0,1	< 0,0065	E-6	0,1	< 0,0065	E-6	0,1	< 0,0065	E-6	92	16	
2,3,7,8 TETRA-CDD	< 0,065	0,011	1	< 0,0648	E-6	1	< 0,0648	E-6	1	< 0,0648	E-6	84	18	
1,2,3,7,8 PENTA-CDF	< 0,324	0,060	0,05	< 0,0162	E-6	0,05	< 0,0162	E-6	0,03	< 0,0097	E-6	99	19	
2,3,4,7,8 PENTA-CDF	0,71	0,14	0,5	0,3565	E-6	0,5	0,3565	E-6	0,3	0,2139	E-6	97	20	
1,2,3,7,8 PENTA-CDD	< 0,324	0,047	0,5	< 0,1620	E-6	1	< 0,3241	E-6	1	< 0,3241	E-6	101	15	
1,2,3,4,7,8 ESA-CDF	0,65	0,10	0,1	0,0648	E-6	0,1	0,0648	E-6	0,1	0,0648	E-6	86	15	
1,2,3,6,7,8 ESA-CDF	0,551	0,086	0,1	0,0551	E-6	0,1	0,0551	E-6	0,1	0,0551	E-6	82	16	
2,3,4,6,7,8 ESA-CDF	< 0,324	0,043	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	83	13	
1,2,3,7,8,9 ESA-CDF	< 0,324	0,039	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	89	12	
1,2,3,4,7,8 ESA-CDD	< 0,324	0,049	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	86	15	
1,2,3,6,7,8 ESA-CDD	< 0,324	0,059	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	89	18	
1,2,3,7,8,9 ESA-CDD	< 0,32	0,12	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6	0,1	< 0,0324	E-6		38	
1,2,3,4,6,7,8 EPA-CDF	0,97	0,14	0,01	0,0097	E-6	0,01	0,0097	E-6	0,01	0,0097	E-6	64	15	
1,2,3,4,7,8,9 EPA-CDF	< 0,324	0,044	0,01	< 0,0032	E-6	0,01	< 0,0032	E-6	0,01	< 0,0032	E-6	56	14	
1,2,3,4,6,7,8 EPA-CDD	1,17	0,17	0,01	0,0117	E-6	0,01	0,0117	E-6	0,01	0,0117	E-6	71	14	
OCTA-CDF	< 0,65	0,10	0,001	< 0,0006	E-6	0,0001	< 0,0001	E-6	0,0003	< 0,0002	E-6	65	15	
OCTA-CDD	6,71	0,83	0,001	0,0067	E-6	0,0001	0,0007	E-6	0,0003	0,0020	E-6	68	12	
<b>PCDD-PCDF TOTALI (TE)</b>			<b>MB</b>	<b>0,712</b>	<b>E-6</b>	<b>MB</b>	<b>0,79</b>	<b>E-6</b>	<b>MB</b>	<b>0,64</b>	<b>E-6</b>			
			Incertezza (% estesa relativa) <b>10</b>			Incertezza (% estesa relativa) <b>10</b>			Incertezza (% estesa relativa) <b>10</b>					
			Incertezza (estesa relativa) <b>0,071 E-6</b>			Incertezza (estesa relativa) <b>0,08 E-6</b>			Incertezza (estesa relativa) <b>0,06 E-6</b>					
			Lower Bound*	0,50	E-6	Lower Bound*	0,50	E-6	Lower Bound*	0,36	E-6			
			Middle Bound*	0,71	E-6	Middle Bound*	0,79	E-6	Middle Bound*	0,64	E-6			
			Upper Bound*	0,92	E-6	Upper Bound*	1,08	E-6	Upper Bound*	0,93	E-6			
<p>* Lower Bound (LB): i valori &lt;LdQ vengono considerati 0;            Middle Bound (MB): i valori &lt;LdQ vengono considerati pari a LdQ/2;            Upper Bound (UB): i valori &lt;LdQ vengono considerati = LdQ</p>														

## 10. RISULTATI PCDD/F TRIENNIO 2009/2011

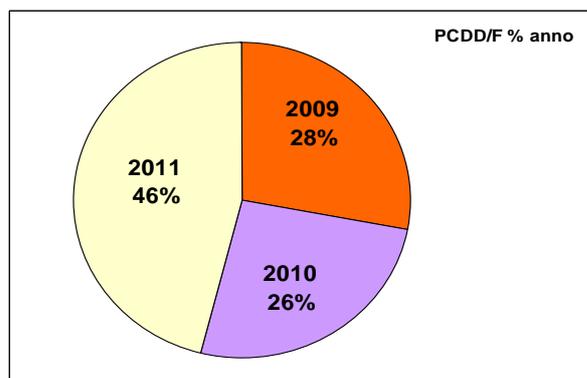
Le analisi effettuate nel triennio 2009-2011 presso ARPA Sicilia (S.T. Palermo) hanno riguardato campioni provenienti prevalentemente da siti industrialmente rilevanti del territorio siciliano. I risultati analitici ottenuti sono riportati in **Tabella A: RISULTATI PCDD/F TRIENNIO 2009/2011 (allegato 2)**.

La provincia dalla quale abbiamo ricevuto il maggior numero di campioni è stata Messina (31%), a seguire Caltanissetta (21%), Siracusa (18%), Catania (12%) e Palermo (15%) con percentuali paragonabili. Infine un esiguo numero di campioni provengono da Trapani e Agrigento, rispettivamente 2% e 1%. In figura 1 illustro la distribuzione dei campioni per provincia, mentre in figura 2 evidenzio la distribuzione percentuale annua.



**Figura 1:** Percentuale dei campioni triennio 2009-2011 in relazione alle province siciliane

Nel grafico si evidenzia una quasi equivalenza tra gli anni 2009 e 2010 e un incremento sostanziale per il 2011.



**Figura 2:** Distribuzione percentuale annua

## Tipologia di matrice

I campioni oggetto dello studio sono stati suoli (terreni e top soil), sedimenti, rifiuti solidi (fango di depurazione, rifiuto di discarica, rifiuto di produzione industriale) e acque.

La matrice più rappresentata per gli anni 2009 e 2010 sono stati i suoli, nel 2011 invece abbiamo avuto un incremento di campioni di rifiuti. La distribuzione matrice/anno è di seguito riportata in figura 3, dove vengono considerati anche i campioni dei circuiti Interlaboratorio a cui la S.T. di Palermo ha partecipato. Questi ultimi vengono denominati XI (X= F fango, S suolo, Se sedimento, Fly ceneri, R rifiuto).

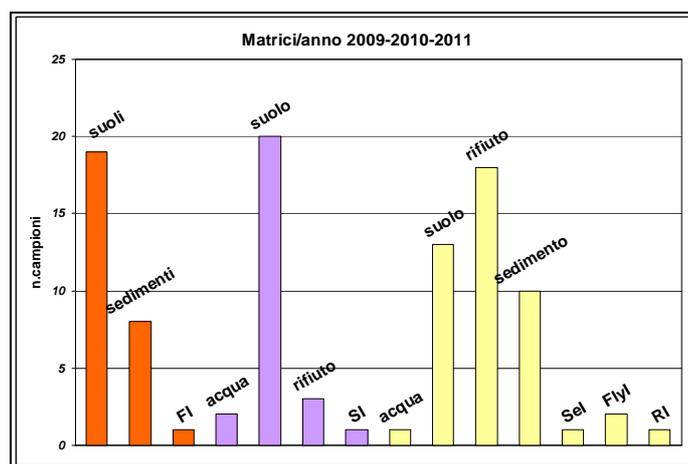


Figura 3: Distribuzione tipologia di matrice per anno, 2009, 2010, 2011.

## Livelli in Tossicità Equivalente

I risultati per PCDD/F nel triennio 2009-2011 espressi in Tossicità Equivalente (TE) sono riportati in tabella 1. Per il calcolo del TE si utilizza l'I-TEF per le matrici acque e suolo; per i sedimenti si applica il WHO<sub>98</sub>-TEF; per i rifiuti si usa il WHO<sub>2005</sub>-TEF (valori TEF coincidenti con i valori riportati in ambito nazionale nel DM 27-09-2010 “Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica”).

Tabella 1: RISULTATI PCDD/F in Tossicità Equivalente 2009-2011					
Sommatoria PCDD-PCDF totali TE u.m.*10 <sup>-6</sup>					
Sedimenti mg/kg		Acqua ug/l Suoli mg/kg		Rifiuti (Fanghi) mg/kg	
Se1	0,600	A1	1,11	F1	7,03
Se2	0,070	A2	1,11	F2	6,38
Se3	0,100	A3	1,29	F3	36,5
Se4	0,023	S1	2,08	F4	6,62
Se5	0,400	S2	2,58	F5	14,5
Se6	0,200	S3	3,98	F6	30,9
Se7	0,200	S4	1,09	F7	64,0
Se8	0,030	S5	3,12	F8	1,75
Se9	0,505	S6	0,604	R1	133
Se10	2,02	S7	1,99	R2	33,1
Se11	0,716	SR1	1,67	R3	38,9
Se12	1,01	SR2	1,89	R4	27,6
Se13	0,584	S8	0,348	R5	27,5
Se14	0,605	S9	0,306	R6	26,7
Se15	0,546	S10	0,345	R7	36,2
Se16	4,11	S11	0,387	R8	3,52
Se17	0,562	S12	0,248	R9	1,68
Se18	2,82	S13	2,48	R10	3,02
		S14	0,968	R11	2,46
		S15	3,55	R12	3,36
		S16	2,27	R13	3273
		S17	0,0670		
		S18	0,0086	Emissioni ng/Nm <sup>3</sup>	
		S19	0,0540	E1	0.832
		S20	0,0083		
		S21	0,0070		
		S22	0,0210		
		S23	0,591		
		S24	0,0440		
		S25	0,282		
		S26	0,426		
		S27	0,0530		
		S28	0,180		
		S29	0,356		
		S30	1,00		
		S31	3,29		
		S32	0,867		
		S33	0,294		
		S34	0,288		
		S35	73,1		
		S36	6,15		
		S37	0,366		
		S38	7,06		
		S39	63,6		
		S40	10,4		
		S41	4,16		
		S42	7,18		
		S43	5,42		
		S44	1,34		
		S45	0,295		
		S46	7,31		
		S47	0,336		
		S48	2,61		
		S49	3,42		
		S50	0,637		
Middle bound: ogni valore trovato <LOQ partecipa alla sommatoria come LOQ/2.					
Pa , Ct, Me, Cl, Sr, Tr, Ag					

I campioni oggetto del mio lavoro di ricerca provengono, la maggior parte, da siti ad alto impatto antropico. I valori trovati possono essere considerati come una prima indagine dei livelli di contaminazione per la regione Sicilia.

Tuttavia molti campioni hanno messo in evidenza valori, espressi in ng/Kg TE, davvero bassi. Non è possibile effettuare un confronto con i livelli di fondo per la regione Sicilia in quanto non esiste uno studio che ne stabilisca i range. Sono da considerarsi livelli di fondo campioni provenienti da aree lontane da insediamenti urbani e attività produttive. Nonostante ciò è stato già chiarito che le diossine si trovano diffuse in natura sia a causa di processi di trasporto, per siti anche lontani dalle fonti emissive, sia a causa di processi non intenzionali, come incendi boschivi, attività vulcaniche e altri processi di combustione naturali.

In letteratura vengono illustrati vari studi che cercano di stabilire i range di fondo per le aree oggetto di studio. Per tale ragione effettuo un confronto tra i range dei campioni analizzati e i dati di letteratura. <sup>[6] [26]</sup>.

In tabella 2 riporto i range per ciascuna matrice, sedimenti, suoli, acque e rifiuti, riportando il valore minimo, il valore massimo, la media e la deviazione standard.

<b>Tabella 2: CONFRONTO RISULTATI (ng/Kg e pg/L I-TE)</b>				
<b>SEDIMENTI</b>	min	max	media	SD
<b>Sicilia</b>	<b>0,023</b>	<b>4,11</b>	<b>0,84</b>	<b>1,08</b>
[6]	<1	20	5,3	5,8
[28] Marine sediment Catalan coast	0.4	8		
[26] Marine sediment Japan	0.012	49.3		
<b>SUOLI</b>	min	max	media	SD
<b>Sicilia</b>	<b>0,007</b>	<b>73,1</b>	<b>4,44</b>	<b>13,1</b>
[6] rurale	0,1	6,0	2,7	-
[6] urbani	2,0	21,0	9,3	10,2
[26] <b>Soil Seveso Italia</b>	0.91	16		
[30] <b>Reggio Emilia</b> suoli non contaminati	1.9	2.4		
[31] <b>Piemonte</b> suoli agricoli (TEF-WHO <sub>98</sub> )	1.34	2.99		
[27] <b>Soil Germany</b>				
Rural	1	5		
Contaminated		30000		
Urban	10	30		
[27] <b>Soil UK</b>				
Rural	<1	20		
Contaminated		1585		
[27] <b>Soil New Zealand</b>				
Rural	0.17	1.99		
Urban	260	6670		

ACQUE	min	max	media	SD
	<1,11			
[6]			0,00056	0,00079
[26] Freshwater Korea	0.001	1.061		
[26] Freshwater Japan	0.012	48		
RIFIUTI	min	max	media	SD
	1,68	133	25,24	30,68
		3273		

Dallo studio dei risultati ottenuti per i sedimenti, possiamo osservare che il range 0.023-4.11 ng/kg TE riscontrato in Sicilia rientra nei valori di fondo pubblicati dal documento APAT-2006. Vari studi pubblicano i livelli trovati nei sedimenti marini di altre aree oggetto di studio ed anche in questi casi si trovano range non molto alti. I sedimenti risultano una matrice poco affine alla natura chimica dei PCDD/F a causa anche di continui scambi con le masse acquose che influenzano negativamente la concentrazione. I sedimenti marini risultano in genere molto meno contaminati rispetto ai bacini con scarso ricambio di acqua. I livelli riscontrati in letteratura in sedimenti marini di aree altamente industrializzate sono comunque bassi. [6] [26] [27] [28] [29]

I campioni di acqua provengono da un sito di una ex discarica del palermitano. L'esiguità dei campioni non permette trattazioni significative dei valori riscontrati. In tabella A (allegato 2) vengono comunque riportati i valori per ciascun congenere, risultati tutti inferiori al nostro limite di quantificazione.

Lo studio dei livelli di PCDD/F nei suoli del territorio siciliano mostra range più ampi e valori con SD più alta. Questo è spiegabile in considerazione della variabilità della provenienza dei campioni. Alcuni di essi sono caratterizzati da valori molto bassi di TE, paragonabili alle contaminazioni dei terreni rurali. Altri invece hanno fornito un valore di TE paragonabile ad una contaminazione definita urbana. I nostri livelli per i suoli differiscono molto dai siti industriali europei e statunitensi pubblicati. [6] [26] [30] [31]

---

**Riferimenti tabella 2:**

[6] livelli di fondo secondo APAT "Diossine Furani e PCB" ISBN 88-448-0173-6 (2006)

[26] Reiner 2006 in cui sono citati:

[27] Buckland 1998,

[28] Eljarrat 2001

[30] Capuano 2005, [31] Arpa Piemonte 2004

---

[29] E. Fattore 1997.

Infine i rifiuti sono una matrice molto varia; ciò si evince anche dall'elevato valore di SD 30,68. Si riporta il range dei valori da noi trovato escludendo da questa trattazione l'unico campione di rifiuto solido da specifico processo di produzione industriale il cui valore è notevolmente più alto, 3273 ng/Kg I-TE.

A conclusione del triennio di ricerca, possiamo dire che le contaminazioni riscontrate nei campioni, in tutte le matrici trattate, come valore complessivo della sommatoria dei diciassette congeneri per PCDD/F espresso in TE (modalità middle bound), sono basse. Le matrici più contaminate sono i rifiuti e i suoli provenienti da aree industrializzate.

### **Distribuzione Relativa percentuale e Analisi delle componenti principali (ACP)**

I dati da noi ottenuti sono stati studiati sia come profili di distribuzione relativa percentuale che attraverso l'Analisi delle Componenti Principali.

La distribuzione relativa percentuale dei congeneri è un modo per illustrare la presenza dei congeneri in un campione specifico. I grafici mostrano il contributo di ciascuno dei diciassette congeneri 2,3,7,8-cloro sostituiti al valore sommatoria, espresso in ng/Kg, rendendo indipendente la distribuzione stessa dai livelli di concentrazione. Tale approccio viene ampiamente descritto in letteratura, dove si effettuano confronti tra profili di distribuzione soprattutto nel settore emissioni.<sup>[32] [33]</sup>

Molti dati di letteratura riportano i profili di distribuzione dei diciassette congeneri PCDD/F per le **emissioni gassose** di specifici processi produttivi. Si evidenzia come essi risultino diagnostici dei relativi processi di origine, si parla infatti di impronta digitale per specifico processo produttivo, chiamata Fingerprint.<sup>[34]</sup>

Esistono dati di letteratura per specifici processi come MSWI (Municipal Solid Waste Incinerator), inceneritori per rifiuti ospedalieri, inceneritori industriali, Crematori, traffico urbano, camini domestici, acciaierie, industrie di prodotti clorurati, combustione del legno e biomasse. Gli studi mettono in evidenza sia le distribuzioni dei congeneri che le possibili correlazioni tra contaminazione riscontrata e la sorgente contaminante<sup>[34] [35] [36] [37] [38]</sup>.

[32] Caserini 2004, [33] Nadal 2002, [34] Uchimiya 2007, [35] Colombo 2009, [36], Andersson 2008, [37] Mc Kay 2002, [38] Lavric 2004.

L'analisi delle componenti principali, PCA, è un potente metodo statistico per l'analisi di set di dati associati a numerose variabili, multivariate data analysis, per trovare similarità tra i dati e le variabili stesse. In letteratura è ampiamente descritto ed è stato usato frequentemente per identificare l'origine della contaminazione per PCDD/F.<sup>[39]</sup>  
[40] [41] [42] [43]

### **Criterio selezione dati grezzi e grafico ACP (F1 vs F2)**

In Tabella A (allegato 2) vengono riportati i risultati della totalità dei campioni. Dei cento campioni analizzati nel triennio 2009/2011, sono stati trattati statisticamente solamente 60. La matrice dei dati grezzi prevede, quindi,  $p=14$  variabili ovvero sia i congeneri PCDD/F e  $n=60$  campioni (oggetti). I dati di tale matrice sono normalizzati al totale della concentrazione trovata per campione esprimendo ciascun parametro come percentuale relativa. In tal modo i valori sono indipendenti dall'effettiva contaminazione e si distingue solamente il valore della distribuzione e i rapporti relativi tra congeneri.

Per l'analisi ACP abbiamo operato delle scelte al fine di rendere statisticamente più significativa la trattazione.

I dati sono stati selezionati sulla base della effettiva contaminazione in valore assoluto. Sono stati eliminati i campioni con contaminazioni molto basse e considerati solo i campioni con una presenza di congeneri positivi ( $>LdQ$  ovvero con concentrazione maggiore rispetto al limite di Quantificazione) almeno del 60%.

Per tale ragione sono stati eliminati tutti i campioni di acque e la quasi totalità dei sedimenti.

Per evitare di falsare il set di distribuzione relativa percentuale, le concentrazioni risultate inferiori al  $LdQ$  sono state poste uguali al valore 0.0001, molto basso e vicino al limite di rivelabilità strumentale, piuttosto che uguali al  $LdQ$  stesso. Questa approssimazione si è resa necessaria in quanto il valore zero non è ammesso dal trattamento statistico. In tal modo si evita che i campioni con bassi livelli di concentrazione assoluta, ma con presenze di congeneri  $> 60\%$  e quindi rientranti nella statistica, possano essere valutati erroneamente. Tale scelta evita, inoltre, eventuali sovrastime per i dati trattati come famiglie di congeneri.

[39] Eitzer 1993, [40] Wenning 1999, [41] Jones 2005, [42] Lee 2004, [43] Fattore 2003

L'ulteriore scelta effettuata sui dati grezzi, per il trattamento statistico, è stata quella di considerare i tre congeneri DIO\_604, DIO\_605, DIO\_608 come unica variabile definita famiglia Esa Diossine, in quanto la loro distribuzione e i livelli di contaminazione sono molto simili.

Infine abbiamo eliminato dalla statistica il FUR\_610 in quanto risulta poco presente nei nostri campioni; inoltre il suo valore risulta affetto da interferenze cromatografiche.

