



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Determinazione di POPs provenienti da combustione di scarti di potatura di vigneto in atmosfera controllata

Relatore

Prof. Rossano Piazza

Correlatori

Dott. Stefano Zambon

Prof. Andrea Tapparo

Laureando

Enrico Marchiori

Matricola 823438

Anno Accademico

2012/2013

Indice

Premessa e obiettivi.....	3
1. Introduzione.....	4
1.1. Il progetto PRO.S.E.C.CO.	5
1.2. Sarmenti.....	8
1.3. Cenere volatile (<i>Fly Ash</i>).....	10
1.4. Inquinanti organici persistenti.....	12
1.4.1. Idrocarburi policiclici aromatici.....	14
1.4.2. Policlorobifenili.....	20
1.4.3. Policlorodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani	27
1.5. Stato dell'arte.....	33
1.5.1. Metodica UNI-EN 1948.....	33
1.5.2. Ricerca bibliografica	36
2. Materiali e Metodi.....	38
2.1. Materiali.....	39
2.1.1. Campionatore.....	39
2.1.2. Caldaia.....	41
2.1.3. PLE-ASE	42
2.1.4. Turbovap® II.....	44
2.1.5. PowerPrep™.....	45
2.1.6. Gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa a quadrupolo.....	47
2.1.7. Gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa a doppia focalizzazione.....	49
2.2. Metodi.....	52
2.2.1. Quantificazione.....	52
3. Messa a punto del metodo	55
3.1. Decontaminazione dei materiali.....	56
3.2. Estrazione	57
3.3. Purificazione	61

3.4. Qualità del dato.....	62
3.5. Risultati.....	65
3.6. Struttura finale della metodica.....	71
4. Applicazione della metodica a campioni reali	77
4.1. Risultati e Discussione.....	80
5. Conclusioni.....	86
Allegati.....	90
Allegato 1	91
Allegato 2	96
Allegato 3	99
Allegato 4	101
Allegato 5	104
Allegato 6	105
Glossario e elenco delle abbreviazioni	106
Bibliografia.....	108

Premessa e obiettivi

Negli ultimi anni il crescente interesse per l'utilizzo di biomasse come fonte di energia in stufe e caldaie, ha indotto la comunità scientifica verso lo sviluppo di metodi in grado di valutare se l'utilizzo di tali combustibili potesse arrecare danni all'ambiente e alla salute umana.

Tra i diversi parametri da controllare vi sono le polveri totali sospese, le emissioni di ossidi di zolfo ed azoto, di monossido di carbonio e di inquinanti organici persistenti.

Il presente lavoro di tesi si prefigge di mettere a punto una metodica unificata, atta a determinare le concentrazioni di alcune classi di inquinanti organici persistenti, in fumi derivanti da combustione di biomasse: idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF). Tale metodica verrà utilizzata nell'ambito del progetto PRO.S.E.C.CO. con lo scopo di valutare l'impatto in atmosfera conseguente alla combustione di tralci di potatura di viti (sarmenti).

L'applicazione del metodo analitico così sviluppato su campioni permetterà, infine, di valutarne l'effettiva applicabilità.

Nella parte introduttiva verranno esposte la natura del progetto, le caratteristiche dei sarmenti impiegati e le caratteristiche chimico-fisiche dei composti analizzati.

In seguito sarà presentato il lavoro svolto, evidenziando lo stato dell'arte (punto di partenza di questo studio) le problematiche incontrate e le scelte fatte durante lo sviluppo del metodo.

Nella parte finale, infine, saranno esposti i risultati ottenuti dall'analisi dei campioni ricavati dai test di combustione, discutendone il possibile significato analitico e ambientale.

1. Introduzione

1.1. Il progetto PRO.S.E.C.CO.

Il progetto PRO.S.E.C.CO. (PROduzione Sostenibile di Energia da Combustibile e COmpost), inserito nel contesto della collina del Conegliano Valdobbiadene DOCG, è volto alla creazione di un modello di gestione sostenibile, in relazione all'ambiente ed alle necessità agronomiche, per il riutilizzo di biomasse vegetali, tralci di potatura e vinacce, ricavate dagli effetti delle pratiche agricole in vigneto.

Lo studio, promosso dal Consorzio Tutela del Conegliano Valdobbiadene Prosecco Superiore DOCG e dalla Cantina Produttori di Valdobbiadene Società Cooperativa, è finanziato nell'ambito della misura 124 del Piano di Sviluppo Rurale della Regione del Veneto, e nasce a seguito dell'imposizione di due vincoli normativi:

- D.Lgs 205/10: impone il divieto di abbrucimento diffuso a cielo aperto dei tralci che residuano dalle potature. Indica che i materiali agricoli e forestali non pericolosi possono essere utilizzati in agricoltura o per la produzione di energia.
- DGR n. 2593 del 15 settembre 2009: impone l'utilizzo dei sottoprodotti di prima vinificazione, in particolare le vinacce, come ammendanti a uso agricolo.

Sulla base del primo vincolo normativo, il progetto si propone di:

- analizzare le modificazioni dell'aria dovute alle emissioni dell'abbrucimento dei sarmenti, verificando lo stato *ex ante* ed il carico degli eventuali componenti dei fumi gassosi;
- verificare le possibilità di gestione e valorizzazione energetica attraverso proposte tecniche in grado di rendere sostenibile la raccolta, il primo trattamento ed il conferimento della massa legnosa negli appositi centri di raccolta;

- verificare la logistica per lo stoccaggio e successivo smistamento della risorsa agli utilizzatori finali mediante uno studio a più livelli della gestione della biomassa;
- verificare la possibilità della trinciatura in campo con l'aggiunta di agenti biologici di controllo di patogeni della vite.

Per quanto concerne il secondo vincolo, invece, ci si appresta a:

- verificare l'impatto fitosanitario di questa modalità di utilizzo delle vinacce;
- verificare la possibilità di ottenere un compost agricolo (tralci di potatura-vinacce), caratterizzarne la sostanza organica presente e prevederne l'opportunità di un utilizzo come metallo chelante a livello del suolo;
- individuare ceppi microbici in grado di sanificare il compost e contrastare lo sviluppo di patogeni della vite.

In Figura 1 sono schematizzate le varie vie di smaltimento studiate dal progetto.