L'analisi delle componenti principali correla le variabili facendo la somma ponderata statisticamente attraverso dei coefficienti di correlazione. Vengono generate p-1 funzioni, F, definite autovettori. Ciascuna funzione Fp ha un peso statistico espresso in variabilità %. In genere la scelta del set di dati si effettua a monte su criteri di massima del sistema oggetto di studio, cercando di portare il peso statistico degli autovettori a variabilità percentuali quanto più alte possibili.

Il grafico APC viene generato dalla correlazione di due tra p-1 autovettori. Il grafico più significativo statisticamente utilizza gli autovettori F1 e F2 che sono quelli con il maggiore peso statistico.

Lo studio delle 14 variabili e dei 60 oggetti opportunamente selezionati, ha portato ai seguenti risultati: il grafico ACP con F1 37,145% e F2 18,760%. La Variabilità cumulativa del grafico ACP è di 55,91%.

Nella figura 4 troviamo rappresentate le Correlazioni tra variabili e fattori. Si osservano in tal modo in che quadrante si trovano distribuiti i congeneri PCDD/F.

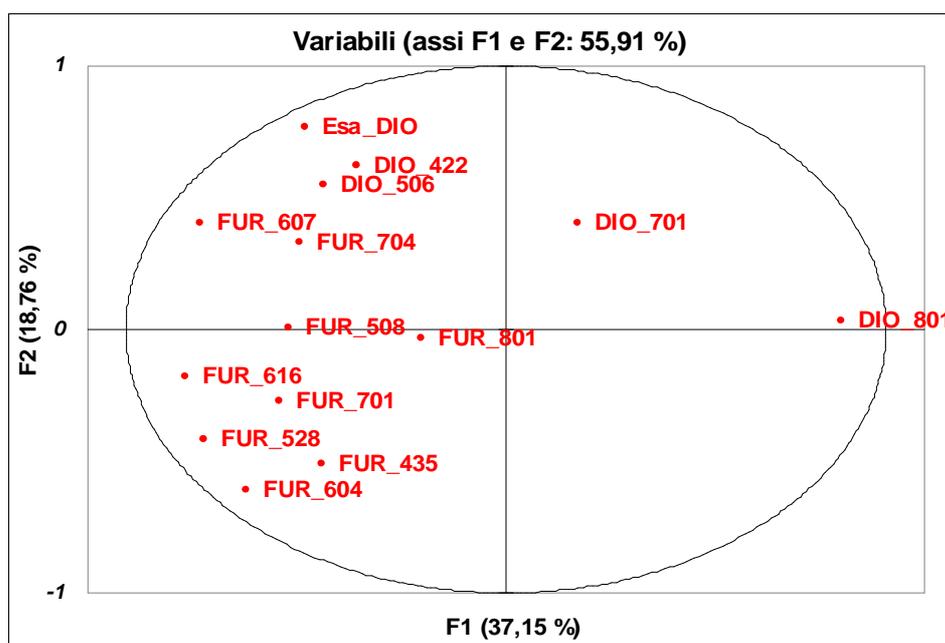
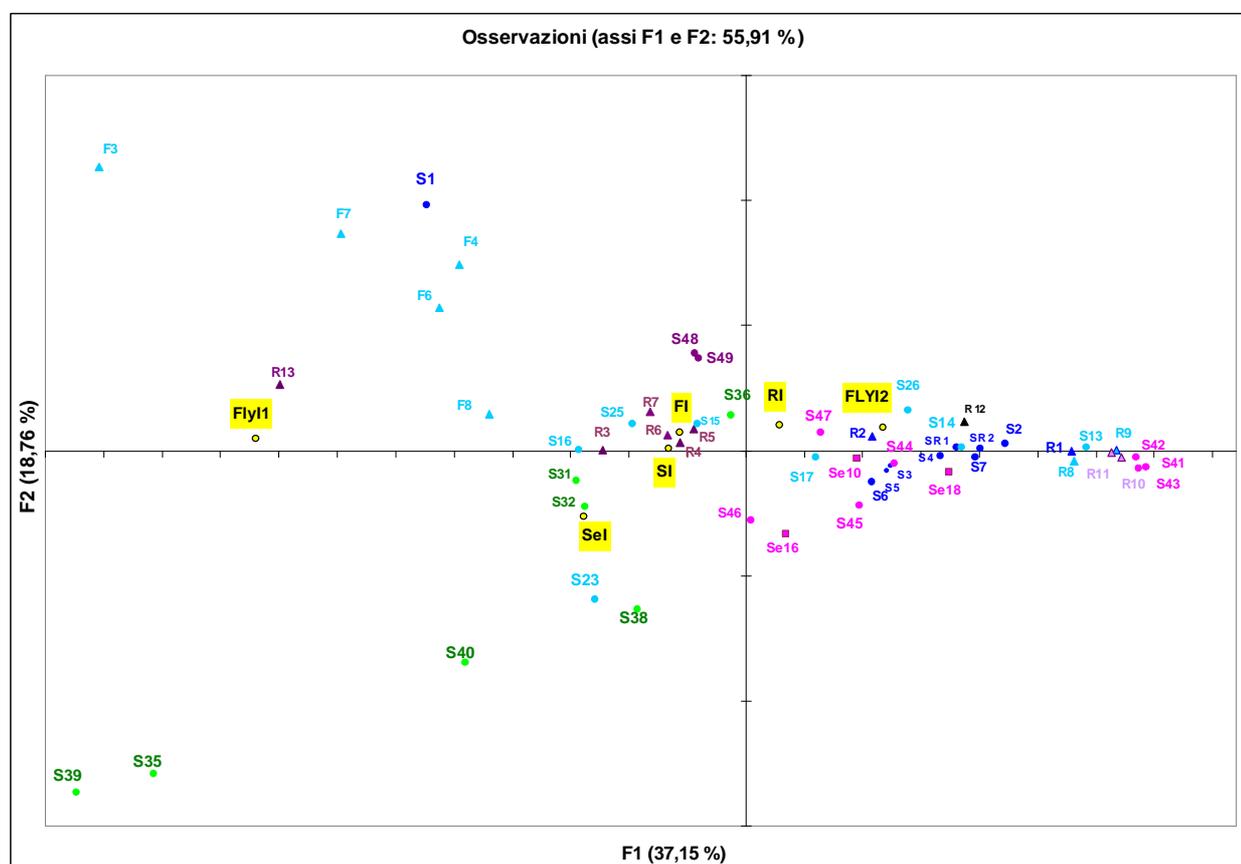


Figura 4: Correlazioni tra variabili PCDD/F e fattori

Si nota come sull'asse delle ascisse si collocano i congeneri octa clorurati e il penta furano 508, inoltre la diossina 801 è molto spostata verso la destra del grafico. I furani si distribuiscono principalmente nel terzo quadrante del grafico, mentre le diossine nel secondo.

Il grafico ACP, sotto riportato in figura A, ha un andamento convergente verso l'asse delle ascisse e addensato verso la parte destra, ovvero sia le zone caratterizzate dai congeneri octa clorurati.

I nostri campioni mostrano una presenza costante della OCDD e in misura più variabile dell'OCDF.



**Figura A:** Analisi Componenti Principali PCDD/F

legenda

Colori/province

Pa, Ct, Me, Cl, Sr, Tr, Ag

Simbolo/matrice

●suolo, ▲rifiuti/fanghi, ■ sedimenti, ○ Interlaboratori

## CASI DI STUDIO

### Correlazioni ricercate

I dati sono stati elaborati con lo scopo di verificare la presenza di eventuali correlazioni tra le variabili:

1. Profilo-processo produttivo
2. Profilo-matrice
3. Profilo-provenienza

I risultati ottenuti vengono di seguito illustrati:

### Acciaieria e Interlaboratorio XCIND

(Correlazione profilo-processo produttivo)

Nel corso del 2011 abbiamo ricevuto un campione di rifiuto solido **R13** costituito da polveri del sistema di abbattimento fumi generati da un processo di produzione dell'acciaio, e un campione di emissioni gassose relativo allo stesso impianto, **E1**.

Il profilo di distribuzione relativa percentuale delle polveri, R13, rappresentato in figura 5 (istogrammi blu), mostra una presenza diffusa dei diciassette congeneri. I furani sono prevalenti rispetto alle diossine, tra essi spiccano il FUR\_701 e FUR\_801. Le diossine sono meno presenti ad eccezione della DIO\_701 e DIO\_801. Si fa notare la presenza della DIO\_422 anche se in percentuale molto bassa. Le concentrazioni riscontrate sono significative (tabella 1) ma non superano i limiti di legge.

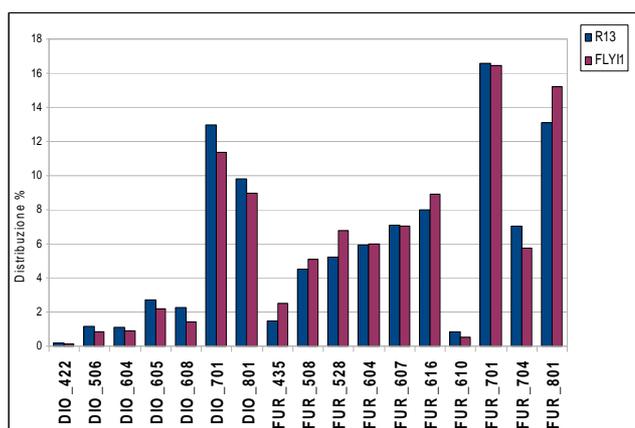


Figura 5: Confronto FLYI1- R13

Nel corso del 2011 abbiamo partecipato ad un circuito interlaboratorio promosso dal consorzio INCA XCIND (Venezia) che indicava come Fly Ash la matrice del campione da analizzare (FlyI1) omettendo altre informazioni circa l'origine del campione.

L'analisi dei profili di distribuzione percentuale, figura 5, mostra un'ottima concordanza tra il rifiuto dell'acciaieria da noi analizzato R13 e il profilo del Fly Ash

del circuito interlaboratorio. Tramite l'indagine statistica dei dati siamo risaliti con buona approssimazione alla tipologia di Fly Ash fornito dal consorzio INCA.

L'analisi delle componenti principali, effettuata al termine del triennio di studio, ha evidenziato la vicinanza tra i due campioni FLYI1 e R13. Essi si ritrovano nella zona cerchiata del grafico ACP (figura A1 cerchio nero). Si stabilisce così, nella nostra trattazione statistica, il cluster per specifico processo produttivo, Acciaieria, e la correlazione tra processo produttivo e profilo dei congeneri trovati.

Recentemente il consorzio INCA ha fornito il rapporto relativo ai risultati del circuito, fornendo anche maggior dettaglio circa l'origine delle matrici trasmesse: in particolare il Fly Ash proviene da un'acciaieria del nord. Questo ha confermato quanto da noi dedotto in modo anticipato tramite ACP e lo studio dei profili di distribuzione.

L'indagine sul processo sull'impatto ambientale di tale impianto è proseguita nel corso dell'anno. Alla fine del 2011 sono stati campionati e analizzati i fumi emessi dal camino di produzione, secondo quanto prevede la norma EN 1948 <sup>[49]</sup>.

I risultati ottenuti sono riportati tramite il grafico di distribuzione relativa percentuale, in figura 6.

Si osserva che tutte le diossine sono poco presenti, mentre i furani più leggeri, tetra, penta ed esa sono i congeneri prevalenti. Si segnala l'esigua presenza della DIO\_422 e DIO\_506 che sono i più tossici ( $TEF_{WHO2005}=1$ ). La DIO\_422 è comunque più presente nel campione di emissione rispetto al campione R13. Il congenero tossicologicamente più significativo tra i furani è il FUR\_435 ( $TEF_{WHO2005}=0.1$ ) che è tra i congeneri presenti con percentuali maggiori.

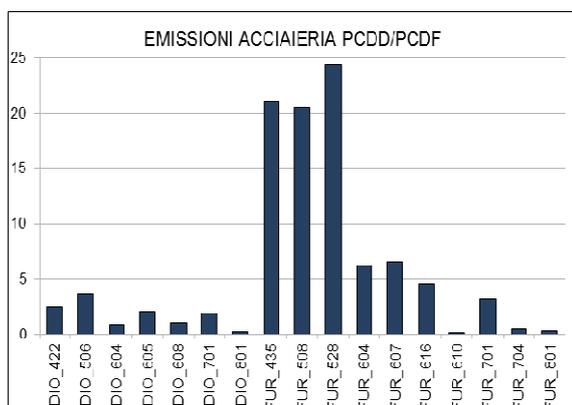


Figura 6: Emissioni acciaieria

Dal punto di vista tossicologico tale profilo risulta significativo. Confrontando gli andamenti delle due matrici analizzate, R13 e E1, si sottolinea un andamento simile circa la prevalente presenza dei furani rispetto alle diossine, mentre nelle emissioni gassose non troviamo più percentuali significative dei congeneri più

pesanti, epta e octa clorurati, sia per diossine che per furani, a favore della frazione più leggera dei congeneri.

In letteratura vengono descritti i profili di distribuzione dei PCDD/F diagnostici (fingerprint) per le emissioni da acciaieria, figura 7 [35].

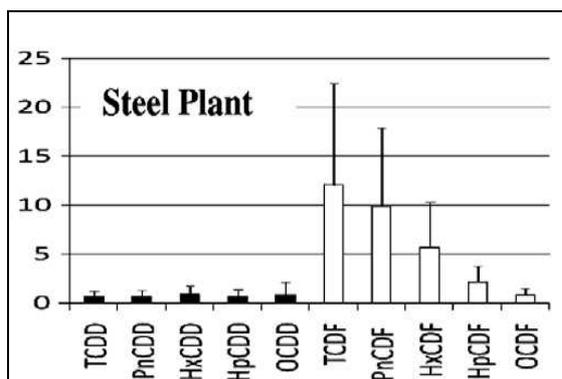


Figura 7: Fingerprint emissioni acciaieria [35]

Le emissioni descritte in letteratura mostrano un andamento concordante con quello da noi riscontrato sperimentalmente.

Lo studio di tale processo produttivo ha permesso quindi di individuare una correlazione tra il rifiuto solido dell'acciaieria catanese con un altro rifiuto di un'altra acciaieria incognita. In tal modo abbiamo riscontrato un probabile profilo diagnostico per i fumi di abbattimento del processo (matrice solida).

Inoltre tramite il campione di emissione abbiamo confermato l'esistenza del fingerprint specifico per l'attività di produzione dell'acciaio.

### **Raffinerie: suoli aree di Milazzo (Me), Gela (Cl) e Siracusa**

(Correlazione profilo-processo produttivo)

L'indagine effettuata, durante il corso del Dottorato, sui suoli delle aree di Milazzo e Gela, che sono aree ad elevato impatto antropico e industriale, rappresenta un primo input conoscitivo dei livelli di Diossine riscontrati e del loro profilo di distribuzione.

Le attività industriali, per entrambi i siti, sono di raffinazione di prodotti petroliferi. Gli impianti vengono alimentati bruciando olio combustibile. Lo studio dei risultati delle analisi di tali campioni può aiutarci a stimare l'impatto da ricaduta dei fumi provenienti dagli impianti di raffinazione. La distribuzione dei congeneri viene quindi posta in relazione alla specifica attività; inoltre, è possibile effettuare un confronto tra i profili di distribuzione dei congeneri nei due siti considerati.

[35] Colombo 2009

### Milazzo:

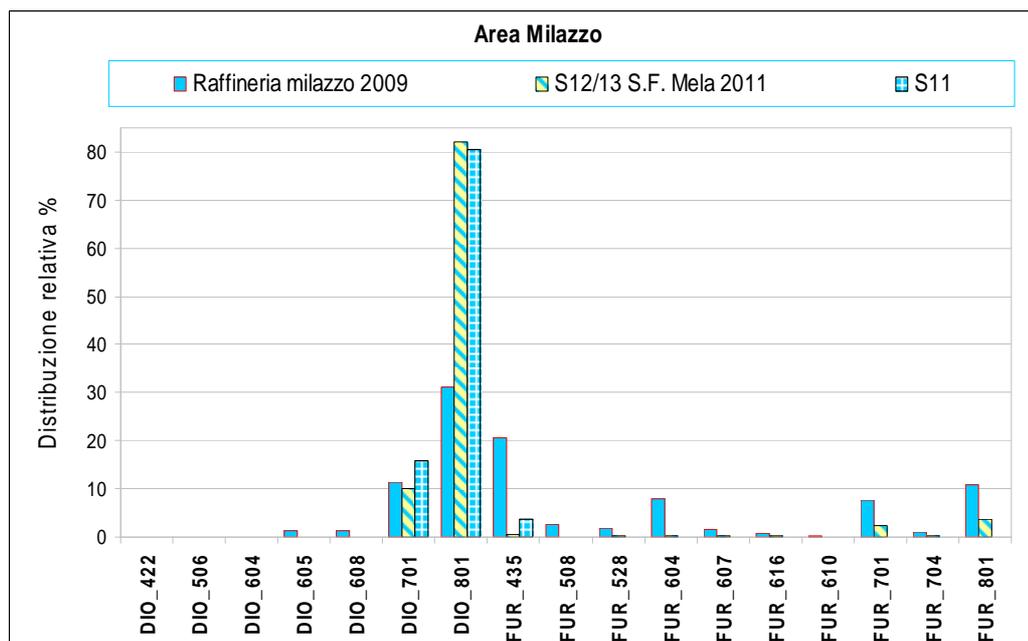
I campioni provenienti dalla raffineria di Milazzo hanno range di contaminazione riscontrata pari a 0.007-2.3 TE ng/Kg (I-TEF), tali da rientrare nei range dei suoli non contaminati o rurali, secondo quanto riportato in tabella 2. Si tratta pur sempre di suoli provenienti da siti industriali, ma la contaminazione riscontrata non è alta. Questi campioni sono messi a confronto con altri provenienti dall'area circostante Milazzo, S12/13 (zona montana S. Filippo del Mela) e S11.

I campioni provenienti dalla raffineria mostrano un andamento diverso da quelli provenienti dall'area di Milazzo, figura 8.

Si riscontra una maggiore presenza di DIO\_801 e FUR\_435, a seguire la DIO\_701, FUR\_604, FUR\_701 e FUR\_801. Quindi una prevalenza dei congeneri più pesanti e la quasi totale assenza delle diossine più leggere. Resta da segnalare la considerevole presenza del tetra furano, congenere tossicologicamente più rilevante.

Nei campioni S11/12/S13 invece si riscontrano solo la DIO\_801 e 701. La contaminazione delle zone circostanti non è direttamente correlabile alla sola attività di raffinazione.

La conferma di tale differenza è stata posta in evidenza, a conclusione dello studio, tramite l'analisi ACP. Il campione S13 è stato inserito nel trattamento statistico e la sua collocazione nel grafico è distante dai campioni della raffineria. Si veda figura A grafico ACP.



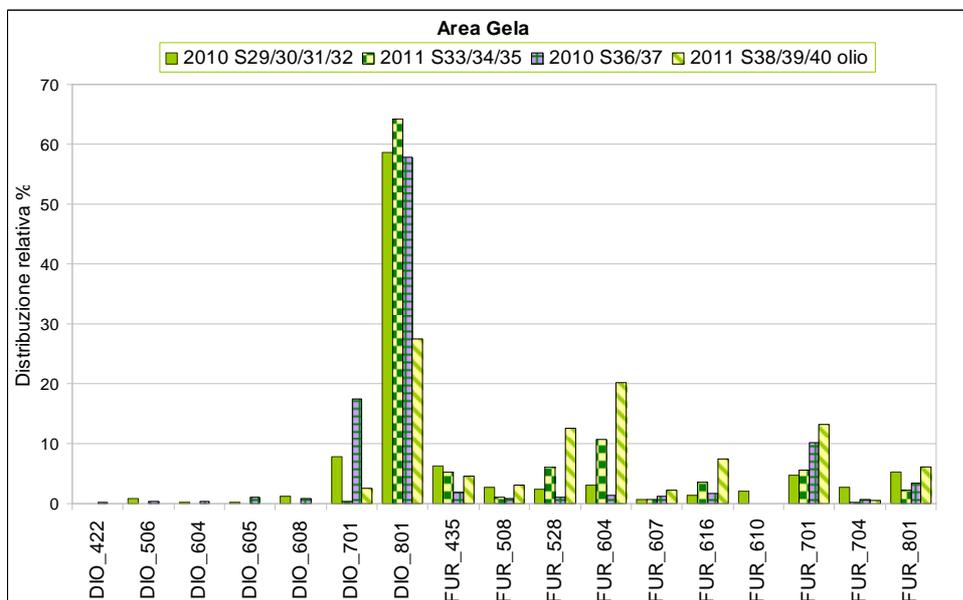
**Figura 8:** Campioni area Milazzo

## Gela:

I campioni provenienti dalla raffineria di Gela hanno range di contaminazione riscontrata pari a 0.29-73.1 TE ng/Kg (I-TEF), tali da rientrare tra i siti urbani e quindi contaminati, secondo quanto riportato in tabella 2.

I suoli prelevati nell'area di un'azienda che tratta olio (ambito petrolchimico) hanno dato dei valori il cui range varia da 7.06 a 63.6 TE ng/Kg (I-TEF).

I campioni provenienti dall'area gelese sono stati prelevati nel corso del 2010 dall'area strettamente correlata alla raffineria (S29-32) e da un sito dell'area circostante (S36/37). Una seconda campagna di campioni svoltasi nel 2011 ha previsto i campioni S33-35 dell'area della raffineria e i campioni "olio" S38-40 da un'area di un'azienda che tratta olio.



**Figura 9:** Campioni area Gela

Tutti i campioni mostrano (figura 9) la quasi totale assenza delle diossine ad eccezione dei congeneri epta e octa clorurati, con la predominante presenza della DIO\_801. Si osserva un'esigua ma diffusa presenza di furani, tra i quali sono da segnalare il FUR\_435, FUR\_604 e il FUR\_528.

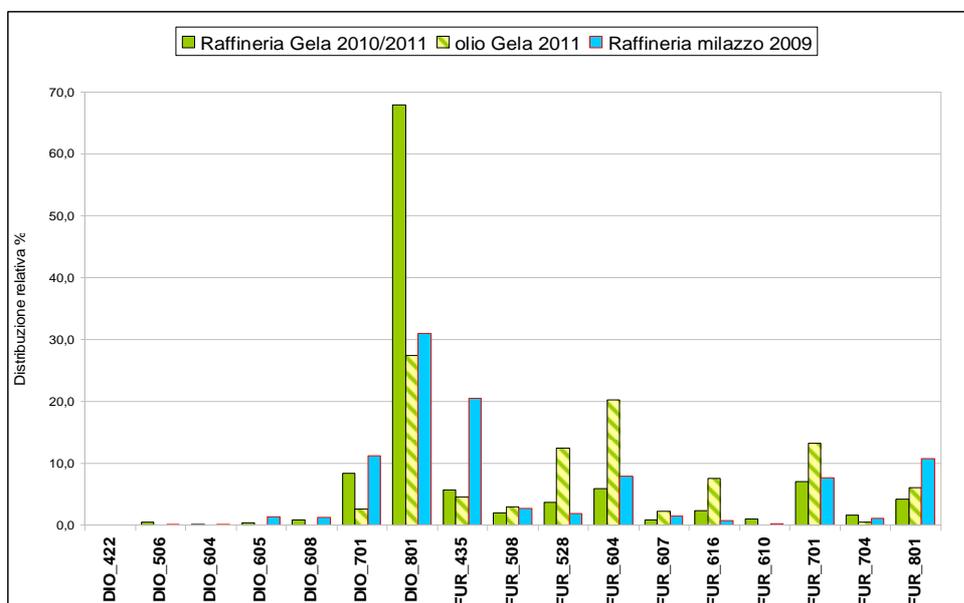
Tutti i campioni presentano comunque un andamento simile.

Per i campioni S36/37 l'attività della raffineria non è direttamente correlabile in quanto i siti sono differenti, nonostante ciò la OCDD risulta il congenere maggiormente presente.

I campioni provenienti dall'azienda che tratta olio hanno una maggiore e più diffusa presenza dei furani. L'unica diossina presente è la DIO\_801 in concentrazione relativa

paragonabile al FUR\_604. Si sottolineano anche i congeneri FUR\_528 e 701. La contaminazione differisce da quella riscontrata nella area della raffineria.

In figura 10 si mostra un grafico delle distribuzioni relative medie per i campioni delle due raffinerie e dell'area dove tratta olio. In tale figura di evidenza più chiaramente che in quest'ultimo caso i furani sono più presenti e più distribuiti.



**Figura 10:** Confronto area raffineria Gela e Milazzo

Le due raffinerie mostrano dei profili paragonabili come andamento, definendo in tal modo un probabile profilo correlato alla raffinazione dei prodotti petroliferi per la matrice suoli.

Da segnalare nel sito di Milazzo il FUR\_435 che risulta, tra i furani, il congenero più significativo. Tale parametro va sottolineato vista la pericolosità tossicologica dei congeneri tetra clorurati. Si segnala l'assenza della DIO\_422. In entrambi i siti si sottolinea il rapporto simile tra i congeneri octa/epta rispettivamente per diossine e furani. Infine il congenero maggiormente presente risulta essere la DIO\_801.

In letteratura la presenza prevalente della DIO\_801 viene descritta come presenza tipica dei processi di combustione generici <sup>[44]</sup>

La prevalente presenza dei congeneri octaclorurati è comunque un dato non allarmante in quanto tali congeneri sono quelli a più bassa tossicità equivalente. Le contaminazioni riscontrate, espresse in TE sulla somma dei diciassette congeneri, nei suoli delle due raffinerie evidenziano che i due siti risultano paragonabili ai siti non contaminati della tabella 2; i suoli dell'area gelese sono comunque più contaminati.

I campioni provenienti dalle raffinerie e inseriti nel grafico ACP (figura A) sono stati soltanto i campioni maggiormente contaminati.

[44] Biancotto 2009 ARPAV

La trattazione statistica ha evidenziato un posizionamento dei campioni provenienti per entrambi le raffinerie nella zona centrale del grafico ACP (figura A1 cerchio azzurro). La distribuzione dei contaminanti ha evidenziato un comportamento concordante definendo in tal modo una correlazione con l'attività produttiva, raffinazione di prodotti petroliferi relativamente alle aree di Milazzo, e Gela (Figura 10).

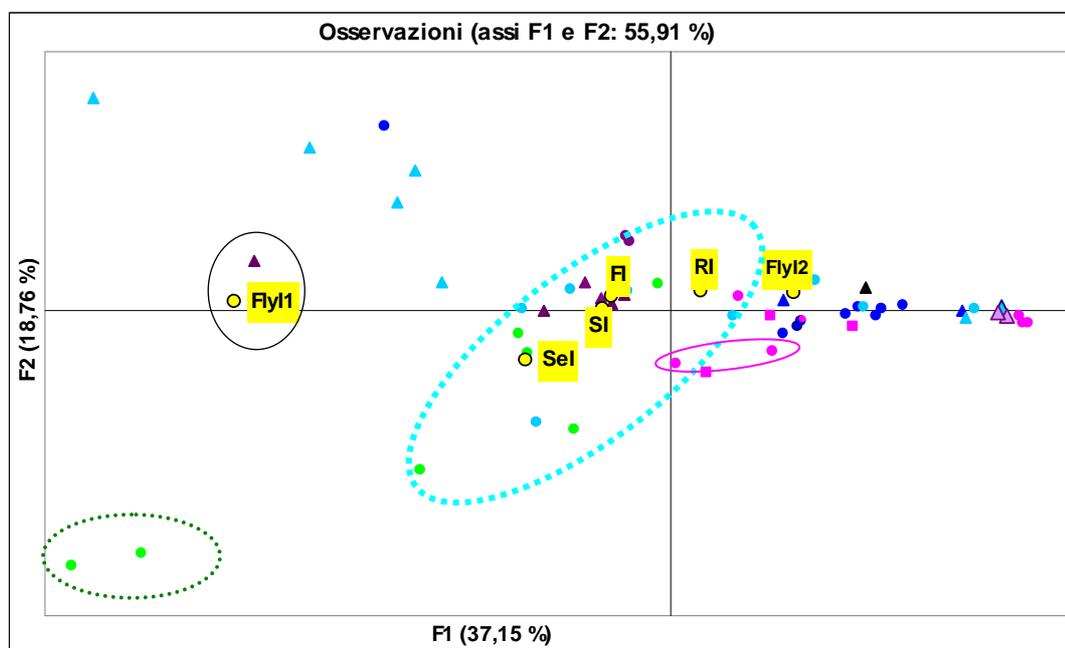


Figura A1: ACP

I due campioni S35 e S39 provengono da Gela, S35 raffineria aprile-2011, S39 azienda "olio" giugno-2011. Dal grafico di distribuzione relativa, figura 11, si osserva l'evidente assenza delle diossine e la prevalenza dei furani, in particolare il FUR\_528 e 604. Tale differenza pone questi due campioni in una zona del grafico ACP (figura A1) influenzata solamente dai furani, terzo quadrante.

Per questi due campioni è difficile attribuire una correlazione, sarebbe necessario conoscere la natura dell'olio trattato dall'azienda. Risulta però interessante notare la

perfetta concordanza tra i due profili indice del fatto che probabilmente in quel periodo dell'anno in raffineria e in azienda era presente la stessa tipologia di olio. Infine i due campioni hanno un valore in ng/Kg-TE paragonabile e tra i più alti riscontrati (S35 73,1, S39 63,6 ng/Kg-TE).

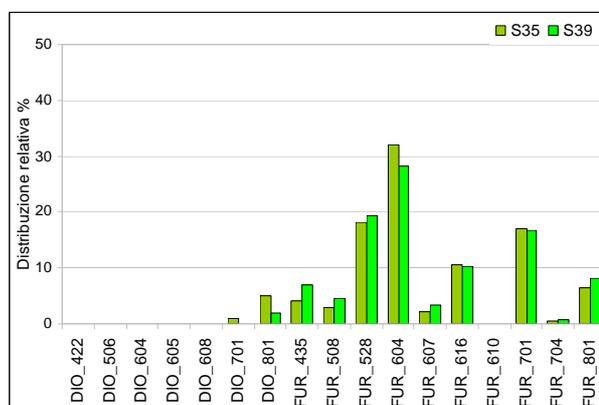


Figura 11: Profilo campioni S35 e S39

## ERG Priolo (Sr)

I due campioni di suolo S45 e S46 provengono dall'area industriale di Siracusa dove si svolge la raffinazione di prodotti petroliferi, precisamente dal deposito carburanti ERG di Priolo.

Dal grafico del profilo di distribuzione, figura 12, si osserva la prevalenza dei congeneri octa clorurati. In questo caso il rapporto DIO\_801/FUR\_801 risulta  $<1$  cioè a favore dell'octa furano. Si osserva, inoltre, la minore presenza di altri furani a vario grado di clorurazione.

I rapporti con i rispettivi congeneri epta, DIO\_801/701 e FUR\_801/701 sono caratteristici di molti campioni oggetto del nostro studio. Le diossine sono quasi del tutto assenti, nel campione S46 si osserva la presenza della DIO\_422.

L'andamento dei profili di distribuzione di questi campioni sembrerebbe discostarsi dall'andamento dei campioni studiati per le aree di Milazzo e Gela.

Dall'analisi delle componenti principali, ACP, si osserva invece che i rapporti tra i congeneri sono tali da accostare i suoli di Priolo ai campioni provenienti dalle aree delle altre due raffinerie siciliane. (figura A1, cerchio fuxia).

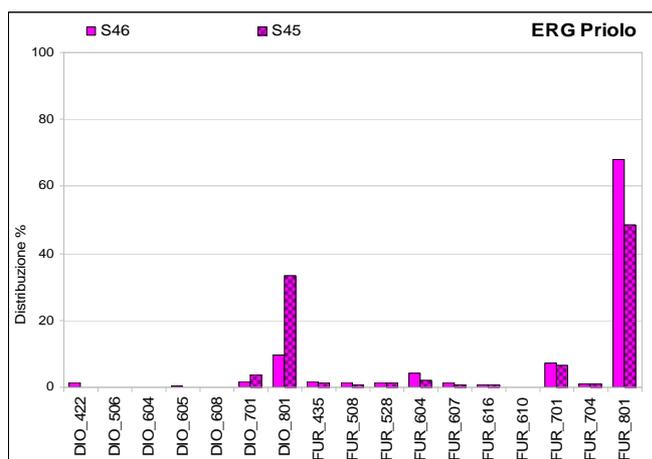


Figura 12: ERG Priolo

## Ex-Discarica AC Palermo

(Correlazione profilo-provenienza)

Il sito di Palermo oggetto di studio è un'ex discarica di materiali di risulta e materiali vari, da cui sono stati prelevati due campioni di rifiuti solidi, un'acqua di falda e campioni di suoli di tutta l'area. Il piano di campionamento ha come finalità la caratterizzazione del sito per una eventuale opera di bonifica.

Il campione di acqua è stato prelevato ad una profondità di 17.5 m. Esso ha dato un valore TE pg/L pari a 1.29 (I-TEF), si deve far notare comunque che tutti i congeneri sono risultati <LdQ (tabella 1, e tabella A-allegato2)

Nell'area sono stati prelevati due campioni di rifiuti solidi, R1 a profondità tra 1.5 e 2.5 m e R2 a maggiore profondità, tra 10.0 e 11.0 m.

I due campioni hanno fornito valori di TE considerevoli, riportati in tabella 1. Si osserva che la contaminazione del campione di rifiuto prelevato più superficialmente è maggiore di quella riscontrata in profondità.

Infine i campioni di suolo superficiale prelevati dall'area hanno fornito livelli in TE riportati in tabella 1, la cui forbice varia tra 0.60 e 3.98 ng/Kg TE, classificabile tra i non contaminati.

Il profilo dei congeneri ritrovati in questi campioni viene riportata in figura 13.

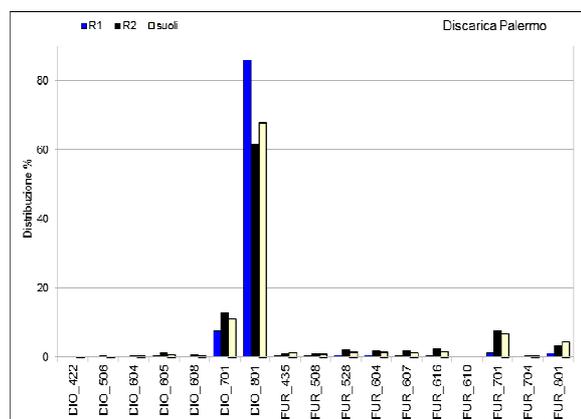


Figura 13: Ex Discarica Palermo

La contaminazione è caratterizzata dalla prevalenza dei congeneri DIO\_701 e 801, con un rapporto  $DIO_{801}/701 > 1$ , sia per i suoli che per i rifiuti.

I suoli hanno una contaminazione molto più bassa ma concorde come tipologia ai rifiuti prelevati dalla stessa area. La presenza dei soli congeneri pesanti è spiegabile in virtù della natura della matrice.

Il grafico ACP, figura A2 cerchio blu, colloca i campioni, sia suoli che rifiuti di Palermo, lungo l'asse delle ascisse dove risulta caratteristico il rapporto  $DIO_{801}/701 > 1$ .

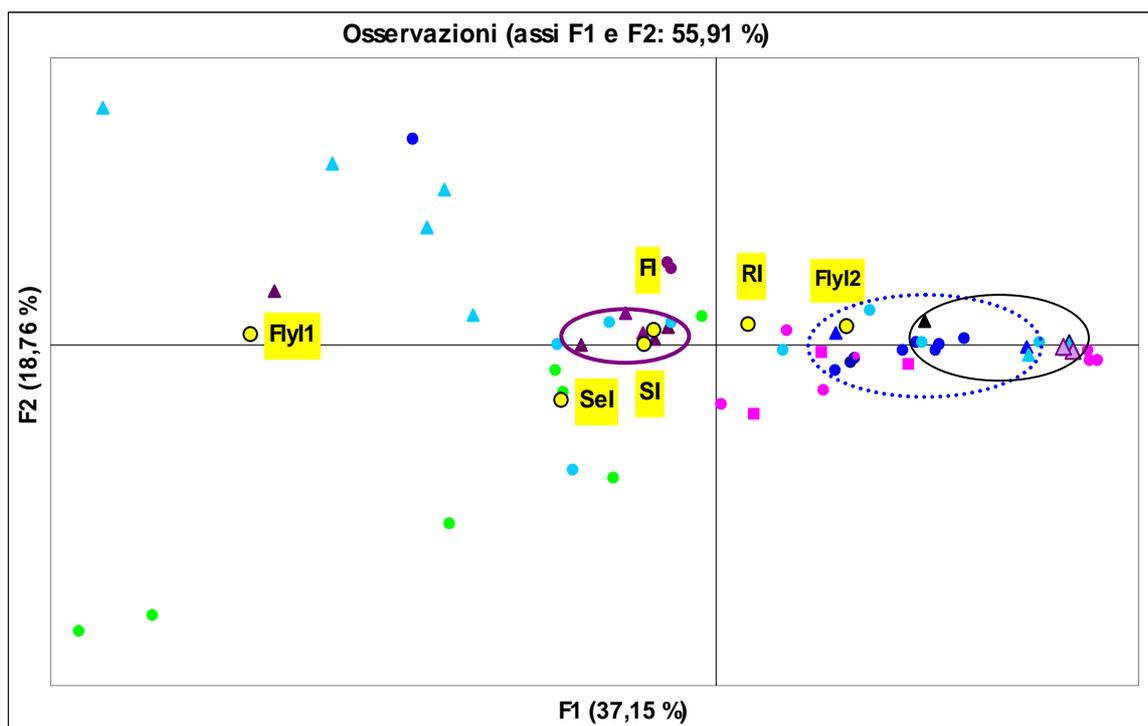


Figura A2: ACP Evidenza rifiuti

### Rifiuti conferiti nelle discariche siciliane

(Correlazione profilo-provenienza)

Per il caso che illustro di seguito l'analisi delle componenti principali è stato valido ausilio per evidenziare una possibile correlazione tra provenienza e tipologia di rifiuto.

Nel corso del 2011, in periodi differenti, sono stati portati nelle discariche di Messina, Trapani e Agrigento, che trattano Rifiuti non pericolosi, dei lotti di rifiuti. La verifica della pericolosità in relazione agli inquinanti da noi trattati, è stata assegnata al laboratorio ARPA S.T. Palermo, al fine della stima dell'ammissibilità in discarica (rif. Normativo DM 27/09/2010).

La provenienza di tali campioni, identificati come R8, R9, R10, R11, R12, rimane non nota al laboratorio nel dettaglio, sono stati definiti genericamente provenienti dalla regione Campania.

I livelli riscontrati per ciascun campione sono riportati in tabella A (allegato2). I valori espressi in TE ng/Kg sono riportati in Tabella 1. Mediamente si riscontrano valori bassi, intorno a 3 ng/Kg TE (I-TEF), tali da poter attribuire la non pericolosità e quindi l'ammissibilità nelle discariche citate.

Lo studio effettuato alla fine del triennio di ricerca, sviluppatosi con l'indagine statistica dei dati ha fornito il grafico ACP (figura A2, cerchio nero).

I campioni in questione si raggruppano in un'unica zona del grafico definendo in tal modo una possibile correlazione.

Da tale andamento si può dedurre che i campioni conferiti nelle discariche siciliane avessero la medesima origine e che si trattasse con buona approssimazione della stessa tipologia di rifiuto. Inoltre la tipologia del profilo lo accomuna ad una distribuzione tipo rifiuto solido-ceneri da inceneritore (RI e FlyI2).

La distribuzione dei congeneri è risultata la stessa per tutti i campioni oggetto di analisi. Dalla figura 14 si osserva la netta prevalenza della DIO\_801 e 701 in un rapporto caratteristico ( $>1$ ). Tutti gli altri congeneri sia diossine che furani sono assenti, si segnalano tracce di FUR 801 e 701.

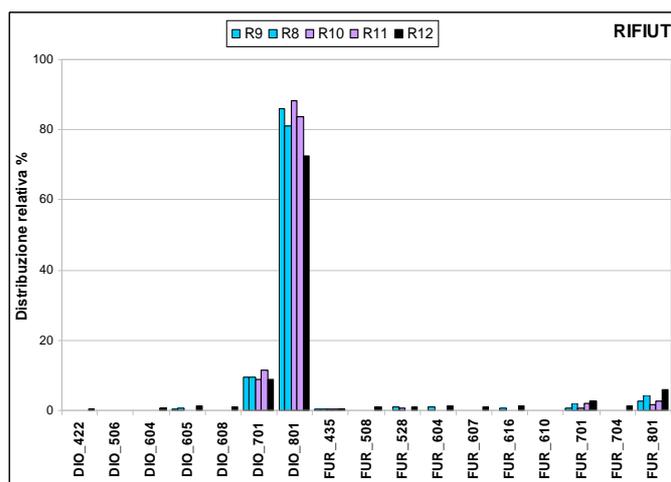


Figura 14: Rifiuti

Alte concentrazioni di OCDD sono ricorrenti per contaminazioni da combustioni come termovalorizzatori [42]

### Rifiuti Catania

I rifiuti provenienti dal territorio catanese provengono da una ditta che tratta rifiuti non pericolosi. L'obiettivo dello studio era verificare la pericolosità del rifiuto in relazione ai parametri da noi determinati.