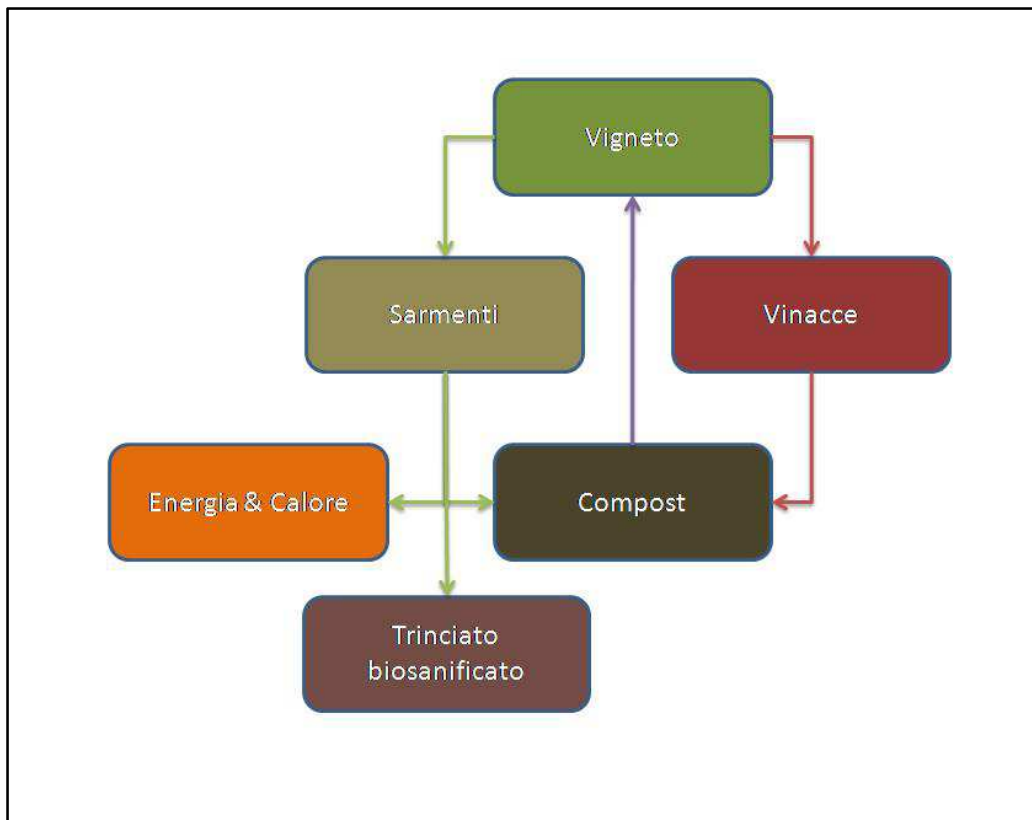


Figura 1: Vie di smaltimento degli scarti di lavorazione della vite studiati nel progetto PRO.S.E.C.CO..

Lo studio qui presentato ha richiesto il coinvolgimento di un gruppo multidisciplinare formato da esperti provenienti dal Dipartimento di Territorio e Sistemi Agro-Forestali (TESAF), dal Dipartimento di Biotecnologie Agrarie e dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in tale contesto multidisciplinare e nasce dalla collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica dell'Università Ca' Foscari Venezia (DAIS) e il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, allo scopo di mettere a punto un protocollo analitico volto alla determinazione di alcune classi di inquinanti organici in campioni di fumi.

Tale metodica verrà impiegata per valutare l'impatto in atmosfera dei microinquinanti oggetto di studio, derivanti dalla combustione dei sarmenti impiegati nel progetto PRO.S.E.C.CO..

1.2. Sarmenti

In Italia la superficie totale dedicata alla coltivazione della vite è di circa 700'000 ettari, di cui 70'000 solo in Veneto (dati Agri ISTAT, 2013).

La gestione degli scarti derivanti dalle pratiche agricole di questo tipo di coltivazioni rappresenta, per il momento, un costo ed un problema per gli agricoltori.

Stimando una produzione media annua di residui di potatura di circa $2,9 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$, si può facilmente comprendere l'importanza di una corretta gestione di questo scarto; solo in Veneto, infatti, vengono prodotte fino a 200'000 t di sarmenti nell'arco di un anno.

Con il termine sarmenti si indicano gli scarti derivanti dalla potatura della vite, più precisamente i rami lunghi e sottili che vengono tagliati per aumentare la produttività della pianta.

Di norma questi scarti sono smaltiti seguendo due soluzioni principali: trinciatura in campo e loro interrimento, o raccoglimento tramite rastrello meccanico e bruciatura ai margini del vigneto.

Come affermato precedentemente, queste pratiche, oltre ad essere vietate, possono comportare dei danni per il vigneto; l'interrimento, ad esempio, può comportare lo sviluppo di organismi patogeni per le piante causando un danno fitosanitario.

Per valutare le possibili soluzioni di gestione è stata svolta dal Dipartimento TESAF dell'Università degli Studi di Padova un'analisi sulla composizione chimica dei sarmenti, i cui risultati sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Elementi chimici principali contenuti nei sarmenti. %ss = percentuale in solido secco.

C	H	N	S	Cl
%ss	%ss	%ss	%ss	%ss
45,57	6,09	0,62	0,03	0,008

I sarmenti utilizzati per le analisi, forniti dall'azienda Altoé sita in S. Giacomo di Veglia (TV), sono stati trasformati in cippato e utilizzati sia per i test di combustione, sia per le prove di compostaggio e biosanificazione.

1.3. Cenere volatile (*Fly Ash*)

Il termine *Fly Ash* (cenere volatile) viene utilizzato per indicare il materiale particolato precipitato dai fumi derivanti da combustioni di materiali solidi. Le caratteristiche e le proprietà di questa matrice dipendono dalla natura del combustibile e dal tipo di combustione. La combustione dipende, a sua volta, dal rapporto combustibile/comburente, dalla temperatura e, nel caso di combustioni in condizioni controllate, dalle dimensioni e dalla potenza della caldaia. La composizione chimica varia in base al combustibile di origine ma, in generale, tale matrice è composta di ossidi di calcio, ferro, magnesio e alluminio, quarzo e residui carboniosi incombusti ¹.

Il processo di formazione richiede la presenza di materiale inorganico esposto ad alte temperature. In Figura 2 è possibile vedere i principali processi che portano alla formazione delle *fly ash*.