I livelli di contaminazione sono riportati in tabella A (allegato2). I valori in TE ng/Kg sono riportati in tabella1. La media dei valori ritrovati è 31.4 ng/Kg TE, tale da poter essere smaltiti in discariche per rifiuti non pericolosi (D.M. 27/09/2010).

Il profilo di distribuzione medio è riportato in figura 15. Dall'osservazione si riscontra la presenza prevalente dei congeneri più pesanti, sia per diossine che per furani. Il rapporto DIO\_801/FUR\_801 è leggermente superiore a 1 (1,16).

[42] Lee et al. 2004

Il rapporto delle coppie 801/701 per ciascuna classe, diossine e furani, è caratteristico delle matrici solide. In questo caso si registra una maggiore presenza di octaclorofurano, correlabile presumibilmente a processi che coinvolgono prodotti clorurati.

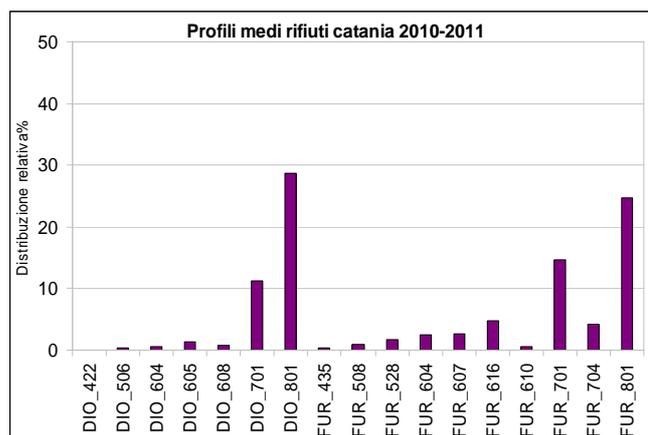


Figura 15: Rifiuti Catania

Tali campioni nel grafico ACP (Figura A2, cerchio viola) si trovano raggruppati lungo l'asse x significativo per la presenza dell'octaforano. Essi sono vicini ai campioni interlaboratorio FI fango abbattimento umido termovalorizzatore SI suolo contaminato non identificato. Probabilmente trattandosi di rifiuti, essi sono assimilabili ad un prodotto di scarto da combustione da inceneritore.

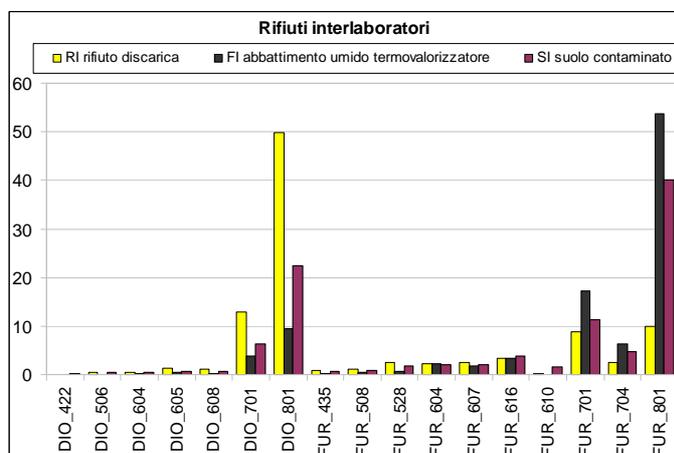


Figura 16: Profili RI, FI, SI.

Nel grafico ACP (figura A2) si distribuiscono lungo l'asse delle ascisse la totalità dei rifiuti da noi trattati.

Essi risultano essere caratterizzati dalla prevalente presenza dei congeneri octaclorurati. I rapporti caratteristici sono  $DIO_{801}/701 > 1$ ,  $DIO_{801}/FUR_{801}$  maggiore o minore di 1,  $FUR_{801}/701 > 1$ .

## Fanghi Di Depurazione Consortile (Me)

### Piraino

I rifiuti provenienti da un impianto di depurazione consortile di Messina hanno dato delle contaminazioni con medie in TE ng/Kg pari a 25,7.

Esse sono caratterizzate dalla presenza diffusa di diossine e furani. Si osservano, in figura 17, sempre come congeneri più presenti, gli octaclorurati. Si segnalano la presenza della DIO\_422 e FUR\_435, i più tossici. Nel grafico ACP (figura A1, triangoli azzurri) tali campioni fanno gruppo a sé, la loro contaminazione risulta caratterizzata dalla presenza delle diossine e dai furani più leggeri.

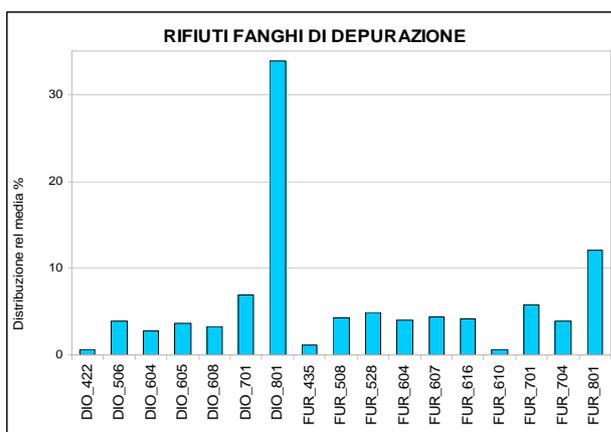


Figura 17: Fanghi depuratore Piraino

### Milazzo

I campioni del depuratore consortile di Milazzo sono dei fanghi di depurazione dove conferiscono vari comuni e dove arrivano gli scarichi di attività industriali di tipo alimentare, tra cui lavorazione di agrumi. In tale conferimento si può ipotizzare la presenza di prodotti clorurati. Dall'analisi del profilo di distribuzione, figura 18, si nota l'assenza di tutte le diossine e tra i furani la presenza più significativa del FUR 701 e 801, con un rapporto  $FUR\ 801/701 > 1$ , e il FUR\_435. La sola presenza dei furani è probabilmente associabile al tipo di pressione.

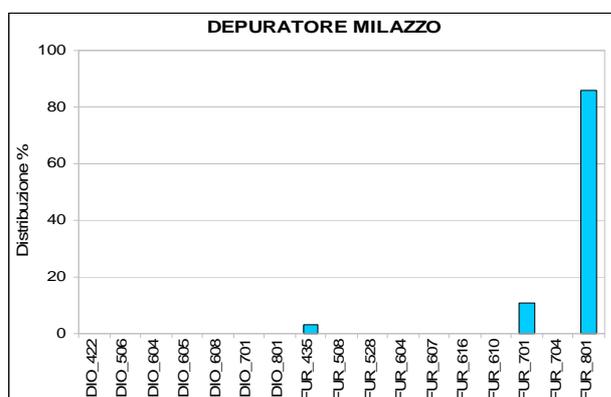


Figura 18: Fanghi depuratore Milazzo

## Sedimenti

I sedimenti oggetto di studio provengono dall'area marino costiera di Gela (Cl), e dall'area marino costiera "Saline di Augusta-Priolo" di Siracusa. In entrambi i siti troviamo importanti attività industriali, principalmente attività di raffinazione di prodotti petroliferi. Nel polo industriale di Priolo si trovano anche produzioni di prodotti chimici (polimeri, plastiche, sostanze clorurate), cementifici, centrali termoelettriche.

I campioni di Gela rientrano in un piano caratterizzazione, effettuato nel 2010, per la stima dei livelli di base ai fini di un'eventuale bonifica.

Come precedentemente illustrato, in tabella 2, le contaminazioni riscontrate per tutti i campioni di sedimenti sono basse, i range sono 0.023- 4.11 ng/Kg TE.

In figura 19 riporto il profilo di distribuzione media percentuale per i campioni dell'area Gela e Siracusa.

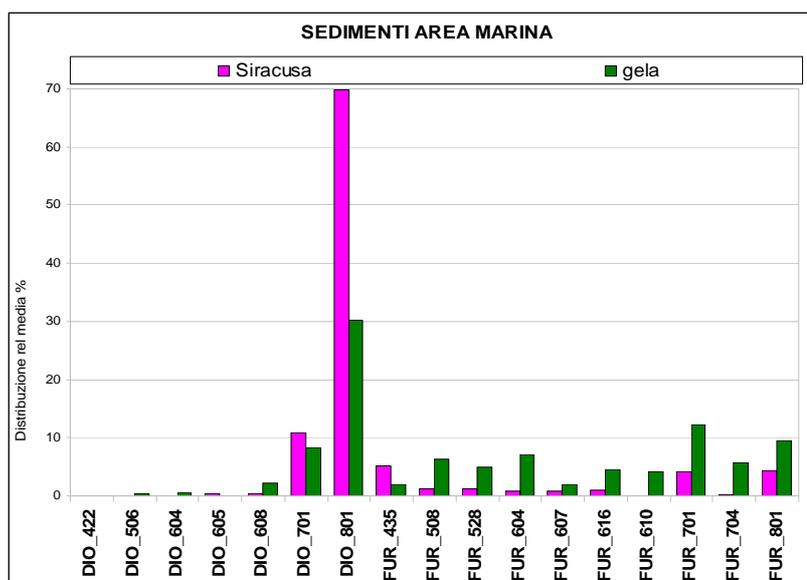


Figura 19: Sedimenti area marina Gela e Siracusa.

### Sedimenti area marina Gela (2010)

I campioni provenienti dall'area marina di Gela evidenziano una maggiore presenza di furani omogeneamente distribuiti per classi di clorurazione. Le diossine tetra, penta ed esa clorurate sono presenti in tracce. I congeneri prevalenti sono la DIO\_801 e la DIO\_701.

### Sedimenti area marina Siracusa (2011):

I campioni provenienti dall'area marino costiera "Saline di Augusta-Priolo", Siracusa, mostrano la prevalente presenza della DIO\_801 e DIO\_701 e un'irrilevante

contaminazione per furani. La DIO\_422 è assente in tutti i campioni oggetto di studio (<LdQ).

Le due aree presentano profili differenti in relazione al diverso impatto antropico.

In letteratura si trovano numerosi studi per la contaminazione dei sedimenti, in particolar modo per le aree con scarso ricambio delle masse acquose, come le lagune e le baie chiuse. Uno studio per i sedimenti della laguna di Venezia, mette in luce la contaminazione riscontrata e mostra in alcuni casi una maggiore presenza di Furani e l'assenza della DIO\_422 (<LdQ). Campioni con alti livelli di OCDF sono correlati a processi produttivi che trattano prodotti clorurati, in particolare Cloruro di etilene. Nello stesso studio venivano contemporaneamente studiati i sedimenti marini dell'area circostante la laguna, il profilo di distribuzione dei sedimenti marini mostrava piccole quantità degli unici congeneri OCDD e OCDF. <sup>[29]</sup>

Come precedentemente illustrato, anche in questo caso una contaminazione a favore dei soli congeneri pesanti è indice di un effetto trasporto e trasformazione rispetto alla sorgente inquinante. Questo effetto è possibile ipotizzarlo per i campioni di sedimenti marini di Siracusa dove l'OCDD è il congenere prevalente. Mentre per i sedimenti della costa gelese è possibile ipotizzare la presenza di composti contenenti cloro in considerazione della diffusa distribuzione di furani.

I sedimenti non sono stati inseriti nello studio delle componenti principali in quanto la loro esigua contaminazione non rende significativa la trattazione, ad eccezione dei più contaminati (Se10, Se16, e Se18) che si ritrovano vicini tra loro e nella zona del grafico influenzata dai congeneri octaclorurati.

### **Suolo Saline**

**Priolo (Siracusa):** Già nel 2009 avevamo ricevuto un campione di suolo dal sito dell'area di Priolo, S47, in particolare dall'area delle Saline di Priolo-Gargallo. La contaminazione riscontrata in TE è 0,336 ng/Kg si colloca vicino al minimo valore riscontrato per i sedimenti dell'area siracusana il cui range è tra 0.51-4.12 ng/Kg TE . In figura 20 riporto il profilo di distribuzione del campione S47.

[29] Fattore el al 1997

Si evidenzia che la tipologia di distribuzione dei congeneri nei sedimenti dell'area siracusana del 2011 è analoga a quella riscontrata nel campione di suolo del 2009 già illustrata in figura 19.

Questi risultati tendono quindi a definire la tipologia di contaminazione dell'area marino costiera di Priolo (Siracusa).

Nel grafico ACP (Figura A) possiamo notare come gli unici tre sedimenti considerati nella statistica (quadrati fuxia) si dispongano vicini tra loro e anche il campione S47 si dispone nella stessa area. Tale risultato conferma quanto appena illustrato.

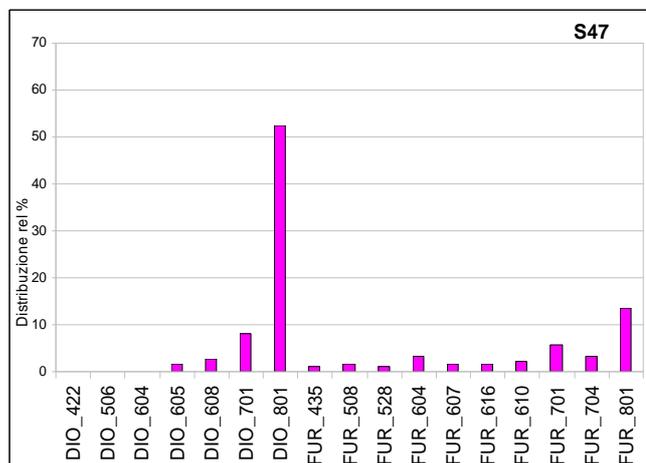


Figura 20: Suolo Saline Priolo

### Suolo discarica BP Partinico (Pa)

Il sito della discarica BP di Partinico è stato oggetto di studio ai fini di un'eventuale bonifica dell'area. Sono stati prelevati due campioni di acqua, A1 da piezometro e A2 da un torrente adiacente la discarica, ed infine un suolo S1 all'interno dell'area a profondità di 3.00 m.

I risultati per i due campioni di acque hanno fornito tutti valori inferiori al LdQ, il suolo S1 ha dato un valore di TE pari a 2.08 ng/Kg TE (I-TEF).

Il profilo di distribuzione, figura 21, mostra una diffusa presenza di tutti i congeneri sia diossine che furani. Si segnala la presenza della DIO\_422.

Tale distribuzione nel grafico ACP (figura A) determina per tale campione una collocazione nel secondo quadrante, dove il peso statistico delle diossine più leggere è maggiore.

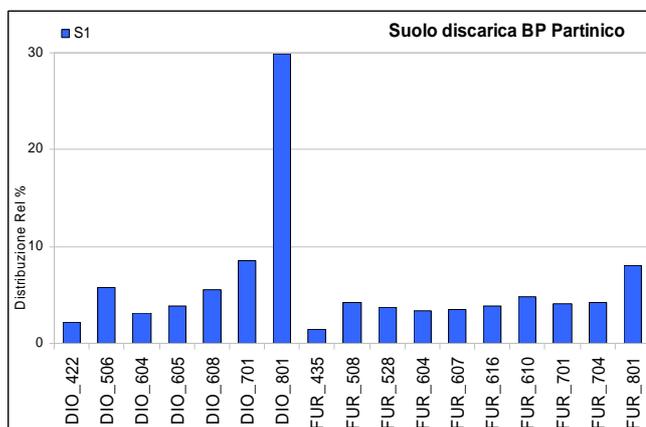


Figura 21: Suolo discarica BP

## Suoli Centrale ENEL Augusta (Sr)

Dalle analisi effettuate sui suoli, S41, S42, S43 provenienti dall'area della centrale termoelettrica di Augusta, si osservano i seguenti profili (figura 22).

Si evidenzia la determinante prevalenza della DIO\_801. I valori sulla sommatoria TE sono rispettivamente 4,16, 7,18 e 5,42 ng/kg TE (I-TEF) rientranti in una classificazione da suolo urbano seconda quanto riportato in Tabella 2.

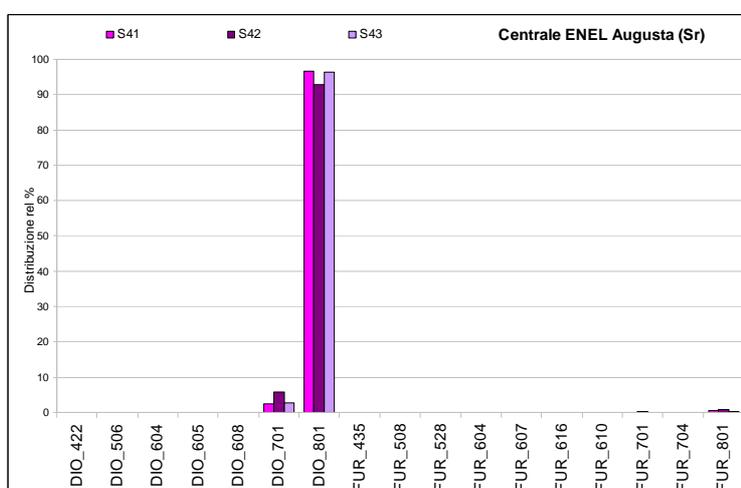


Figura 22: Centrale termoelettrica

Il grafico ACP (figura A) colloca questi campioni all'estrema destra, influenzati statisticamente solo dalla presenza dell' octa diossina.

Tale risultato è in accordo con l'impronta diossina per la combustione, per la prevalenza della OCDD <sup>[45]</sup>

In letteratura alte concentrazioni di OCDD sono indicate processi di combustione relativamente a inceneritori e inquinamento da traffico veicolare <sup>[42]</sup>. La totale assenza dei furani non è altrettanto spiegabile.

[45] Rotatori [42] Lee et al.,2004

## Campioni vari

Si sottolinea che, per i campioni che illustro di seguito, alcune informazioni circa la provenienza e la tipologia, sono spesso incomplete. Per essi quindi non è stato possibile commentare adeguatamente la contaminazione ritrovata.

Essi vengono riportati a fini statistici, per rendere maggiormente significativo lo studio della contaminazione e distribuzione delle diossine per la regione Sicilia.

## Suoli Catania

- I suoli (top soil) provenienti da catania hanno fornito dei valori bassi di TE, in ng/Kg TE tra 0.306 e 0.348. Le contaminazioni sono quindi ridotte. I congeneri presenti in tali campioni sono i più pesanti, octa ed epta diossina e octa ed epta furano, come si può osservare in figura 23.

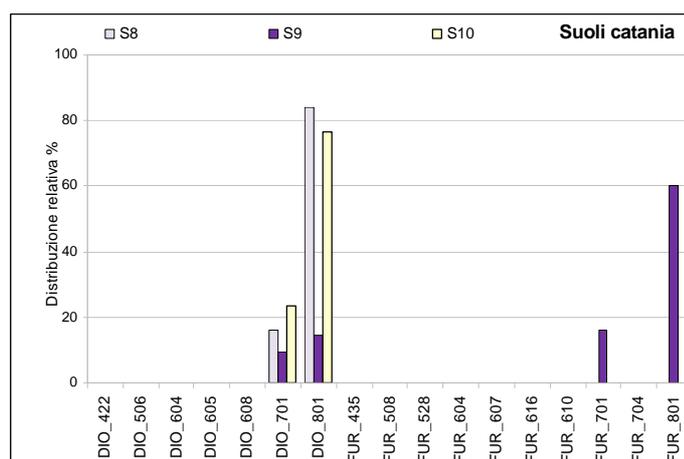


Figura 23: Suoli Catania

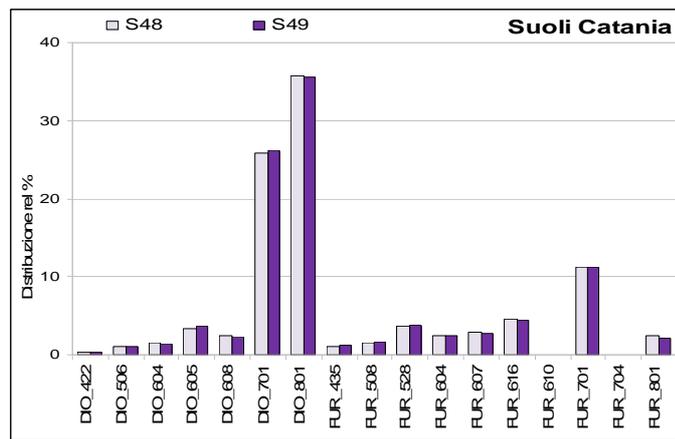
Non è possibile commentare ulteriormente il dato a causa di informazioni mancanti.