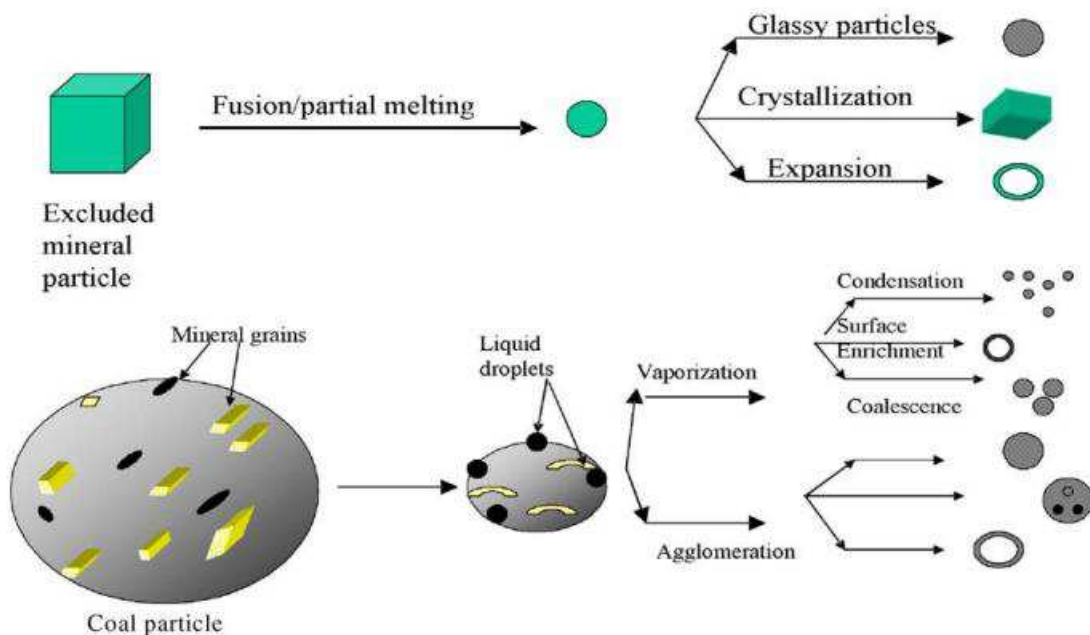


Figura 2: Principali processi di formazione delle ceneri volatili ².

Tra i vari elementi che costituiscono tale matrice, quelli che risultano più interessanti sono le cenosfere: particelle cave con un elevato rapporto superficie-volume (visibili in Figura 3). A causa di tale rapporto e del loro processo di formazione, queste strutture sono in grado di catturare al loro interno e di adsorbire sulla loro superficie, interna ed esterna, molti composti ritenuti inquinanti³.

Da studi eseguiti in laboratorio è risultato che la massima formazione di cenosfere avviene a temperature prossime ai 1250°C⁴; a temperature inferiori la fusione delle ceneri è incompleta e ciò permette ai gas di fuoriuscire. A temperature superiori, invece, la viscosità delle goccioline fuse è inferiore e, di conseguenza, si avranno in un primo momento una più rapida espansione e, in seguito, l'esplosione delle cenosfere².

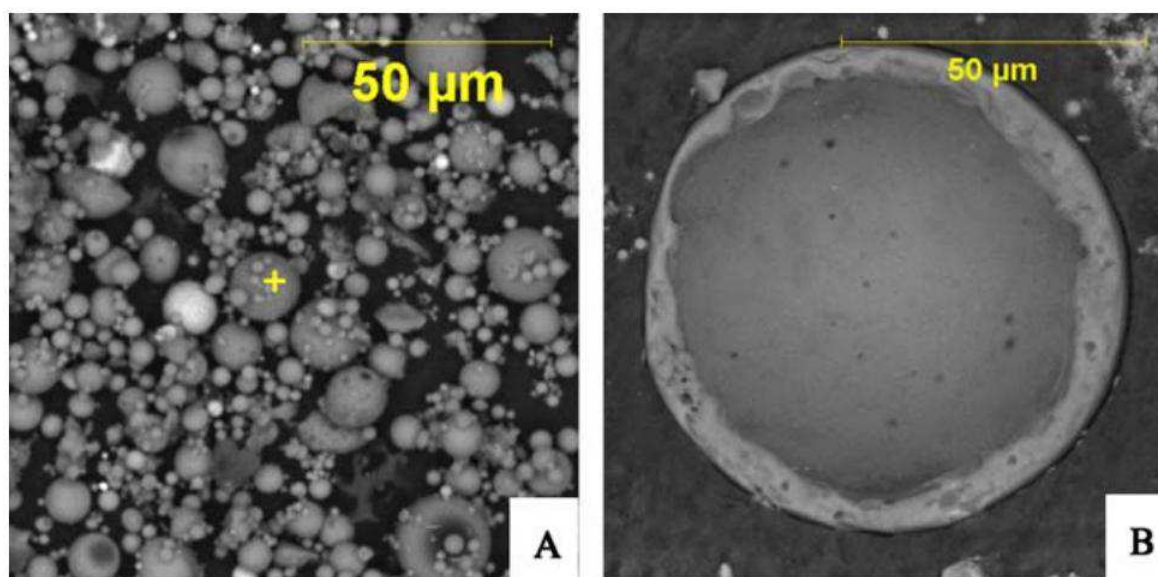


Figura 3: (A) Tipiche particelle sferiche presenti nelle *fly ash*; (B) Cenosfera: micrografie SEM².

1.4. Inquinanti organici persistenti

Sono definiti inquinanti organici persistenti (*Persistent Organic Pollutants*, POPs) alcuni gruppi di composti chimici, di origine principalmente antropica, aventi caratteristiche chimico-fisiche simili: possiedono accertate capacità tossiche, persistono in diversi comparti ambientali, danno bioaccumulo, sono inclini al trasporto atmosferico a lungo raggio e possono provocare effetti negativi sulla salute umana e sull'ambiente sia in luoghi vicini, sia lontani dalle loro fonti di emissione^{5,6,7}.

L'attenzione da parte della comunità scientifica riguardo ai POPs si è sviluppata a partire dagli Anni '70, come dimostrato dalla Convenzione di Ginevra del 1979 sull'inquinamento transfrontaliero a lunga distanza (*Convention on Long Range Transport of Air Pollution*, CLRTAP)^{8,9}. La Convenzione di Ginevra è entrata in vigore nel 1983 e, in seguito, è stata ampliata con altri otto protocolli, tra cui quello riguardante i POPs adottato il 24 giugno 1998 nella città di Aarhus, Danimarca.

Il protocollo di Aarhus identifica una serie di 11 sostanze e 4 classi di composti: Aldrin, Clordano, Clordecone, Dieldrin, Endrin, esabromobifenile, Mirex, Toxafene, DDT, Eptacloro, esaclorobenzene (HCB), policlorobifenili (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF), come inquinanti organici persistenti.

Un altro importante trattato riguardante i POPs è rappresentato dalla Convenzione di Stoccolma (22 - 23 maggio 2001); il documento originario è stato implementato nel 2009 aggiungendo 9 nuovi composti ai 12 già presenti nel documento del 2001. La Convenzione, ad oggi, è firmata da 151 paesi¹⁰.

La lista dei composti citati nel documento può essere suddivisa in tre categorie: pesticidi, prodotti chimici industriali e prodotti secondari (Tabella 2). Gli obiettivi fissati dalla Convenzione sono l'eliminazione di quei composti prodotti volontariamente dall'uomo per scopi commerciali e la riduzione delle produzioni non intenzionali¹⁰.

Tabella 2: Composti definiti POPs dalla Convenzione di Stoccolma ^{10,11}.

Pesticidi	Prodotti chimici industriali	Prodotti secondari
Aldrin	Esaclorobenzene (HCB)	Esaclorobenzene (HCB)
Clordano	Policlorobifenili (PCB)	Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD)
DDT	Esabromobifenile	Policlorodibenzofurani (PCDF)
Dieldrin	Esabromo difeniletere	α -esaclorocicloesano
Endrin	Pentaclorobenzene	β -esaclorocicloesano
Eptacloro	Acido perfluorooctansulfonico	
Esaclorobenzene	Tetrabromo difeniletere	
Mirex	Pentabromo difeniletere	
Toxafene		
Clorodecone		
α -esaclorocicloesano		
β -esaclorocicloesano		
Lindano		
Pentaclorobenzene		

In questo lavoro di tesi verranno indagati tre gruppi di POPs: policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF); queste ultimi due saranno trattati insieme, in quanto aventi caratteristiche e proprietà chimico-fisiche estremamente simili.

Oggetto di questo studio saranno anche gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in quanto da sempre considerati di interesse prioritario in tutti i processi di combustione.

1.4.1. Idrocarburi policiclici aromatici

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono una classe di composti formati da due o più anelli aromatici condensati. Esistono oltre 100 congeneri differenti di IPA ma, tra tutti quelli disponibili, solo i 17 visibili in Figura 4 (eccetto il naftalene) sono stati definiti inquinanti prioritari ^{12,13}.




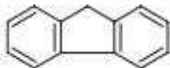

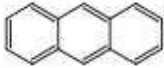
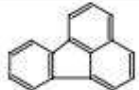


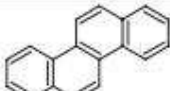
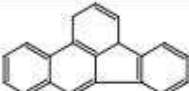
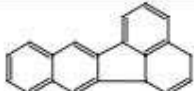
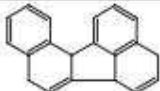


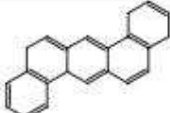

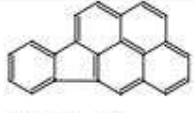
 <i>naphthalene*</i> $C_{10}H_8$	 <i>acenaphthylene (D)</i> $C_{12}H_8$	 <i>acenaphthene</i> $C_{12}H_{10}$
 <i>fluorene (D)</i> $C_{13}H_{10}$	 <i>phenanthrene (D)</i> $C_{14}H_{10}$	 <i>anthracene (D)</i> $C_{14}H_{10}$
 <i>fluoranthene (D)</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>pyrene (D)</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>benzo[a]anthracene (B2)</i> $C_{18}H_{12}$
 <i>chrysene (B2)</i> $C_{18}H_{12}$	 <i>benzo[b]fluoranthene (B2)</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[k]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$
 <i>benzo[j]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[a]pyrene (B2)</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[e]pyrene</i> $C_{20}H_{12}$
 <i>dibenz[a,h]anthracene (B2)</i> $C_{22}H_{14}$	 <i>benzo[g,h,i]perylene (D)</i> $C_{22}H_{12}$	 <i>indeno[1,2,3-c,d]pyrene (B2)</i> $C_{22}H_{12}$

Figura 4: Lista dei 17 IPA prioritari più il naftalene ¹³.

Tale scelta è stata operata dalla *United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (US-ATSDR) sulla base di quattro parametri: (1) maggiori informazioni reperibili sul composto; (2) sono sospettati di essere i più nocivi e hanno effetti dannosi che sono rappresentativi della tossicità degli IPA in generale; (3) vi è una maggiore possibilità di esposizione a tali composti; (4) mostrano una concentrazione maggiore rispetto a tutti gli altri IPA presi in analisi ¹³.

La formazione di questi composti avviene tramite due meccanismi principali: pirolisi e pirosintesi.

Gli idrocarburi a catena corta possono portare alla formazione di IPA per pirosintesi, processo che porta inizialmente alla formazione di radicali liberi derivanti dalla rottura, ad alta temperatura (oltre i 500°C), dei legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno. I radicali liberi sono in grado di ricombinarsi e di condensare portando alla formazione di composti aromatici (il processo è visibile in Figura 5).

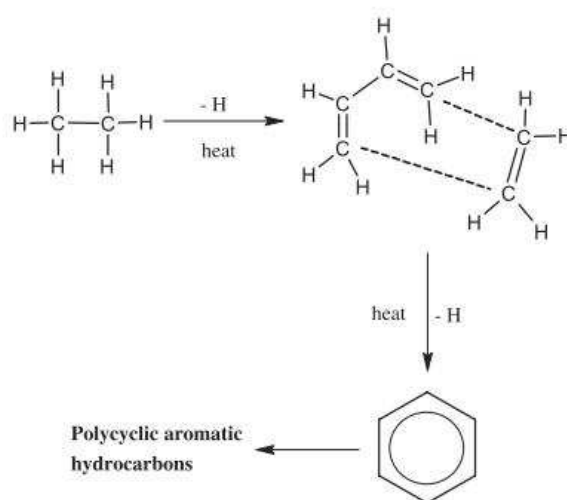


Figura 5: Formazione degli IPA per pirosintesi ¹³.

Gli idrocarburi ad alto peso molecolare, invece, portano alla formazione di IPA per pirolisi: il processo più comune prevede il *cracking* termico degli alcani contenuti nei combustibili e nel materiale vegetale.

In generale si possono distinguere tre fonti principali di IPA: (1) Petrogenica: IPA derivati dal petrolio, solitamente da sversamenti ^{14,15}; (2) Diagenica: IPA derivati da processi di formazione del sedimento ¹⁶; (3) Pirogenica: IPA formati da processi di combustione di vari materiali quali petrolio, legno e carbone ¹⁷.

Le caratteristiche chimico-fisiche di questi composti sono visibili in Tabella 3 e variano in base al numero di anelli aromatici presenti nella molecola; tendenzialmente i composti costituiti da cinque o più anelli hanno temperature di condensazione piuttosto alte, mentre quelli a più basso peso molecolare tendono ad evaporare a temperature relativamente basse.

Tabella 3: Proprietà chimico-fisiche degli IPA.