- Un altro set di campioni di suolo, S48 e S49, (top soil) ha fornito valori di TE più consistenti, 2.61 e 3.42 rispettivamente. Essi presentano profili di distribuzione caratterizzati da una diffusa presenza di diossine e furani. Il rapporto DIO\_801/FUR\_801 nettamente a favore della DIO\_801, figura 24.

Si segnala la presenza di tutte le diossine e in particolare della DIO\_422.

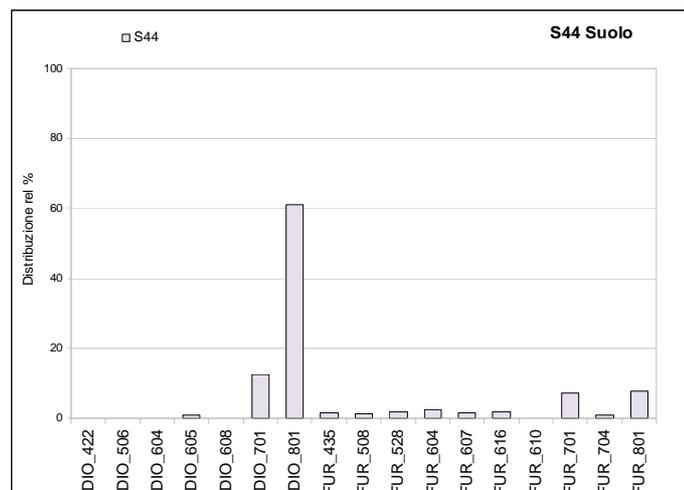
I furani sono presenti in minore quantità, ma si osserva la presenza dei congeneri con grado di clorurazione più basso.

Non è possibile commentare ulteriormente il dato a causa di informazioni mancanti.



**Figura 24:** Suoli Catania S48, S49

- Il campione S44 è un suolo proveniente dall'area della linea ferroviaria tra Catania e Siracusa. Il profilo viene di seguito riportato in figura 25. Si evidenzia sempre la presenza della DIO\_801 come congenere prevalente e un'esigua diffusione dei furani. Il valore di TE per questo campione è 1,34 ng/Kg TE (I-TEF).



**Figura 25:** S44 suolo

## Suoli Messina

- Il campione di suolo S14 proviene dalla centrale ENEL di Panarea del comune di Lipari (Me). La contaminazione globale ha fornito valori pari a 0.968 ng/Kg TE. Il profilo di distribuzione, riportato in figura 26, mostra la presenza prevalente della DIO\_801 e 701. Si segnalano basse percentuali di furani.

Si può effettuare un confronto con i campioni provenienti dall'area della centrale ENEL di Augusta, in figura 22, e si conferma l'andamento dei congeneri ritrovati in matrice suolo.

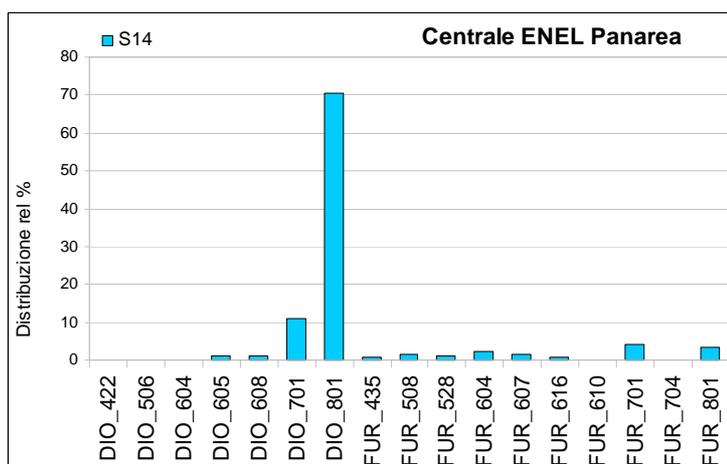


Figura 26: Centrale ENEL Panarea

- Il campione S15 è un campione di suolo proveniente da Messina (Zona Falcata-campo Sportivo) il cui valore di contaminazione è 3,55 ng/Kg TE. Il profilo di distribuzione, figura 27, evidenzia la DIO\_801 come congenere prevalente. Si osserva una diffusa presenza di tutti i congeneri sia per diossine che per furani.

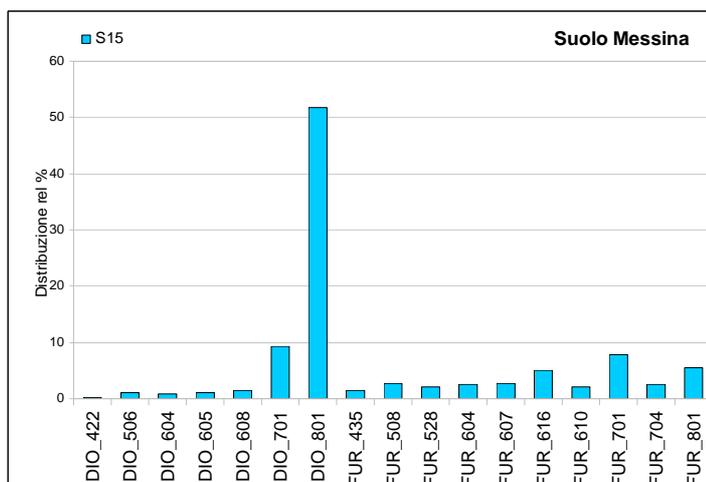
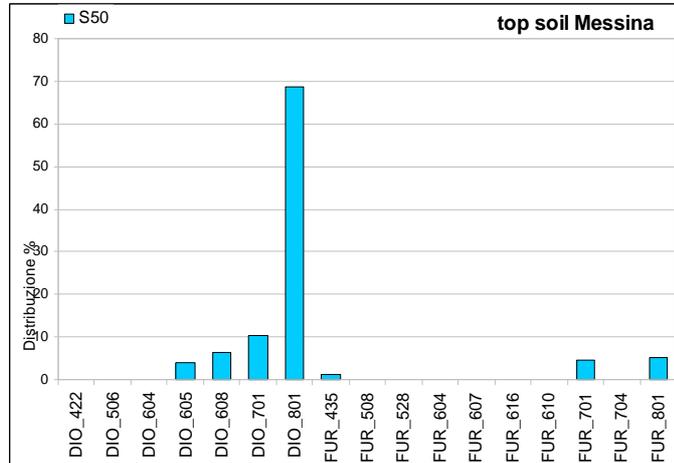


Figura 27: Suolo Messina

Non è possibile commentare ulteriormente il dato a causa di informazioni mancanti.

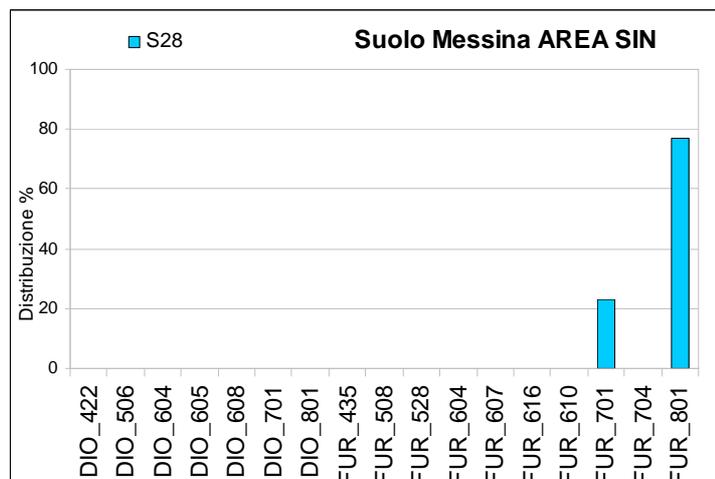
- Il campione S50 è un top soil proveniente dalla provincia di Messina. Esso ha fornito valori di 0,637 ng/Kg TE. Il profilo di distribuzione viene riportato in figura 28. Si osserva la quasi totale assenza dei furani, e la presenza delle diossine 605, 608, 701 e 801 in quantità crescenti.



**Figura 28:** top soli Messina

- Il campione S28 proviene dalla provincia di Messina area SIN Milazzo. La contaminazione riscontrata ha fornito valori di 0,180 ng/Kg TE. Il profilo di distribuzione viene riportato in figura 29. Esso mostra un profilo singolare con la sola presenza dell'octa furano e dell'epa furano.

La contaminazione trova un'attinenza di distribuzione con i campioni del depuratore consortile di Milazzo (fanghi di depurazione). Bisogna sottolineare che non è possibile alcuna correlazione certa in quanto non si conosce a sufficienza il sito esatto di campionamento per S28. L'unico dato che li accomuna è genericamente descritto come area di Milazzo.



**Figura 29:** S28 top soil area SIN Milazzo

## CONCLUSIONI PCDD/PCDF

Le diossine sono ormai largamente diffuse nell'ambiente a causa sia di processi di combustione spontanei che a causa di varie fonti antropiche, sia industriale che processi di combustione generici.

Purtroppo grazie alle proprietà chimico-fisiche di tali molecole, la distribuzione delle diossine è ubiquitaria, cioè il problema delle emissioni delle diossine non è più limitato alle vicinanze delle sorgenti di emissioni ma è diffuso in tutto l'ambiente circostante. Esse hanno le proprietà di persistere lungamente negli anni in diverse matrici ambientali e di bioaccumularsi in particolare nelle parti grasse, quindi sono composti che facilmente possono entrare nella catena alimentare e rimanervi.

Le diossine sono comunque presenti nell'ambiente in quantità molto piccole, la loro determinazione risulta quindi particolarmente complessa sia da un punto di vista strettamente analitico che per gli elevati costi e tempi di esecuzione delle analisi.

È necessario utilizzare strumentazione sempre più tecnologicamente avanzata per rispondere ai requisiti di rilevabilità richiesti dalla normativa e questo è possibile mediante la spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRMS).

L'indagine per i livelli di contaminazione e lo studio dei profili di distribuzione effettuata sul territorio Siciliano nel triennio 2009-2011 ha consentito di mettere in evidenza alcuni aspetti significativi.

La stima dei diciassette congeneri PCDD/F (sommatorie TE) ha fornito, complessivamente, valori non elevati, in relazione alla specifica tipologia di campione. I rifiuti sono risultati essere la matrice più contaminata, le acque insieme ai sedimenti le matrici meno contaminate.

I campioni oggetto del mio studio si sono caratterizzati per la presenza dei congeneri octa clorurati. La DIO\_801 e il FUR\_801 risultano, in assoluto, i congeneri più presenti in rapporto prevalentemente  $DIO_{801}/FUR_{801} > 1$ . In alcuni casi il rapporto risulta  $< 1$ .

Qualora il rapporto DIO\_801/FUR\_801 risulti  $<1$  in genere si registra una più diffusa presenza di furani per classi minori di clorurazione.

Gli altri congeneri che hanno caratterizzato la contaminazione riscontrata sono stati gli epta cloro, la DIO\_701 e il FUR\_701. Il rapporto caratteristico è risultato essere  $DIO_801/701 > 1$  e  $FUR801/701 > 1$ .

In generale i furani sono maggiormente presenti rispetto alle diossine e la loro diffusione si distribuisce tra tutte le classi di clorurazione.

La quasi totalità dei campioni ha evidenziato l'assenza o la presenza in tracce del congenere più tossico, la Tetracloro-diossina (DIO\_422).

Gli octa cloro congeneri sono per matrice solida i più descritti in letteratura. Il loro impatto tossicologico però è contenuto rispetto alla DIO\_422, in base al ridotto valore del coefficiente TEF.

La spiegazione della presenza dei congeneri più pesanti in matrici solide risiede nella natura chimico-fisica della matrice più affine ad essi.

I livelli più alti di DIO\_801 si riscontrano quando la contaminazione proviene da sorgenti di combustione lontane dal sito oggetto di analisi, dove agisce l'effetto distanza e trasporto sui congeneri. Infatti le trasformazioni atmosferiche sembrano arricchire in octa diossina rispetto ai congeneri meno clorurati, che subiscono più facilmente processi fotodegradativi.<sup>[46]</sup>

Lo stesso effetto non è così determinante per i furani i quali risultano presenti e distribuiti in modo più uniforme in matrice suolo, non evidenziando questo effetto di trasformazione e quindi di perdita dei congeneri più leggeri.

Nei livelli di fondo descritti in letteratura i congeneri DIO\_801 e FUR\_801 (con  $DIO_801 > FUR_801$ ) sono quelli maggiormente riscontrati sui suoli lontani dalle sorgenti inquinanti.<sup>[47]</sup>

Dall'analisi dei profili di distribuzione relativa e dall'analisi delle componenti principali (ACP) è stato possibile in alcuni casi ipotizzare delle correlazioni significative tipo profilo-origine inquinante (o processo produttivo), e profilo-provenienza.

[46] Atkinson 1991, [47] Vives 2008

## 11. RISULTATI PCB 2010/2011

Il lavoro analitico riguardante la stima dei Policloro Bifenili in matrice ambientale, effettuato nel triennio 2009-2011 presso ARPA Sicilia (S.T. Palermo), ha riguardato campioni ambientali: suoli, rifiuti, fanghi, sedimenti marini, e liquidi di varia natura come acque sotterranee e percolato.

Le analisi effettuate presso la S. T. di Palermo svoltesi nel 2010 hanno riguardato campioni provenienti esclusivamente dal territorio palermitano, nel corso del 2011, invece, abbiamo ricevuto anche campioni provenienti da altri siti della regione Sicilia. I campioni oggetto di ricerca fanno parte di definite di campagne di monitoraggio che ARPA svolge regolarmente, o di piani di caratterizzazione, o di controlli per specifiche attività produttive.

Il primo anno di lavoro di ricerca si è svolto con l'obiettivo di mettere a punto il metodo per la determinazione dei policlorobifenili (29 congeneri e le famiglie da tri ad epta clorurate) in GC-HRMS. Il laboratorio ARPA di Palermo fino al 2009 determinava i PCB in GC-LRMS (singolo quadrupolo).

I risultati analitici ottenuti per PCB in GC-HRMS sono riportati in Tabella B: RISULTATI PCB 2010/2011 (allegato 3). In tabella 1 vengono riportati i valori relativi alla sommatoria dei 29 PCB e alla sommatoria PCB dioxin-like (PCB\_dl) per tutti i campioni analizzati.

Complessivamente tutti i campioni analizzati hanno evidenziato livelli di contaminazione inferiori ai limiti di legge per ciascuna tipologia di campione.

<b>Tabella1: Risultati PCB 2010/2011 Valori per le sommatorie PCB 29 congeneri e PCB_dl</b>					
<b>tipologia</b>	<b>ID</b>	<b>u.m.</b>	<b>Sommatoria PCB 29 congeneri</b> (28, 52, 77*, 81*, 95, 99, 101, 105*, 110, 114* 118*, 123*, 126*, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156*, 157*, 167* 169*, 170, 177, 180, 183, 187, 189*)	<b>Sommatoria PCB dioxin-like*</b> (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)	<b>Sommatoria PCB</b> (28, 52, 77*, 81*, 101, 118*, 126*, 128, 138, 153, 156, 169*, 180)
<b>Rifiuti (Solidi) e Fanghi</b>	<b>RS1</b>	mg/Kg	0,006	0,0007	0,0034
	<b>RS2</b>	mg/Kg	0,004	0,0009	0,0019
	<b>RS3</b>	mg/Kg	0,001	0,00007	0,0003
	<b>RS4</b>	mg/Kg	0,005	0,0003	0,0030
	<b>R1</b>	mg/Kg	0,278	0,0152	0,1427
	<b>R2</b>	mg/Kg	0,419	0,082	0,253
	<b>R8</b>	mg/Kg	0,126	0,030	0,079
	<b>R9</b>	mg/Kg	0,020	0,003	0,012
	<b>R10</b>	mg/Kg	0,026	0,002	0,017
	<b>R11</b>	mg/Kg	0,025	0,003	0,016
	<b>R12</b>	mg/Kg	0,031	0,003	0,020
	<b>F3</b>	mg/Kg	0,006	0,001	0,003
	<b>F4</b>	mg/Kg	0,004	0,0003	0,002
	<b>F5</b>	mg/Kg	0,115	0,014	0,070
	<b>F6</b>	mg/Kg	0,011	0,001	0,007
	<b>F7</b>	mg/Kg	0,018	0,003	0,010
	<b>F8</b>	mg/Kg	0,003	0,0002	0,002
	<b>F9</b>	mg/Kg	0,053	0,007	0,032
<b>F10</b>	mg/Kg	0,046	0,006	0,028	
<b>F11</b>	mg/Kg	0,047	0,004	0,025	
<b>Rifiuti (liquidi)</b>	<b>RL1</b>	ug/L	0,0015	0,0001	0,0010
	<b>RL2</b>	ug/L	0,013	0,001	0,009
	<b>RL3</b>	ug/L	0,011	0,001	0,007
	<b>RL4</b>	ug/L	2,61	0,273	1,786
	<b>RL5</b>	ug/L	1,21	0,133	0,795
	<b>RL6</b>	ug/L	1,06	0,132	0,686
	<b>RL7</b>	ug/L	25,8	0,000	12,0
	<b>RL8</b>	ug/L	12,7	0,070	11,5
	<b>RL9</b>	ug/L	7,08	0,000	5,45
	<b>RL10</b>	ug/L	61,2	0,000	34,0
	<b>RL11</b>	ug/L	3,72	0,192	1,95
	<b>RL12</b>	ug/L	72,8	0,000	56,0
	<b>RL13</b>	ug/L	45,8	1,00	25,6
	<b>RL14</b>	mg/Kg	0,025	0,000	0,025
<b>Sedimenti (Solidi)</b>	<b>S1</b>	mg/Kg	0,543	0,090	0,314
	<b>S2</b>	mg/Kg	1,03	0,116	0,554
	<b>S3</b>	mg/Kg	0,074	0,008	0,040
	<b>S4</b>	mg/Kg	0,162	0,016	0,085
	<b>S5</b>	mg/Kg	0,034	0,002	0,018
	<b>S6</b>	mg/Kg	0,690	0,085	0,373

	<b>S7</b>	mg/Kg	0,441	0,081	0,275
	<b>S8</b>	mg/Kg	0,518	0,073	0,319
	<b>S9</b>	mg/Kg	2,98	0,762	1,70
	<b>S10</b>	mg/Kg	1,28	0,154	0,704
<b>Discariche (liquidi)</b>	<b>DL1</b>	ug/L	0,0004	0,00005	0,0002
	<b>DL2</b>	ug/L	0,001	0,0001	0,0005
	<b>DL3</b>	ug/L	0,007	0,001	0,004
	<b>DL4</b>	ug/L	0,0003	0,00003	0,0001
	<b>DL5</b>	ug/L	0,0003	0,00003	0,0001
	<b>DL6</b>	ug/L	0,0001	0,00004	0,00004
	<b>DL7</b>	ug/L	0,0009	0,00004	0,0004
	<b>DL8</b>	ug/L	0,001	0,0002	0,001
	<b>DL9</b>	ug/L	0,002	0,0003	0,0012
	<b>DL10</b>	ug/L	0,001	0,0002	0,001
	<b>DL11</b>	ug/L	0,001	0,0003	0,0005
	<b>DL12</b>	ug/L	0,001	0,0002	0,0005
	<b>DL13</b>	ug/L	0,0001	0,00005	0,0001
	<b>DL14</b>	ug/L	0,0005	0,0002	0,0002
	<b>DL15</b>	ug/L	0,0002	0,0001	0,0001
	<b>A3</b>	ug/L	0,003	0,0003	0,002
<b>Discariche (solidi)</b>	<b>S2</b>	mg/Kg	0,040	0,006	0,022
	<b>S3</b>	mg/Kg	0,0395	0,006	0,020
	<b>S4</b>	mg/Kg	0,016	0,003	0,008
	<b>S5</b>	mg/Kg	0,047	0,005	0,023
	<b>S6</b>	mg/Kg	0,007	0,001	0,004
	<b>SR1</b>	mg/Kg	0,005	0,001	0,002
	<b>S7</b>	mg/Kg	0,018	0,002	0,010
	<b>SR2</b>	mg/Kg	0,011	0,001	0,006
	<b>DS1</b>	mg/Kg	0,002	0,0002	0,001
	<b>DS2</b>	mg/Kg	0,002	0,0002	0,001
	<b>DS3</b>	mg/Kg	0,0003	0,0001	0,0002
	<b>DS4</b>	mg/Kg	0,002	0,0004	0,001
	<b>DS5</b>	mg/Kg	0,002	0,0002	0,001
	<b>DS6</b>	mg/Kg	0,001	0,0002	0,001
<b>DS7</b>	mg/Kg	0,0002	0,00004	0,0001	
<b>Discariche (percolato)</b>	<b>DP1</b>	ug/L	0,093	0,011	0,062
	<b>DP2</b>	ug/L	0,089	0,014	0,055
<b>Suoli</b>	<b>S12</b>	mg/Kg	0,003	0,000	0,002
	<b>S13</b>	mg/Kg	0,139	0,034	0,092
	<b>S14</b>	mg/Kg	0,0003	<0.0002	0,0003
	<b>S15</b>	mg/Kg	0,0001	<0.0001	0,0001
	<b>S16</b>	mg/Kg	0,001	<0.0001	0,001

I campioni maggiormente contaminati sono i rifiuti solidi, i fanghi di depurazione e i sedimenti marini dell'area portuale di Palermo. I campioni meno contaminati sono in generale i liquidi. Soltanto alcuni rifiuti liquidi hanno dato concentrazioni più alte.