IPA	Peso molecolare	Tensione di vapore (Pa)	Solubilità in	
			acqua (mg·L ⁻¹)	Log K _{ow}
Naftalene	128,12	-	-	-
Acenaftilene	152,20	3,87	3,93	4,07
Acenaftene	154,21	5,96·10 ⁻¹	1,93	3,98
Fluorene	166,20	4,27·10 ⁻²	1,68 - 1,98	4,18
Fenantrene	178,20	9,07·10 ⁻²	1,20	4,45
Antracene	178,20	2,27·10 ⁻³	0,076	4,45
Fluorantene	202,26	6,67·10 ⁻⁴	0,20 - 0,26	4,90
Pirene	202,30	3,33·10 ⁻⁴	0,077	4,88
Benzo[a]antracene	228,29	2,93·10 ⁻⁶	0,01	5,61
Crisene	228,30	8,40·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻³	5,16
Benzo[k]fluorantene	252,30	8,79·10 ⁻⁹	7,6·10 ⁻⁴	6,06
Benzo[b]fluorantene	252,30	6,67·10 ⁻⁵	0,0012	6,04
Benzo[a]pirene	252,30	7,47·10 ⁻⁷	2,3·10 ⁻³	6,06
Dibenzo[a,h]antracene	278,35	1,33·10 ⁻⁸	5,0·10 ⁻⁴	6,84
Indeno[1,2,3-c,d]pirene	276,30	1,33·10 ⁻⁹ - 1,33·10 ⁻⁴	0,062	6,58
Benzo[g,h,i]perilene	276,34	1,37·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁴	6,50

Essendo costituita da un insieme di anelli benzenici condensati, la struttura degli IPA è planare e può essere lineare o ramificata; è proprio questa ramificazione che porta alla formazione di una *sella* chiamata regione recesso detta *bay region* (visibile in Figura 6), che conferisce a questi idrocarburi un alto grado di reattività biochimica. Le molecole degli IPA, infatti, non sono di per sé agenti cancerogeni, ma devono andare incontro a diverse reazioni metaboliche (tra cui la formazione di anelli epossido) prima che si producano molecole con potere mutageno e tumorale.

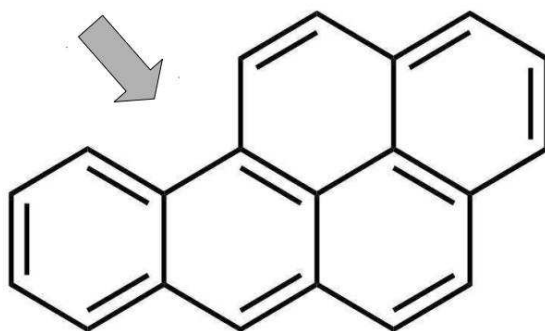


Figura 6: Regione recesso in una molecola di benzo[a]pirene.

L'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) ha definito come probabili cancerogeni il benzo[a]antracene e il benzo[a]pirene, mentre sono elencati tra i possibili cancerogeni il benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, indeno[1,2,3-c,d]pirene. Il grado di cancerogenicità per i congeneri prioritari è espresso in Tabella 4.

Essendo questi composti ubiquitari, le vie di esposizione sono molte: per i fumatori la fonte primaria sono le sigarette, mentre per i non fumatori l'esposizione deriva principalmente dal traffico veicolare e dal consumo di cibi affumicati o cotti alla griglia. Fonti alternative di esposizione a questi inquinanti sono da considerarsi i

vegetali a foglia larga (per via dei fenomeni di deposizione atmosferica) e i cereali consumati allo stato grezzo ¹⁸.

Ad esclusione del processo metabolico, il principale processo di degrado degli idrocarburi policiclici aromatici, è costituito dalla reazione di ossidazione fotochimica.

Tabella 4: Grado di cancerogenicità per i principali IPA.

(I: evidenza inadeguata; L: evidenza limitata; S: evidenza sufficiente; 2A: probabile cancerogeno per l'uomo; 2B: possibile cancerogeno per l'uomo; 3: non classificabile come cancerogeno per l'uomo).

Composto IPA	Numero di anelli aromatici	Grado di cancerogenicità IARC	
		Animali	Uomo
Antracene	3	I	3
Fenantrene	3	I	3
Crisene	4	L	3
Benzo[a]antracene	4	S	2A
Pirene	4	I	3
Benzo[b]fluorantene	5	S	2B
Benzo[j]fluorantene	5	S	2B
Benzo[k]fluorantene	5	S	2B
Benzo[a]pirene	5	S	2A
Dibenzo[a,h]antracene	5	S	2A
Perilene	5	I	3
Antantrene	6	L	3
Benzo[g,h,i]perilene	6	I	3
Indeno[1,2,3-c,d]pirene	6	S	2B

Nella Comunità Europea gli IPA sono stati indicati come inquinanti prioritari e pericolosi dalla decisione n. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo.

In Italia la legislazione in ambito ambientale è raccolta nel D.Lgs n. 152/2006 ¹⁹, che indica i limiti di emissione per molti inquinanti prioritari, tra cui gli IPA. Tali valori di soglia sono riportati in Tabella 5.

In questo lavoro si è scelto di valutare anche se le emissioni ottenute nei test di combustione siano inferiori anche alle norme, più restrittive, imposte per gli

inceneritori. Per questi impianti i limiti sono indicati nel D.Lgs n. 133/2005 che indica per gli IPA un valore di soglia di $10 \mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ come somma di dieci congeneri²⁰.

Tabella 5: Valori limite di emissione indicati nel D.Lgs 152/06 per gli IPA ¹⁹.

Congeneri	Valori di emissione ($\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
Benzo[a]pirene	0,1
Dibenzo[a,h]antracene	0,1
Benzo[b]fluorantene	0,1
Benzo[j]fluorantene	0,1
Benzo[k]fluorantene	0,1
Dibenzo[a,e]pirene	0,1
Dibenzo[a,l]pirene	0,1
Dibenzo[a,i]pirene	0,1
Dibenzo[a,h]pirene	0,1
Indeno[1,2,3 - c,d]pirene	0,1
Naftalene	150

1.4.2. Policlorobifenili

I policlorobifenili (PCB) sono composti chimici di sintesi di origine antropica. La loro struttura di base è caratterizzata da un bifenile i cui atomi d'idrogeno sono sostituiti da atomi di cloro. Considerando la struttura di questi composti sono quindi possibili 209 congeneri suddividibili in 10 classi di omologhi in base al loro grado di clorurazione ²¹.

La struttura generale dei policlorobifenili è visibile in Figura 7.

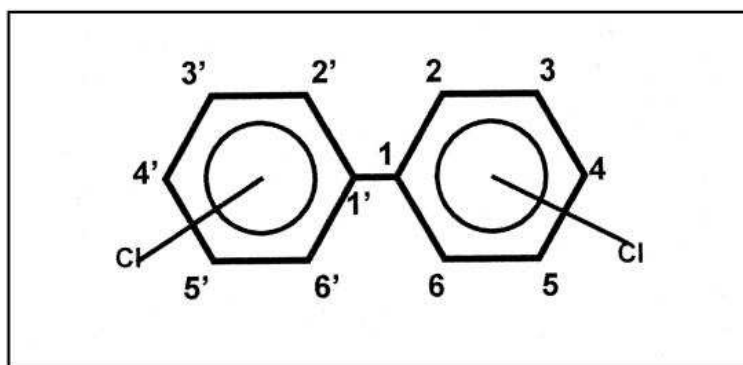


Figura 7: Struttura generale dei PCB

La nomenclatura di questi composti è basata su uno schema di numerazione che assegna al carbonio legato all'altro anello il numero 1 e, in sequenza, gli altri atomi di carbonio, fino ad arrivare a 6; lo stesso principio viene applicato per il secondo anello, aggiungendo un segno di distinzione ¹⁸.