Nella tabella 1 non vengono riportati i valori relativi ai campioni di acque sotterranee in quanto risultano inferiori al limite di quantificazione.

Il lavoro che illustro di seguito mette in evidenza la distribuzione relativa percentuale dei singoli congeneri trovati in relazione alla sommatoria dei ventinove policlorobifenili. Si evidenzieranno i congeneri mediamente più significativi per ogni tipologia di campione, la cui percentuale supera la soglia del **5%**.

L'obiettivo del lavoro è quello di individuare quali policlorobifenili si trovano maggiormente diffusi nei campioni ambientali oggetto del mio studio, individuare se e quali PCB<sub>dl</sub> sono presenti, e indicare complessivamente i livelli di concentrazione per tutti i campioni analizzati.

## CASI DI STUDIO

### Rifiuti

La prima categoria di campioni che illustro sono i rifiuti. Essi vengono divisi in rifiuti solidi e rifiuti liquidi.

### Rifiuti solidi

- Il campione **RS1** è un campione solido di materiale plastico. Si riporta in figura 1 il profilo della distribuzione relativa dal quale emergono i policlorobifenili 95, 101, 110, a seguire 28, 52, 118, 151, 153.

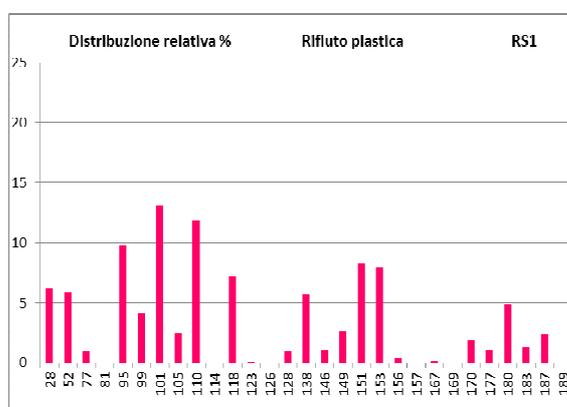
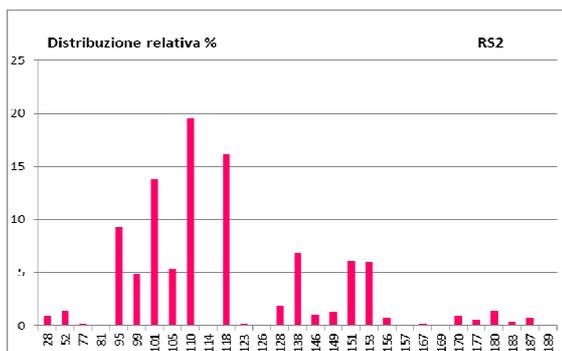


Figura 1: RS1 Rifiuto in plastica

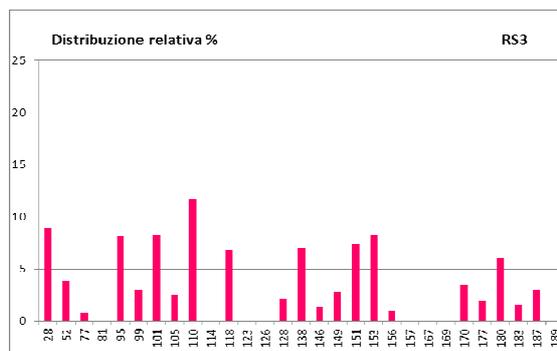
I PCB poco presenti o del tutto assenti fanno parte della categoria tossicologicamente più rilevante, PCB<sub>dl</sub> e sono i PCB 77\*, 81\*, 114\*, 123\*, 126\*, 156\*, 157\*, 167\*, 169\*.

- Il caso di studio di seguito illustrato, ha riguardato un'area del territorio palermitano dove si è cercato di stabilire una possibile relazione causa/effetto tra la presenza di un rifiuto oleoso e la contaminazione riscontrata nel suolo dell'area. La correlazione viene cercata tramite lo studio delle distribuzioni di vari contaminanti tra cui i policloro bifenili.

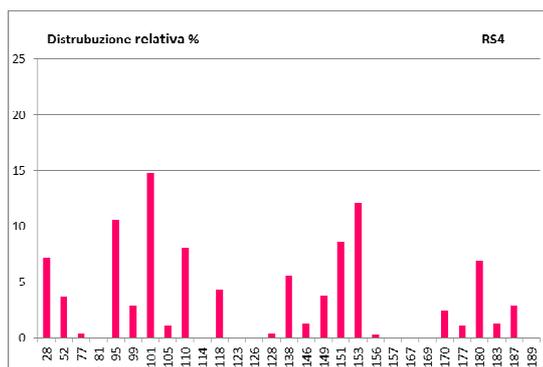
I campioni prelevati nell'area sono due suoli **RS2**, **RS3**, e un filtro **RS4**, le cui distribuzioni relative percentuali per i 29 PCB viene riportata nelle figure 2, 3, 4. Il suolo dell'area, potenzialmente contaminato dalla presenza di filtri intrisi di un liquido scuro oleoso (RS4), è il campione RS3. In tale contesto è stato anche prelevato un campione (RS2) di suolo considerato come bianco.



**Figura 2:** RS2 suolo bianco



**Figura3:** RS3 suolo



**Figura 4:** RS4 filtro con liquido scuro oleoso

I livelli di contaminazione per PCB sono risultati molto bassi e paragonabili tra loro in tutti e tre i casi, si veda tabella 1. Ne consegue che la contaminazione è genericamente diffusa sul territorio e non è strettamente adducibile in termini quantitativi al liquido oleoso.

Dai profili dei congeneri trovati, però, si riesce a discriminare tra il suolo-bianco RS2 e gli altri due campioni RS3-RS4. Nel bianco i congeneri più pesanti sono del tutto assenti, mentre i due campioni mostrano profili confrontabili tra loro. Quindi la contaminazione del fondo ambientale è diversa da quella del liquido trovato nel campione RS4.

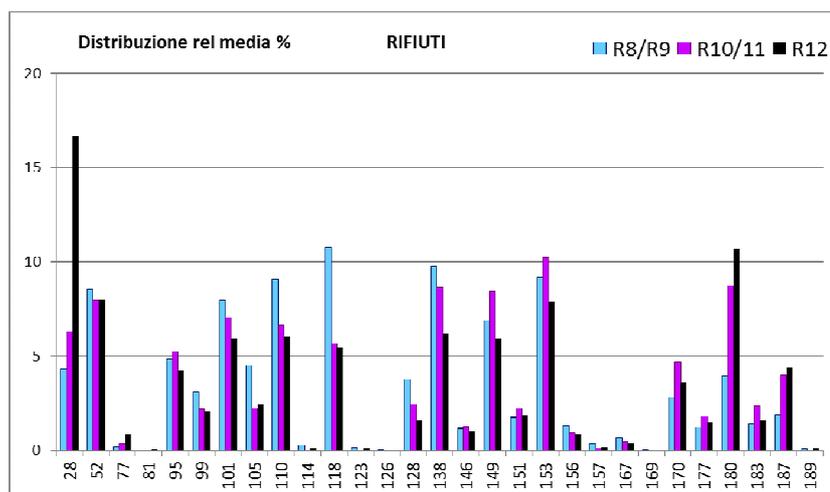
I congeneri maggiormente presenti (>5%) sono: 95, 101, 110, 118\*, 151, 153 con percentuali più significative e a seguire con percentuale intorno al 5% i PCB 28, 138, 180. I PCB<sub>dl</sub> sono quasi del tutto assenti.

### Rifiuti conferiti nelle discariche siciliane

I campioni **R8, R9, R10, R11, R12** sono rifiuti portati nelle discariche di Messina, Trapani e Agrigento (Discariche per rifiuti non pericolosi). La ricerca degli inquinanti ha riguardato sia diossine che policlorobifenili per la verifica della pericolosità del rifiuto, in relazione agli inquinanti cercati. La ricerca dei 17 congeneri PCDD/F è già stata illustrata al paragrafo “Risultati PCDD/F”.

I livelli di contaminazione trovati per la sommatoria dei 29 PCB sono tali da non superare i limiti di legge. Il campione maggiormente contaminato è R8 con 0.126 mg/Kg (tabella 1).

Di seguito in figura 5, riporto il grafico della distribuzione relativa percentuale media, relativamente ai campioni conferiti nella stessa discarica e che hanno dato singolarmente profili molto simili.



**Figura 5:** Rifiuti discariche siciliane

I PCB presenti con percentuale relativa  $\geq 5\%$  sono rispettivamente:

- Messina R8/9: 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153
- Trapani R10/11: 28, 52, 95, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 180
- Agrigento R12: 28, 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 180

Globalmente i congeneri più presenti ( $\geq 5\%$ ) sono quindi: 28, 52, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 180. I PCB poco presenti o del tutto assenti sono i PCB<sub>dl</sub>.

I profili di distribuzione risultano paragonabili tra i diversi campioni, ciò permette di stabilire una uniformità tra i vari campioni per tipologia di contaminazione per PCB in relazione alla diversa provenienza dei campioni. Già in sede di analisi per diossine avevamo osservato e illustrato tale andamento concordante in merito al profilo di distribuzione dei congeneri PCDD/F. In conseguenza di ciò confermiamo e avvaloriamo l'ipotesi che i rifiuti suddivisi nelle varie discariche del territorio siciliano fossero presumibilmente della stessa tipologia.

## Fanghi Di Depurazione Consortile

I rifiuti provenienti dagli impianti di depurazione consortile sono dei fanghi campionati nel corso del 2011. I depuratori oggetto di studio sono siti in Piraino (Me) (campioni da **F3 a F8**), Carini (Pa) (campioni **F9, F10**) e Palermo-città (campione **F11**).

Le concentrazioni medie della sommatoria dei 29 PCB riscontrate per i tre siti sono paragonabili, tabella 2, il loro valore rientra nei parametri di legge.

Tabella 2	
Depuratore	Sommatoria 29PCB Cmedia mg/Kg
Piraino	0.026
Carini	0,049
Palermo	0,047

Di seguito riporto il grafico di distribuzione relativa media % per i tre siti oggetto di ricerca, figura 6.

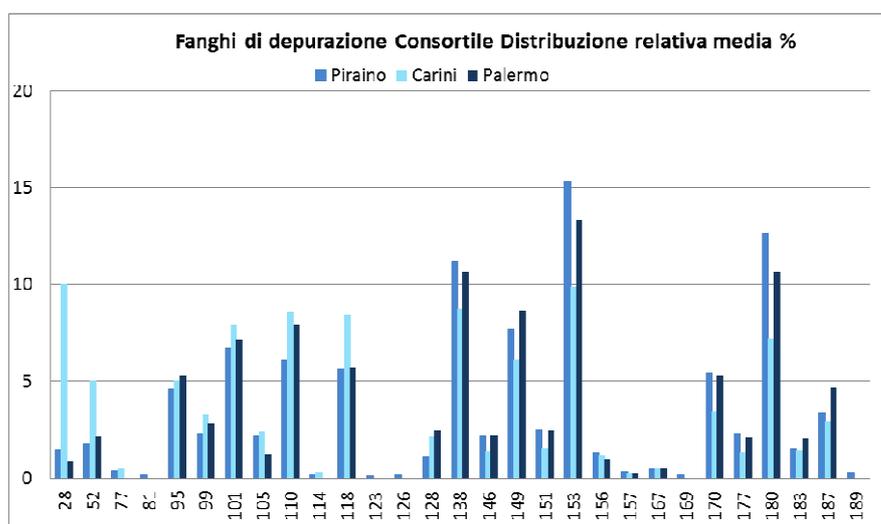


Figura 6: Fanghi di depurazione

- **Messina Piraino:** I fanghi provenienti dal depuratore di Piraino (**F3-F8**) sono stati analizzati anche per diossine (§“Risultati PCDD/F”). Per quanto concerne i PCB si illustra quanto segue. I PCB più presenti ( $\geq 5\%$ ) sono: 95, 101, 110, 118\*, 138, 149, 170, 153, 180.
- **Palermo Carini:** I PCB più presenti ( $\geq 5\%$ ) sono: 28, 52, 95, 101, 110, 118\*, 138, 149, 153, 180.
- **Palermo città:** I PCB più presenti ( $\geq 5\%$ ) sono: 95, 101, 110, 118, 138, 149, 170, 153, 180.

Nei tre siti i congeneri più presenti ( $\geq 5\%$ ) sono quindi: 28, 95, 101, 110, 118\*, 138, 149, 153, 170, 180. Infine si segnala la quasi totale assenza dei seguenti congeneri: 77\*, 81\*, 114\*, 123\*, 126\*, 157\*, 167\*, 169\*, 189\*. Dal punto di vista tossicologico è rilevante notare che si tratta di PCB<sub>dl</sub>.

## Rifiuti liquidi

I rifiuti liquidi sono stati prelevati nel porto di Palermo nel corso del 2010. Lo studio riguarda l'indagine della contaminazione diffusa nell'area portuale in relazione a liquidi contenuti in alcune cisterne. I policloro bifenili rappresentano uno dei parametri ricercati.

I campioni oggetto di analisi sono i seguenti:

- **RL1, RL2, RL3** sono acque di mare campionate ad una certa distanza da alcune cisterne di raccolta di un rifiuto liquido di natura oleosa,
- i campioni da **RL4 a RL12** sono stati prelevati all'interno delle cisterne,
- il campione **RL13** è stato prelevato da un'altra cisterna piena di liquido

Si vuole valutare l'eventuale contaminazione generica e la correlazione tra il liquido delle cisterne e il sito circostante. Sulla base dei soli risultati relativi ai PCB non si riesce ad estrapolare alcuna correlazione significativa in quanto le concentrazioni riscontrate sono molto basse (tabella 1). Dallo studio dei risultati ottenuti si può solamente evidenziare la differente ripartizione dei congeneri tra campioni di natura acquosa e oleosa, ed infine riportare i congeneri trovati con percentuali relative maggiori del 5%.

- Il grafico di distribuzione relativa percentuale, figura 7, di uno dei campioni di *acqua di mare* (RL2) viene riportato, a titolo di esempio, per evidenziare come in questi casi si riscontra una presenza di PCB distribuita tra tutti i 29 congeneri ricercati, con prevalenza dei PCB più leggeri (come 28, 52, 95, 101, 110...).

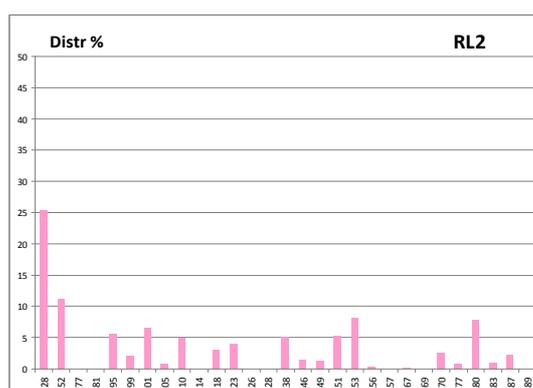


Figura 7: RL2 acqua di mare

- Nel caso di campioni di natura oleosa, invece, l'abbondanza relativa della distribuzione dei policlorobifenili si sposta sulla frazione più pesante. A titolo di esempio riporto, figura 8, il profilo di un campione RL13 di natura oleosa, del rifiuto proveniente da un cisterna.

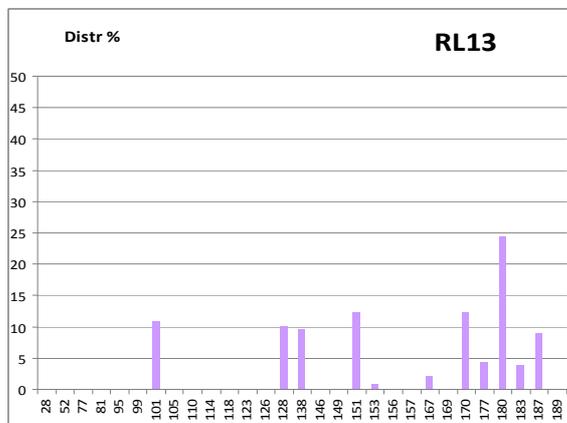


Figura 8: RL13 rifiuto oleoso

- I campioni, da RL4 a RL12, prelevati all'interno delle cisterne contenenti i rifiuti liquidi, sono costituiti da miscele estremamente eterogenee di natura acquosa e oleosa. Si pone l'attenzione sulla differenza della distribuzione dei policlorobifenili tra la fase acquosa e oleosa. Dei campioni analizzati riporto solo i profili ottenuti dalla fase acquosa del campione RL11 e oleosa del campione RL12, del liquido contenuto in una delle cisterne (figura 9 e 10). Il campione RL12 aveva consistenza oleosa molto densa. I PCB trovati sono i congeneri pesanti, come il PCB 180, mentre la fase acquosa mostra una distribuzione comprendente anche i congeneri più leggeri.

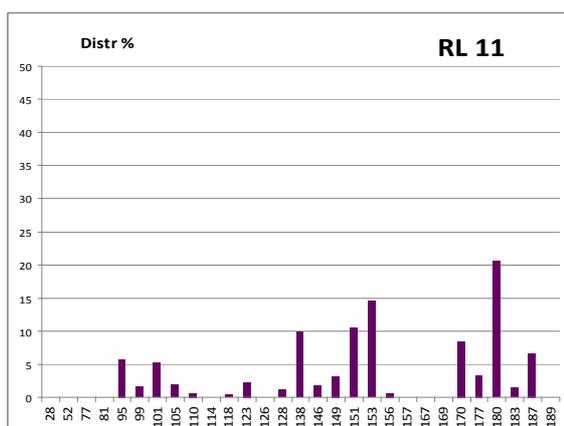


Figura 9: RL11 rifiuto liquido acquoso

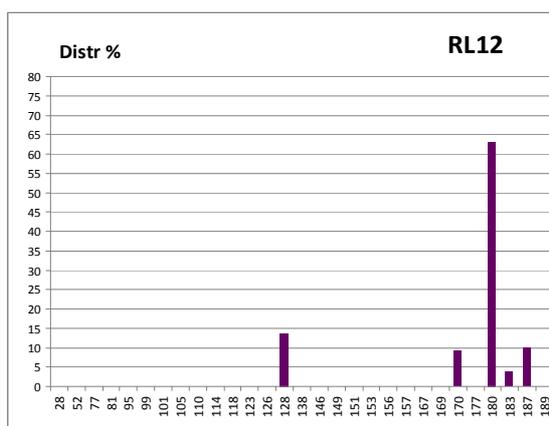


Figura 10: RL12 rifiuto liquido oleoso denso

Nel caso dei campioni RL6 e RL7 si tratta di uno stesso campione prelevato dal liquido dentro una cisterna da cui sono stati ricavati due sottocampioni, uno relativo alla fase acquosa RL6 e uno relativo alla fase oleosa RL7, figura 11 e figura 12.

Anche in questo caso si nota come nella fase oleosa si concentrano i PCB più pesanti, mentre in quella acquosa la distribuzione risulta più ampia e con maggiore percentuale di congeneri più leggeri. Il livello di policlorobifenili più pesanti riscontrato nei campioni oleosi è ragionevolmente più alto in virtù della maggiore affinità chimico-fisica.

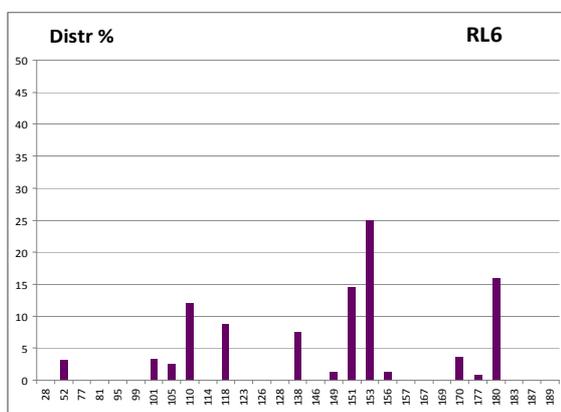


Figura 11: RL6 fase acquosa

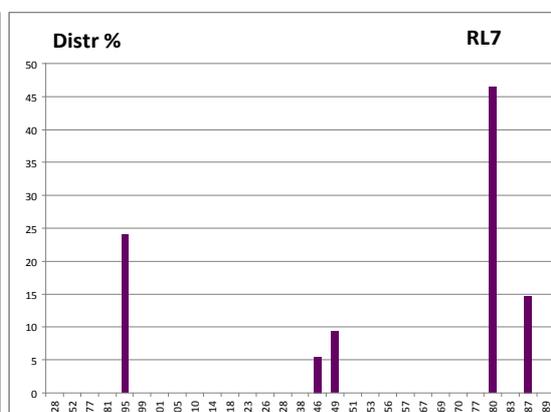


Figura 12: RL7 fase oleosa

Infine analizzando la totalità dei campioni classificati come rifiuto liquido si possono evidenziare i congeneri più rappresentativi, presenti in tali campioni con una percentuale relativa maggiore del 5%: PCB 28, 52, 95, 110, 118, 128, 138, 151, 153, 170, 180, 187, con particolare attenzione per il PCB 180 per i campioni oleosi.

In conclusione per quanto riguarda la distribuzione dei congeneri nei campioni di **rifiuti solidi e liquidi** considerati si mette in evidenza la presenza dei seguenti congeneri in maggiore percentuale ( $\geq 5\%$ ): PCB 28, 52, 95, 101, 110, 118, 128, 138, 151, 153, 170, 180, 187.

- Nel corso del 2011 abbiamo ricevuto un rifiuto liquido **RL14**, di natura oleosa. Trattasi di un olio differenziale proveniente da un'azienda della provincia di Palermo che produce e commercializza calcestruzzo. Ai fini del corretto smaltimento è stata richiesta la valutazione del livello di PCB eventualmente presente. Dall'analisi è emerso che i livelli dei 29 policlorobifenili ricercati sono inferiori al LrQ ( $<0.008$  mg/Kg) ad eccezione dell'unico PCB presente, il PCB<sub>128</sub> la cui concentrazione è pari a 0.025 mg/Kg, molto contenuta e rientrante nei limiti di legge.

La natura oleosa del rifiuto poneva, a priori dell'analisi, dei ragionevoli sospetti circa la presenza di PCB. I policloro bifenili sono stati ampiamente utilizzati come additivi negli oli per moltissimi settori commerciali. Ad oggi il loro uso è severamente vietato.

## Discariche

I campioni provenienti dalle discariche Siciliane sono discariche che trattano R.S.U. e sono indicate nel seguente lavoro come: BL, BP, LV. I campioni prelevati dalle aree oggetto di studio sono liquidi, acque e percolato prelevati all'interno dell'area della discarica o nel territorio circostante, o solidi, ovvero suoli prelevati all'interno della discarica stessa.

Nel corso del 2011 abbiamo effettuato la ricerca dei PCB in campioni provenienti da un'area della città di Palermo che è stata impropriamente usata come discarica di rifiuti di ogni genere. Essa viene denominata Ex-discarica AC e il piano di campionamento effettuato in tale sito ha avuto l'obiettivo di caratterizzare l'area ai fini di un'eventuale opera di bonifica. I campioni prelevati sono rifiuti, acqua e suoli.

## Discariche BL, BP, LV

### Campioni liquidi

I profili dei campioni provenienti da tre discariche del territorio palermitano (BL, BP, LV), evidenziano distribuzioni relative differenti. Di seguito, in figura 13, 14, 15, riporto il profilo medio della distribuzione relativa percentuale per ciascuna discarica.

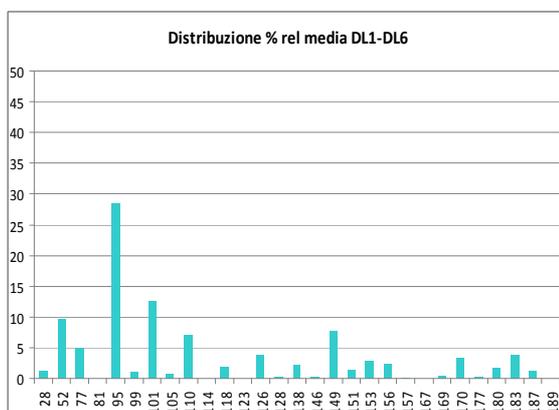


Figura 13: Discarica R.S.U. BL

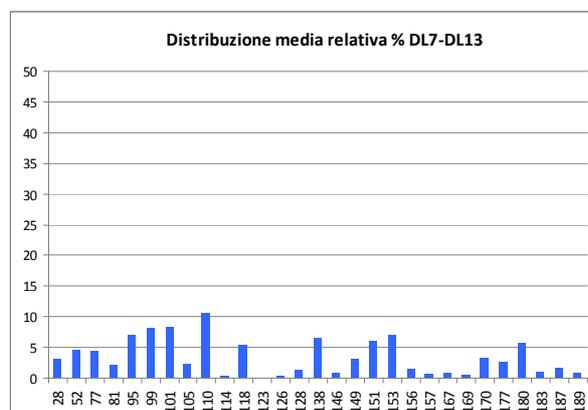


Figura14: Discarica R.S.U. BP

- I campioni **DL1-DL6** della discarica BL, figura 13, sono acque di pozzi prelevati non all'interno del territorio della discarica ma nel territorio circostante. Le contaminazioni sono risultate bassissime vicine al limite di quantificazione (tabella 1). In termini di presenza relativa si riscontrano i congeneri più leggeri, il profilo illustra l'andamento medio riscontrato. I congeneri maggiormente presenti, con percentuale maggiore del  $\geq 5\%$ , sono: 52, 77, 95, 101, 110, 149. Tra tutti evidenzio il PCB 95.

- I campioni **DL7-DL13** della discarica BP, figura 14, sono stati prelevati da piezometri all'interno del sito della discarica. Le concentrazioni trovate sono sempre molto basse (tabella 1), mentre i profili mostrano una distribuzione dei congeneri più estesa: 95, 99, 101, 110, 118, 138, 151, 153, 180.

- I campioni **DL14-DL15** della discarica LV sono sempre di acque di piezometri all'interno dell'area della discarica. Le concentrazioni trovate sono sempre molto basse (tabella 1) mentre si osserva una distribuzione prevalente per i congeneri leggeri, così distribuita: 77, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126. In questo caso emerge il PCB 110 (figura 15).

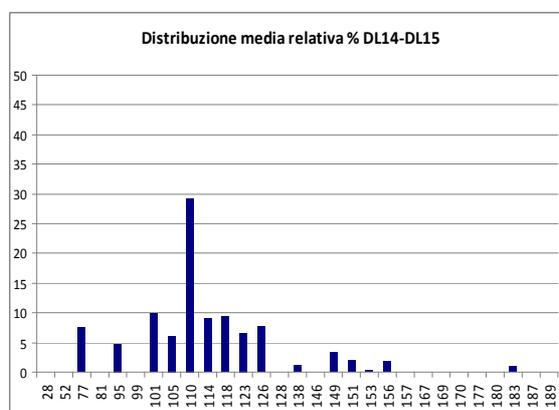


Figura 15: Discarica R.S.U. LV

### Percolato

I campioni di percolato della discarica BL, **DP1** e **DP2**, hanno mostrato un livello di contaminazione più alto rispetto ai campioni liquidi provenienti dalle discariche (tabella 1), ma comunque rientrante nei limiti previsti dalla legge. Il grafico della distribuzione percentuale relativa media viene riportato in figura 16. I PCB più significativi ( $\geq 5\%$ ) sono: 28, 52, 101, 110, 118, 138, 151, 153, 180

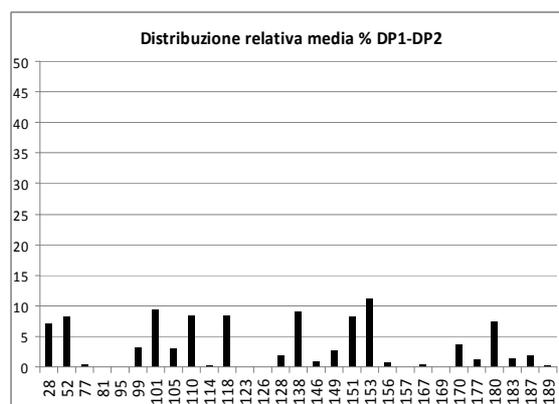


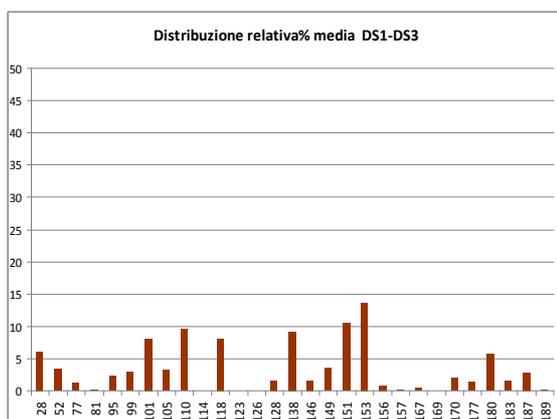
Figura 16: Percolato discarica BL

### Solidi

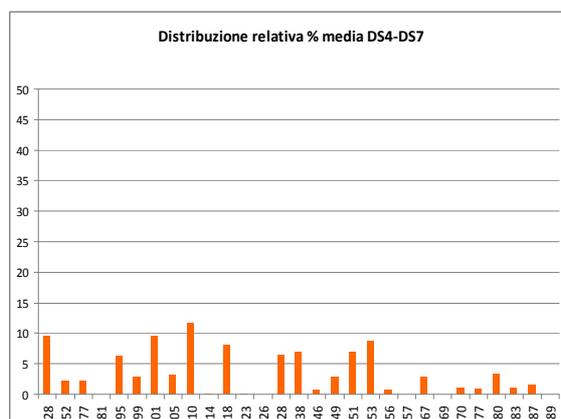
I campioni solidi provengono dalle stesse discariche (BP e LV) da cui sono stati prelevati i campioni liquidi appena descritti. Per tale motivo di seguito viene fatto un confronto. La distribuzione media percentuale dei campioni solidi rispettivamente BP (campioni **DS1-DS3**) e LV (campioni **DS4-DS7**), figura 17 e 18, ha evidenziato una distribuzione dei congeneri più ampia. Si segnala la presenza dei seguenti PCB in percentuale  $\geq 5\%$ :

BP: PCB 101, 110, 118, 138, **151, 153**, 180

LV: PCB **28**, 95, **101, 110, 118**, 128, 138, 151, 153



**Figura 17:** Discarica R.S.U. BP



**Figura 18:** Discarica R.S.U. LV

- I campioni solidi e liquidi provenienti dalla discarica BP, figura 14 e 17, mostrano un profilo molto confrontabile. I congeneri trovati e le percentuali relative sono confrontabili. In questo caso la diversità della matrice, solida e liquida, non è stata discriminante per la distribuzione dei policlorobifenili.

- Per la discarica LV i profili sono differenti, figura 15 e 18. Nei campioni liquidi si sono concentrati i PCB a più basso peso molecolare più affini all'acqua rispetto ai congeneri ad alto peso molecolare. Questi ultimi sono più lipofili e quindi aderiscono meglio alla matrice solida. I campioni solidi della discarica LV infatti mostrano un profilo di congeneri più distribuito comprendendo anche i PCB a più alto peso molecolare.

### **Ex-Discarica AC Palermo**

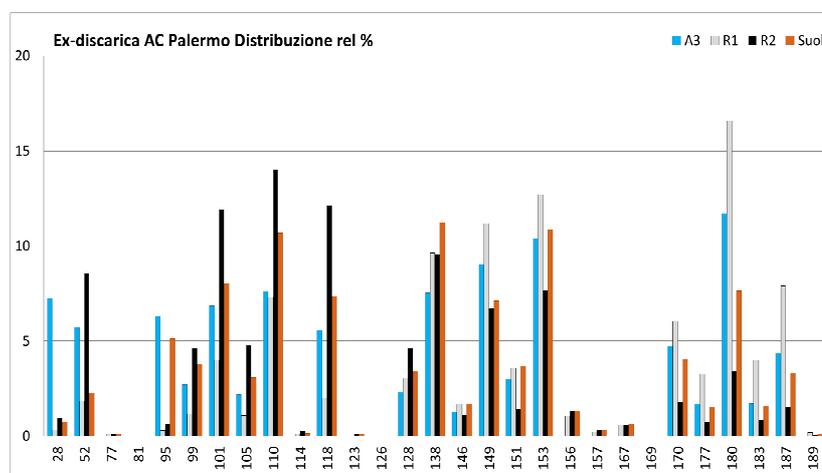
Il sito di Palermo oggetto di studio è un'ex discarica di materiali di risulta e materiali vari, da cui sono stati prelevati due campioni di rifiuti solidi **R1** e **R2**, un'acqua di falda **A3** e campioni di suoli (otto top soil, **S2-S7**, **SR1** e **SR2**) dai vari punti previsti dal piano di campionamento. Quest'ultimo ha come finalità la caratterizzazione del sito per una eventuale opera di bonifica. Parte di questi campioni sono stati analizzati anche per PCDD/F, si veda § "Risultati PCDD/F". Sono state effettuate due campagne di campionamento tra il 2010 e il 2011.

Il campione di acqua A3 è stato prelevato ad una profondità di 17.5 m ha dato un valore della sommatoria dei 29 PCB molto basso, ng/L 0.003, confermando la scarsa affinità di tali analiti per le matrici acquose. Nell'area sono stati prelevati due campioni di rifiuti solidi, R1 a profondità tra 1.5 e 2.5 m e R2 a maggiore profondità, tra 10.0 e 11.0 m. Il campione di rifiuto profondo risulta più contaminato rispetto a quello superficiale, R2 sommatoria 29 PCB mg/Kg 0.419 e R1 sommatoria 29 PCB mg/Kg 0.278. Il valore di contaminazione per i 29 PCB ha evidenziato un andamento inverso rispetto alla

contaminazione riscontrata per le diossine per le quali la contaminazione superficiale è risultata più consistente.

Per quanto concerne le analisi effettuate sui suoli, tra il 2010 e il 2011, i livelli di contaminazione per la sommatoria 29 PCB rientrano in un range tra 0.05 e 0.007 mg/Kg, definendo una contaminazione bassa. La contaminazione è risultata riproducibile tra le due campagne, per tale ragione riporto in figura 19, il grafico della distribuzione relativa percentuale media dei suoli analizzati.

Tutti i campioni analizzati non hanno dato contaminazioni tali da superare il limite di legge relativo per matrice. Di seguito in figura 19 riporto i grafici delle distribuzioni relative % dei congeneri trovati per le tre matrici oggetto di analisi.



**Figura 19:** Distribuzione relativa percentuale Ex Discarica AC

La tipologia di PCB riscontrata nel sito dell'ex discarica AC di Palermo ha evidenziato:

- nel campione di acqua, i PCB più presenti con percentuale  $\geq 5\%$  sono: 28, 52, 95, 101, 110, 118, 138, 149, 153, 180. Confrontando tale campione con le matrici solide analizzate, emergono i PCB più leggeri 28, 52 e 95
- nei campioni di suolo i PCB presenti con percentuale  $\geq 5\%$  sono: 110, 138, 153, con percentuali intorno al 5% 95, 101, 118, 149, 180
- i due campioni di rifiuti, R1 superficiale, e R2 profondo, mostrano profili di distribuzione quasi speculari. Il campione R1 mostra un profilo di distribuzione con una maggiore presenza di PCB più pesanti  $\geq 5\%$ : 180, 153, 149, 138, 110, 170, 187. Il più contaminato risulta R2 e mostra una distribuzione dei PCB più spostato verso i congeneri più leggeri. I PCB presenti maggiormente ( $\geq 5\%$ ) sono: 101, 110, 118, 138, 52, 149, 153.

In totale i PCB più presenti nell'area dell'ex discarica AC sono **101, 110, 118, 138, 149, 153, 180**. Infine si evidenziano in tutti i campioni esaminati l'esigua presenza o la totale

assenza degli stessi PCB: : 77\*, 81\*, 114\*, 123\*, 126\*, 156\*, 157\*, 167\*, 169\*, 189\*.

Dal punto di vista tossicologico è rilevante notare che si tratta di PCB\_dl.

### Sedimenti

I sedimenti (S1-S10) provengono tutti dall'area portuale della città di Palermo. I grafici medi di tre differenti punti di campionamento sono di seguito riportati, figura 20, 21, 22.

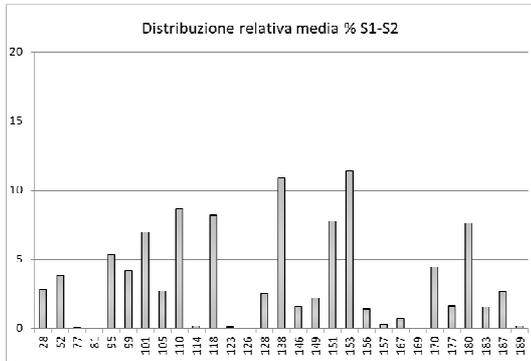


Figura 20: S1-S2

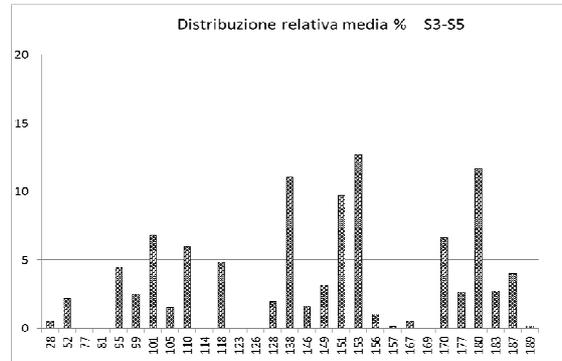


Figura 21: S3-S5

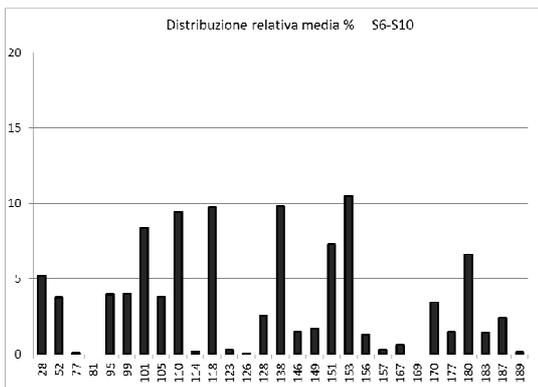


Figura 22: S6-S10

La contaminazione risulta più significativa in termini quantitativi, abbiamo riscontrato una media pari a 0,775 mg/Kg per il valore sommativa 29 PCB, con punte fino a 2.98 mg/Kg per il sedimento S9. Nonostante ciò i valori rientrano nei limiti di legge.

Anche se i punti di campionamento sono differenti, i profili dei contaminanti sono molto simili e presentano una distribuzione pressoché omogenea tra congeneri leggeri e pesanti.

Mediamente nell'area portuale di Palermo viene riportata la seguente distribuzione, figura 23. I congeneri presenti con una percentuale maggiore del  $\geq 5\%$  sono: PCB 101, 110, 118\*, 138, 151, 153, 180. In tutti i campioni esaminati si osserva l'esigua presenza o la totale assenza degli stessi PC\_dl.