Nel 1980 è stata proposta una nomenclatura alternativa secondo la quale ad ogni congenero viene assegnato un numero da 1 a 209. Tale metodo è stato poi accettato dalla *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

Come già accennato i PCB sono composti di sintesi, scoperti per la prima volta nel 1881 dai due chimici Schmidt e Schultz, prodotti a livello industriale solo a partire

dal 1930. La produzione complessiva di PCB si attesta, al giorno d'oggi, ad oltre un milione di tonnellate (Tabella 6), di cui circa la metà è prodotta negli Stati Uniti d'America per opera della *Monsanto Industrial Chemicals Company*, con il nome commerciale di Aroclor®. Importanti ditte produttrici di miscele di PCB si trovano in Francia (Prodelec, Fenclor®), Giappone (Kanegafuchi, Kanechlor®), Germania ovest (Bayer, Clophen®) e nell'ex blocco sovietico. Commercialmente i PCB sono stati utilizzati per svariati impieghi, tra cui: fluidi refrigeranti nei trasformatori e nei condensatori, liquidi in scambiatori di calore, additivi in carta, plastica, vernici, pesticidi e per moltissimi altri usi.

Tabella 6: Quantità totale di PCB prodotti dal 1930 al 1993 ²².

Produttore	Paese	Inizio produzione	Termine produzione	Quantità (t)	%
Monsanto	USA	1930	1977	641'246	48,4
Bayer AG	Germania Est	1930	1983	159'062	12,0
Orgsteklo	Ex U.R.S.S.	1939	1990	141'800	10,7
Prodelec	Francia	1930	1984	134'654	10,2
Monsanto	Regno Unito	1954	1977	66'542	5,0
Kanegafuchi	Giappone	1954	1972	56'326	4,2
Orgsintez	Ex U.R.S.S.	1972	1993	32'000	2,4
Caffaro	Italia	1958	1983	31'092	2,3
S.A. Cros	Spagna	1955	1984	29'012	2,2
Chemko	Cecoslovacchia	1959	1984	21'482	1,6
Xi'an	Cina	1960	1979	8'000	0,6
Mitsubishi	Giappone	1969	1972	2'461	0,2
Totale	Mondiale	1930	1993	1'325'810	100

La produzione di questi composti avviene per reazione diretta del cloro con la molecola del bifenile, in presenza di cloruro ferrico come catalizzatore. Tanto più alta è la percentuale di cloro a inizio reazione, tanto maggiore sarà il grado di clorurazione della molecola finale.

In generale, le miscele commerciali si trovano sotto forma di una soluzione oleosa con un contenuto medio in cloro che varia tra il 21% e il 68% ¹⁸. Le principali miscele commerciali con il relativo contenuto medio in cloro sono visibili in Tabella 7.

Tabella 7: Principali miscele commerciali di PCB e relativo contenuto di cloro ²¹.

Nome commerciale						n. medio Cl	% Cl in peso
Aroclor®	Clophen®	Phenoclor®	Pyralene®	Kanechlor®	Fenclor®		
1221						1,15	21
1232			2,000	200		2	32 - 33
			1,500			2,5	38
1242, 1016	A30	DP3	3,000	300	42	3	40 - 42
1248	A40	DP4		400		4	48
1260	A60	DP6		600	64	6 - 6,3	60
1262						6,8	62
					70	7,7	65
1268						8,7	68
1270						9,5	70
					DK	10	71

Le caratteristiche chimico-fisiche dei PCB variano all'aumentare del numero di atomi di cloro ma possono essere sintetizzate nei seguenti punti:

- Elevata stabilità termica.

Per degradarli sono necessarie temperature superiori ai 1'000°C e solamente sopra i 1'100°C vengono totalmente distrutti.

- Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow}) elevato.
Tale coefficiente tende ad aumentare con il grado di clorurazione. Questa caratteristica fa sì che tali composti tendano a bioaccumulare nei tessuti adiposi e a biomagnificare lungo le reti trofiche.
- Costanti di Henry comprese tra 10^{-3} e 10^{-6} $\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{moli}^{-1}$.
Essi sono più facilmente portati a passare dalla fase liquida a quella gassosa, tendenza che è inversamente proporzionale al peso molecolare.
- Inerzia chimica.
Tali composti resistono a molti ossidanti chimici ²¹.

Tabella 8: Proprietà chimico-fisiche dei PCB espresse per ogni classe di omologhi ²³.

PCB	Punto di fusione (°C)	Punto di Ebollizione (°C)	Pressione di Vapore (Pa) a 25°C	Solubilità in Acqua a 25°C	Log K_{ow}
Bifenile	71	256	4,9	9,3	4,3
Mono-CB	25 - 77,9	285	1,1	4,0	4,7
Di-CB	24,4 - 149	312	0,24	1,6	5,1
Tri-CB	28,87	337	0,054	0,65	5,5
Tetra-CB	47 - 180	360	0,012	0,26	5,9
Penta-CB	76,5 - 124	381	$2,6\cdot 10^{-3}$	0,099	6,3
Hexa-CB	77 - 150	400	$5,8\cdot 10^{-4}$	0,038	6,7
Hepta-CB	122,4 - 149	417	$1,3\cdot 10^{-4}$	0,014	7,1
Octa-CB	159 - 162	432	$2,8\cdot 10^{-5}$	$5,5\cdot 10^{-3}$	7,5
Nona-CB	182,8 - 206	445	$6,3\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-3}$	7,9
Deca-CB	305,9	456	$1,4\cdot 10^{-6}$	$7,6\cdot 10^{-3}$	8,3

La contaminazione da PCB è ubiquitaria e colpisce l'uomo in maniera sia diretta sia indiretta. L'esposizione acuta a questi inquinanti può portare, tra le altre cose, a fenomeni di eruzioni cutanee (Cloracne), perdita di peso, problemi visivi e cognitivi, malattie gastrointestinali, danni epatici, disfunzioni endocrine e carcinogenesi. Per esempio, nel caso della contaminazione di Yusho (Giappone) del 1968, i bambini

nati da madri esposte a PCB presentarono problemi di sviluppo neurologico, psicologico e cognitivo ²⁴.