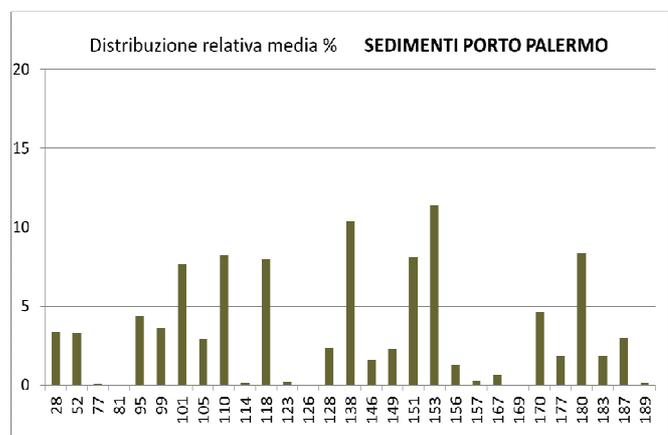


Figura 23: Sedimenti Area portuale Palermo

## Suoli

Dall'area del comprensorio di Milazzo (Me) sono presenti varie aziende dell'indotto petrolchimico.

- In località S. Filippo del Mela all'interno dall'area di un'azienda che trattava di materiali edili, in particolare eternit, e non più in attività produttiva, sono stati prelevati vari campioni. Essi sono stati oggetto anche della ricerca dei 17 congeneri PCDD/F e sono stati illustrati al § "Risultati PCDD/F".

Per i livelli di contaminazione di PCB sono stati prelevati due suoli, **S12** e **S13**. I valori di contaminazione complessiva sono stati 0.003 mg/Kg per S12 e 0.139 mg/Kg per S13.

Di seguito, figura 24, viene riportato il grafico di distribuzione relativa percentuale.

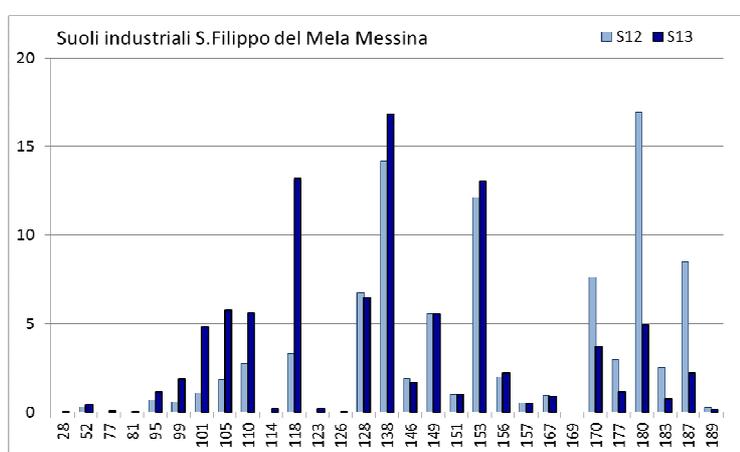


Figura 24: Suoli azienda sita in S. F. Mela (Me)

La distribuzione relativa percentuali dei due campioni mostra una concordanza nell'andamento per la quasi totalità dei congeneri, unica marcata differenza si ha per i PCB 170, 180 e 187. Essi risultano più abbondanti nel campione S12, il meno contaminato dei due. Si osserva anche come i congeneri più leggeri siano molto poco presenti. I PCB presenti in percentuale  $\geq 5\%$  per entrambi i suoli sono: 128, 138, 149, 153, 180. I PCB meno presenti sono i PCB<sub>dl</sub> ad eccezione del 105\* e del 118\*.

- In località Pace del Mela Giammoro viene sottoposta a controllo un'azienda che tratta di gas tecnici. Dall'area sono stati prelevati dei suoli, **S14/15/16**, e un'acqua sotterranea **A4**.

L'indagine ha prodotto i seguenti risultati.

In termini di livelli di contaminazione dei 29 pcb

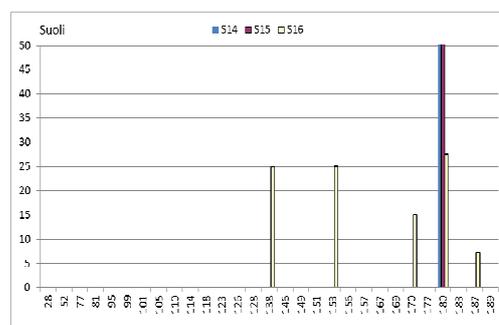


Figura 25: Suoli ditta gas Giammoro (Me)

abbiamo riscontrato valori molto bassi, 0.0003, 0.0001 e 0.0012 mg/Kg per ciascun campione di suolo. Dal grafico di distribuzione relativa percentuale, figura 25, si evince che gli unici congeneri presenti sono il PCB 128, 153, 170, 180, e 189.

L'acqua sotterranea non presentava contaminazione da PCB (valori <0.001 ppb).

## **Acque**

I campioni analizzati presso la ST di Palermo provengono dai territori delle provincie di Trapani, Palermo e Messina.

Nell'allegato 3, tabella B, vengono riportati i risultati per ciascuna analisi.

- I campioni provenienti dalla provincia di Trapani sono acque rientranti nel piano di monitoraggio che ARPA Sicilia svolge sul territorio siciliano.

Sono acque sotterranee provenienti da pozzi e piezometri a vari profondità distribuiti secondo la maglia di monitoraggio per il controllo delle acque profonde. I risultati ottenuti per la totalità dei campioni (A5-A12, A15-A35) per tutti i 29 PCB ricercati sono stati tali da essere <LrQ.

- I campioni provenienti dal territorio Palermitano provengono da un'area ad elevata incidenza antropica e vengono valutati i parametri ai fini della caratterizzazione delle acque. I valori riscontrati per PCB sono tutti inferiori al LrQ.

- Il campione A4 proviene da un'area industriale del territorio Messinese, relativo all'indotto della raffineria. I valori riscontrati per PCB sono tutti inferiori al LrQ

- .

- Il campione A3 proviene sempre dalla provincia di Palermo ed è stato già illustrato in precedenza (§ Discarica AC). Si fa osservare in questa sede come tale acqua sotterranea nonostante provenga da un'ex discarica, AC, abbia un livello di contaminazione basso per PCB pari a 0.003 ug/L (sommatoria 29PCB).

Lo studio della contaminazione per policlorobifenili su matrice acquosa ha messo in evidenza l'assenza di PCB nel territorio di Trapani per tutte le acque profonde analizzate. I campioni provenienti da Palermo e Messina hanno evidenziato esigue contaminazioni. Si conferma che i PCB hanno scarsa affinità per la matrice acquosa.

## Confronto congeneri PCB trovati e miscele Aroclor

Dallo studio delle distribuzioni relative dei campioni analizzati nel biennio 2010/2011e appena illustrate, emerge che i PCB presenti in maggiore percentuale ( $\geq 5\%$ ) sono:

PCB 28, 52, 95, 99, 101, 110, 118\*, 128, 138, 149, 151, 153, 180.

Tale distribuzione può essere correlata con le miscele di PCB usate commercialmente.<sup>[11][48]</sup> Confrontando tale dato con varie miscele Aroclor si può ipotizzare di risalire alle miscele più utilizzate. Di seguito riporto, in figura 26, il cromatogramma delle tre miscele Aroclor che sono presumibilmente responsabili della contaminazione riscontrata nel territorio palermitano.

Tali miscele sono la Aroclor 1248, la 1254, e la 1260. Dai cromatogrammi si osserva che nella miscela 1248 i congeneri maggiormente presenti e che ritroviamo nei nostri campioni sono il PCB 28 e 52, nella miscela 1254 troviamo il 101, 118, 153, 138 ed infine nella miscela 1260 ritroviamo in maggiore percentuale il 118, 153, 138 ed il 180.

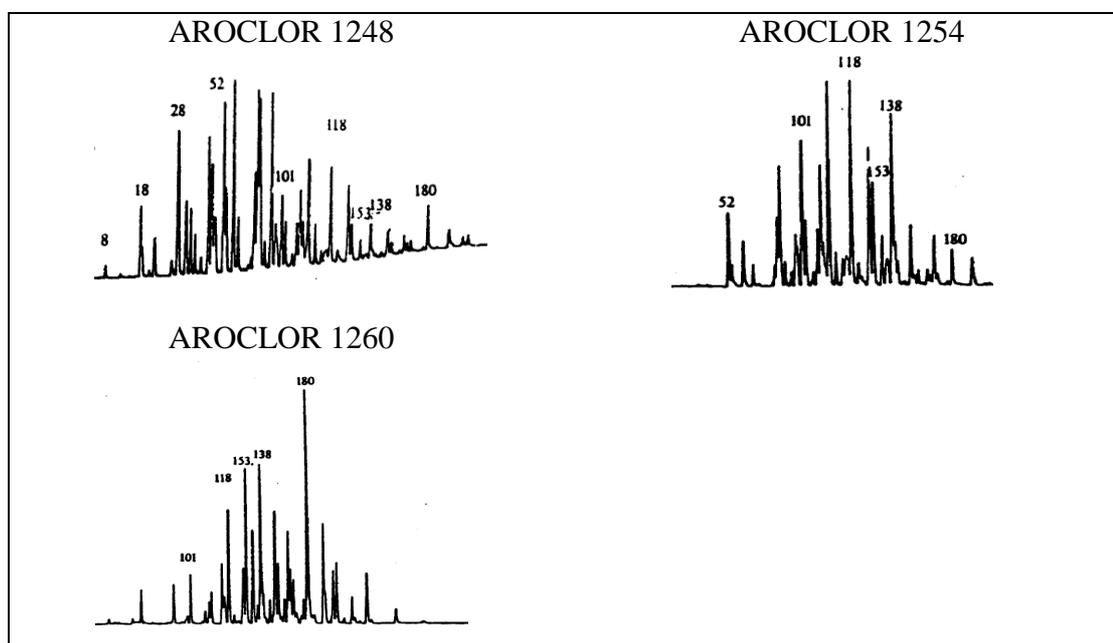


Figura 26: Miscele Aroclor

La distribuzione dei congeneri riscontrata nei campioni oggetto di studio è comunque molto dipendente dalla tipologia della matrice in cui si trovano e risulta molto variabile. Nonostante tutto i congeneri più presenti sono compresi nelle tre miscele Aroclor appena illustrate.

[11] APAT, [48] ASTM Standards

## CONCLUSIONI PCB

Dallo studio delle distribuzioni relative dei campioni analizzati nel biennio 2010/2011 emerge che i PCB presenti in maggiore percentuale (>5%) sono:

**PCB 28, 52, 95, 99, 101, 110, 118\*, 128, 138, 149, 151, 153, 180**

tra cui sono degni di nota per incidenza percentuale il PCB 138, 153 e 180.

Con minore frequenza e inferiore rilevanza percentuale segnalo anche i seguenti congeneri: PCB 77\*, 105\*, 114\*, 123\*, 126\*, 128, 170, 187.

Tale distribuzione può essere correlata con le miscele di PCB usate commercialmente. Confrontando tale dato con varie miscele Aroclor si può ipotizzare quali siano le miscele più utilizzate nel territorio palermitano. Esse presumibilmente sono: la Aroclor 1248 e 1254, e la 1260 nei campioni dove è prevalente il PCB 180.

I livelli di contaminazione dei PCB riferito alla sommatoria dei 29 congeneri complessivamente per tutti i campioni considerati sono bassi, talvolta a livello del limite di quantificazione.

La totalità dei campioni oggetto del mio lavoro di tesi non ha superato i limiti di legge, dove per specifica tipologia di campione sono normate diverse sommatorie (12PCB\_dl, 13PCB, 29PCB e 209PCB).

I campioni maggiormente contaminati sono, ragionevolmente, i rifiuti. I campioni meno contaminati sono le acque sotterranee e i liquidi in genere, ad eccezione ovviamente dei rifiuti liquidi.

Viene posto all'attenzione il fatto che i PCB tossicologicamente più rilevanti, i 12 congeneri diossin-like, sono poco presenti o del tutto assenti in tutti i campioni oggetto di studio. Il PCB\_dl maggiormente presente è il PCB **118\***, mentre in modo molto contenuto segnaliamo la presenza dei PCB 77\*, 105\*, 114\*, 123\*, 126\*.

Solo in alcuni campioni liquidi provenienti da discarica, si nota la presenza del PCB 126 quello tossicologicamente più rilevante (TEF-2005 è pari a 0.1).

I nostri risultati confermano quanto illustrato nel mio lavoro di Tesi (§ 4), ovverosia che i PCB\_dl, i più tossici tra i 209 esistenti, sono i congeneri meno diffusi dal punto di vista ambientale.

(\*PCBdl)

## **OBIETTIVO**

Questo studio rappresenta un primo input conoscitivo per quanto concerne la presenza e i livelli dei microinquinanti organici, Diossine e Furani e Policloro Bifenili, diffusi sul territorio siciliano.

Da un accordo nato tra l'Università degli Studi di Palermo e ARPA SICILIA, Struttura Territoriale di Palermo, è stato possibile svolgere il progetto del presente lavoro di ricerca (corso di Dottorato XXIII).

L'implementazione e il completamento di tale progetto prevederebbe un piano di monitoraggio pensato e progettato solamente per tali contaminanti. L'obiettivo sarebbe quello di riuscire ad avere un numero di campioni statisticamente più significativo e stimare, quindi, con maggiore consapevolezza i livelli di fondo per la regione Sicilia, e gli eventuali livelli di contaminazione per le aree ad elevato impatto antropico, nonché le specifiche impronte possibilmente correlabili ai processi produttivi presenti.

## BIBLIOGRAFIA

1. UNEP/POPS/COP.3/INF/27 Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Third meeting. World Health Organization re-evaluation of dioxin toxic equivalency factors. Dakar, 30 April–4 May; **2007**
2. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Wærn F, Younes M. and T Zacharewski. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*. 106, 775-792; **1998**
3. Harrad S.J., Jones K.C. A source inventory and budget for chlorinated dioxins and furans in the United Kingdom environment. *Sci Total Environ*. 126, 89–107; **1992**
4. Brzuzy L.P., Hites R.A. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Sci Technol*. 30, 1797–804; **1996**
5. UNEP (United Nations Environmental Program). Dioxin and furan inventories – national and regional emissions of dioxins and furans. Geneva; **1999**
6. APAT (Agenzia per la protezione dell’ambiente e per i servizi tecnici). *DIOSSINE FURANI e PCB*. ISBN 88-448-0173-6. **2006**
7. Schecter A., Birnbaum L., Ryan J., Constable J.. Dioxins: an overview. *Environ Res*. 101, 419–28; **2006**
8. IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Vol 69, p. 33; **1997**
9. Van den Berg. et al. “The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds”. *Toxicol Sci*. October, 93(2), 223–241; **2006**
10. NATO/CCMS. International toxicity equivalency factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxin and related compounds, North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization, Brussels, Report no.176; **1988**
11. APAT IRSA-CNR Metodi analitici per le acque. Sezione 5000 – Organici. 5110 Policlorobifenili e policloroterfenili.

12. "Proceedings of the Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Bangkok, Thailand". United Nations Environment Programme. November 25-28th, **1997**
13. Apostoli P., Bergonzi R., Catalani S.. "Policlorobifenili (PCB) e cancro" *G Ital Med Lav Erg.* 31:4, 419-427; **2009**
14. APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali, Settore Sistemi Integrati Ambientali) I RAPPORTO TASK FORCE "METODOLOGIE SITI CONTAMINATI" Note tecniche e proposte di interpretazione e di aggiornamento del D.M. 471/1999 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'art. 17 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22 e successive modifiche ed integrazioni."
15. US EPA METHOD 1613 "Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", U.S. EPA Office of Water Engineering and Analysis Division (4303) 401 M Street S.W. Washington, D.C. 20460. **1994**
16. US EPA METHOD 1668B "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS", **2008**
17. EPA 3545 Pressurized Fluid Extraction PFE o Accelerate Fluid Extraction ASE
18. EPA 3510C Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction
19. EPA 3650B Acid-Base partition cleanup
20. EPA 3665A Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup
21. Linee guida per analisi di PCB-PCDD/PCDF emesse dall'Istituto Superiore di Sanità (ISSXEN- 99-3 del 14.06.99).
22. Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura Manuali ARPA
23. Linee guida 52\_9. L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata ai risultati di misura. ISPRA
24. UNI CEI ENV 13005:2000 – Guida all'espressione dell'incertezza di misura
25. UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 – Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura
26. Reiner E.J., Clement R.E., Okey A.B., Marvin C.H. Review: Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs. *Anal Bioanal Chem.* 386, 791-806; **2006**

27. Buckland S., Ellis H., Salter R., Organochlorines in New Zealand: Ambient concentrations of selected organochlorines in soils. Organochlorines Programme, Ministry for the Environment, Wellington, New Zealand. **1998**
28. Eljarrat E., Caixach J., Rivera J.. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain. *Chemosphere*. 44, 1383–7; **2001**
29. Fattore E., Benfenati E., Mariani G., Fanelli R.. Patterns and Sources of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1777-1784; **1997**
30. Capuano F, Cavalchi B, Martinelli G, Pecchini G, Renna E, Scaroni I, et al. Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads. *Chemosphere*. 58,1563–9; **2005**
31. ARPA (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale - Piemonte). In: A.R.p.I.P.A.-. Piemonte, editor. Il Rapporto sullo Stato dell'Ambiente 2004; **2004**
32. Caserini S., Cernuschi S., Giugliano M., Grosso M., Lonati G., Mattaini P.. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere*. 54, 1279-1287; **2004**
33. Nadal, M., Agramunt, M.C., Schuhmacher, M., Domingo, J.L.. PCDD/PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/PCDF emissions from the facility. *Chemosphere*. 49, 153-159; **2002**
34. Uchimiya M., Arai M., Masunaga S.. Fingerprinting Localized Dioxin Contamination: Ichihara Anchorage Case. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3864-3870; **2007**
35. Colombo A., Benfenati E., Mariani G., Lodi M., Marras R., Rotella G., Senese V., Fattore E., Fanelli R.. PCDD/Fs in ambient air in north-east Italy: The role of a MSWI inside an industrial area. *Chemosphere*. 77, 1224–1229; **2009**
36. Andersson M., Ottesen R.T.. Levels of dioxins and furans in urban surface soil in Trondheim, Norway. *Environmental Pollution*. 152, 553-558; **2008**
37. McKay G.. Dioxin characterisation, formation and minimisation duringmunicipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*. 86, 343–368; **2002**
38. Lavric E. D., Konnov A. A., De Ruyck J.. Dioxin levels in wood combustion- a review. *Biomass and Bioenergy*. 26, 115 – 145; **2004**

39. Eitzer, B.D., Comparison of point and nonpoint sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans to sediments of the Housatonic River. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1632–1637; **1993**
40. Wenning, R.J., Harris, M.A., Unga, M.J., Paustenbach, D.J., Bedbury, H., Chemometric comparisons of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in surficial sediments from Newark Bay, New Jersey and other industrialized waterways. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22, 397–413; **1994**
41. Jones P.D., Newsted J.L., Henningsen G., Slocomb J., Giesy J.P., Distribution of PCDDs and PCDFs in Soils Collected from the Denver Front Range Principal Components Analysis of Diffuse Dioxin Sources. *ESPR – Environ Sci & Pollut Res.* 12 (4), 189 – 198; **2005**
42. Lee W.S., Chang-Chien G.P., Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Wu K.Y., Lin C., Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environmental Science & Technology.* 38, 4937-4944; **2004**
43. E. Fattore , A. Di Guardo, G. Mariani , A. Guzzi , E. Benfenati, R. Fanelli. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in the Air of Seveso, Italy, 26 Years after the Explosion. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1503-1508; **2003**
44. Biancotto R., Vianello L., Zemello C. “Microinquinanti organici in Provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera” 2009 ARPAV
45. Rotatori, A. Sbrilli, M. Bianchini, E. Guerriero, V. Colamonici, P.F. Gigliucci, *Campionamento e distribuzione di Diossine e Furani in emissioni industriali: uso dei profili di emissione per la caratterizzazione delle sorgenti*, CNR – Istituto sull’Inquinamento Atmosferico
46. Atkinson R., Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Sci. Total Environ.* 104, 17–33; **1991**
47. Vives I., Müller A., Umlauf G., Christoph E. H., Mariani G., Skejo H., Cenci R. M., Sena F., Beone G. M., Levels of PCDD/Fs and trace elements in superficial soils of Pavia Province (Italy). *Environment International.* 34, 994–1000; **2008**
48. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Annual Book of ASTM Standards. part. 31. Water, 639: D3534-76T (Philadelphia, PA, ASTM), **1977**
49. UNI EN 1948 :2007 “Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili - Parte 1: Campionamento di PCDD/PCDF, Parte 2: Estrazione e purificazione di PCDD/PCDF, Parte 3: Identificazione e quantificazione di PCDD/PCDF, Parte 4: Campionamento e analisi di PCB diossina simile.