L'effetto tossico dei PCB varia da congenere a congenere in maniera non correlata al numero di clori, bensì in base alla posizione di questi rispetto alla molecola di bifenile ²⁵. Sono state riscontrate una maggiore tossicità e una maggiore lipofilità per quei congeneri che presentano una struttura coplanare, simile a quella delle PCDD. Tale conformazione dipende dalla sostituzione del cloro in posizione *-orto*. La presenza di atomi di cloro in tale posizione, infatti, fa sì che, a causa dell'ingombro sterico, la molecola di bifenile non possa assumere una conformazione planare. Risulta quindi che i congeneri caratterizzati da una maggiore tossicità sono i *non-orto* (senza atomi di cloro in posizione *-orto*) e i *mono-orto* (un solo atomo di cloro in posizione *-orto*) sostituiti. La struttura di questi congeneri è visibile in Figura 8. Inoltre, per quei congeneri coplanari che presentano atomi di cloro in entrambe le posizioni *-para* e in due o più *-meta*, è stato coniato il nome di PCB diossina simili (*dioxin like*); la loro struttura è, infatti, simile a quella della 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-para-diossina (TCDD) ^{21,25}.

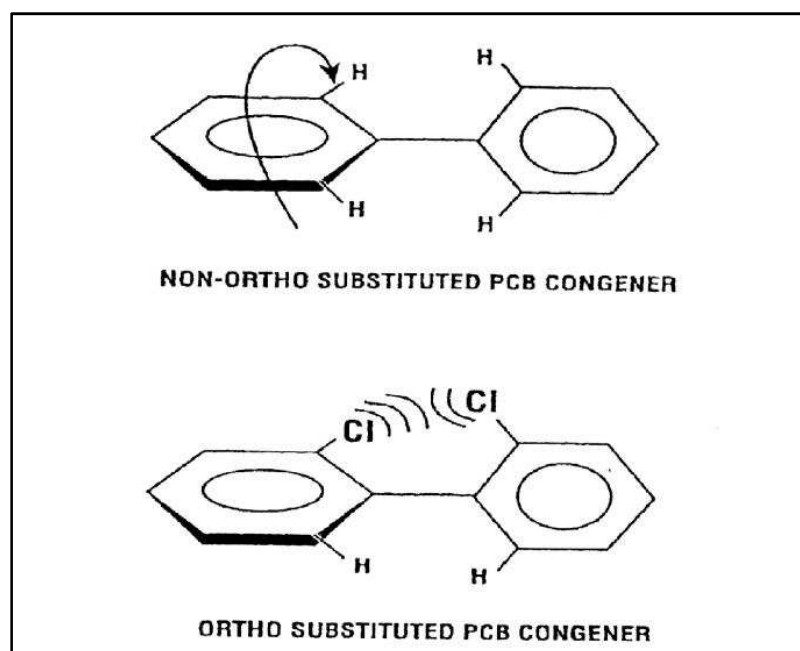


Figura 8: Struttura dei PCB *non-orto* e *-orto*. Viene evidenziato come l'ingombro sterico dell'atomo di cloro in posizione *-orto* sfavorisca la conformazione planare della molecola.

Tra tutti e 209 i congeneri, solo 12 PCB (PCB-77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 e 189) prendono vengono classificati come PCB *dioxin like*. Questi 12 composti, così come le PCDD, sono in grado di legarsi al recettore AhR (recettore degli idrocarburi aromatici), che stimola l'induzione di ossidasi a funzione mista (MFO) dipendenti dai citocromi P-448 e P-450. Tale processo normalmente rende i composti più solubili e facilmente eliminabili, ma in questo caso i metaboliti possono essere anche più tossici dei PCB stessi^{25,26}.

Sia l'EPA (*Environmental Protection Agency*) sia l'*International Agency for Research on Cancer* hanno stabilito che i PCB sono possibili carcinogeni per l'uomo²¹.

Per quanto detto sopra, l'Organizzazione Mondiale per la Sanità, Programma Internazionale per la Sicurezza Chimica, (*World Health Organization, International Programme for Chemical Security WHO-IPCS*) ha stabilito per i 12 PCB *dioxin like* un fattore di tossicità equivalente (TEF); il significato di tale parametro, aggiornato l'ultima volta nel 2005, verrà approfondito nel paragrafo relativo a PCDD/F, a pagina 29. I valori di TEF stabiliti dalla WHO-IPCS sono visibili in Tabella 9.

Tabella 9: Valori del fattore di tossicità equivalente per i 12 PCB *dioxin like*^{27,26}.

Congenero (<i>non-orto</i>)	WHO TEF	Congenero (<i>mono-orto</i>)	WHO TEF
2,3,7,8-TCDD	1	PCB-105	0,00003
PCB-77	0,0001	PCB-114	0,00003
PCB-81	0,0003	PCB-118	0,00003
PCB-126	0,1	PCB-123	0,00003
PCB-169	0,03	PCB-156	0,00003
		PCB-157	0,00003
		PCB-167	0,00003
		PCB-189	0,00003

Negli USA i PCB sono stati messi ufficialmente al bando nel 1976 dal *Toxic Substances Control Act* (TSCA), documento che incarica l'EPA di regolare e gestire lo smaltimento dei rifiuti contenenti PCB.

La Comunità Europea in questo ambito è intervenuta con la direttiva 76/769/CEE e le successive modifiche della stessa.

In Italia i PCB sono regolamentati dal Testo Unico Ambientale (D.Lgs n. 152/06) che riporta i valori limite di emissione e gli standard di qualità nelle varie matrici ambientali. Tali valori limite di emissione sono visibili in Tabella 10.

Tabella 10: Valori limite di emissione e standard di qualità per i PCB riportati nel D.Lgs 152/06¹⁹.

Standard di qualità nei sedimenti (valore medio annuo in $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	$2\cdot 10^{-3}$	
Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e sottosuolo (in $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	Aree ad uso pubblico e residenziale	Aree ad uso commerciale e industriale
	0,06	5
Concentrazione soglia di contaminazione nelle acque sotterranee (in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,01	
Valori limite di emissione in atmosfera	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa in $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	Valore di emissione (espresso come concentrazione in $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
	0,5	0,5

1.4.3. Policlorodibenzo-*p*-diossine e policlorodibenzofurani

Le policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) sono due classi di composti organici derivanti dall'attività antropica che non sono mai stati prodotti in processi volontari. In passato la principale fonte di questi composti era da imputarsi alla produzione di sostanze organiche clorate quali PCB, alcuni insetticidi clorurati come il DDT, o miscele di Agente Orange (defoliante utilizzato durante la guerra del Vietnam)²⁸.

Oggi, invece, derivano per la maggior parte da incendi e combustioni in presenza di cloro: ad esempio nei casi d'incendio di edifici o d'incenerimento di rifiuti^{29,30}. La formazione di tali composti avviene quando la temperatura dei fumi si abbassa raggiungendo i 250 - 450°C³⁰.

Inoltre, questi composti si possono formare come prodotti secondari di alcuni processi industriali, quali lo sbiancamento della polpa del legno e la produzione della carta³¹.

La struttura di questi composti è costituita da due anelli aromatici connessi, nel caso delle diossine, da due atomi di ossigeno, mentre per i furani da un legame carbonio-carbonio e da un atomo di ossigeno, sostituiti da 1 a 8 atomi di cloro. La struttura generale di PCDD e PCDF è visibile in Figura 9.

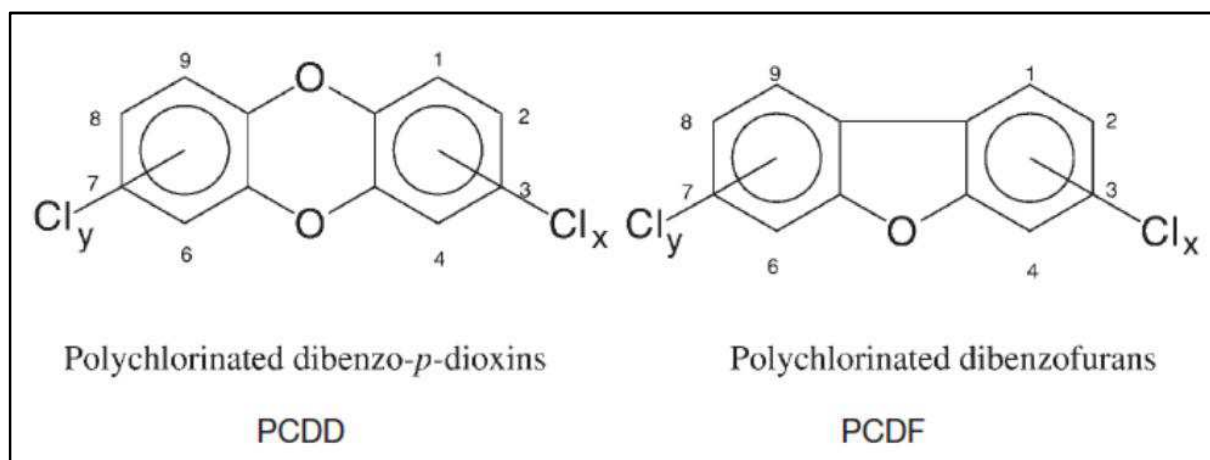


Figura 9: Formula di struttura dei PCDD e PCDF³².

La struttura così formata è planare e presenta una varietà di 210 congeneri di cui 75 diossine e 135 furani. La differenza tra il numero di congeneri dipende dalla presenza, nel caso dei furani, di un piano di simmetria in meno rispetto alle diossine.

Tutti i PCDD/F sono solidi organici con un punto di fusione elevato, una bassa tensione di vapore e una solubilità in acqua molto bassa. Le caratteristiche chimico-fisiche variano al variare del loro grado di sostituzione ³². Le suddette caratteristiche sono visibili in Tabella 11.

Tabella 11: Proprietà chimico-fisiche per classi di omologhi di PCDD e PCDF ^{32,33}.

Congenero	Tensione di vapore (mmHg a 25°C)	Log Kow	Solubilità (mg·L ⁻¹ a 25°C)	Costante di Henry
TCDD	8,1·10 ⁻⁷	6,4	3,5·10 ⁻⁴	1,35·10 ⁻³
PeCDD	7,3·10 ⁻¹⁰	6,6	1,2·10 ⁻⁴	1,07·10 ⁻⁴
HxCDD	5,9·10 ⁻¹¹	7,3	4,4·10 ⁻⁶	1,83·10 ⁻³
HpCDD	3,2·10 ⁻¹¹	8,0	2,4·10 ⁻⁶	5,14·10 ⁻⁴
OCDD	8,3·10 ⁻¹³	8,2	7,4·10 ⁻⁸	2,76·10 ⁻⁴
TCDF	2,5·10 ⁻⁸	6,2	4,2·10 ⁻⁴	6,06·10 ⁻⁴
PeCDF	2,7·10 ⁻⁹	6,4	2,4·10 ⁻⁴	2,04·10 ⁻⁴
HxCDF	2,8·10 ⁻¹⁰	7,0	1,3·10 ⁻⁵	5,87·10 ⁻⁴
HpCDF	9,9·10 ⁻¹¹	7,9	1,4·10 ⁻⁶	5,76·10 ⁻⁴
OCDF	3,8·10 ⁻¹²	8,8	1,4·10 ⁻⁶	4,04·10 ⁻⁵

Oltre agli aspetti fin qui descritti, ciò che rende questi composti tra i più noti e temuti è la loro elevata tossicità.

La caratteristica tossica di questi composti dipende dal grado e dalla posizione in cui gli atomi di cloro sostituiscono la molecola. I congeneri maggiormente tossici

sono sostituiti con 4 atomi di cloro in posizione β ; la sostituzione in posizione α , invece, tende a far diminuire la loro tossicità (visibili in Figura 10) ¹⁸. Inoltre, tale conformazione conferisce a questi composti un'elevata stabilità in ambiente e un elevato potenziale di bioaccumulo.

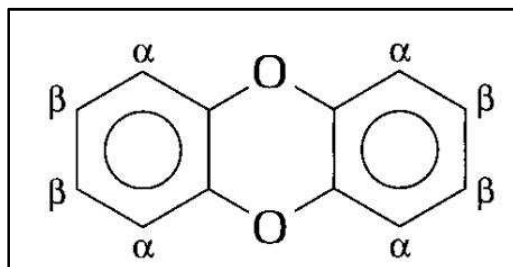


Figura 10: Posizioni alfa e beta in una diossina ¹⁸.

Da quanto detto, risulta evidente come la 2,3,7,8 TCDD (Figura 11) sia il congenere più tossico, e come tra tutti i 210 congeneri, solo 17 siano considerati prioritari.

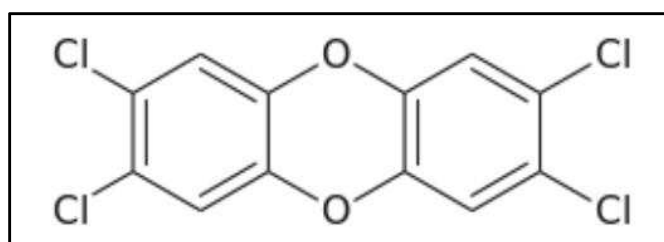


Figura 11: Formula di struttura della 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-diossina.

Sulla base della tossicità di questo congenere è stato definito il fattore di tossicità equivalente (*Toxic Equivalency Factor*, TEF), che pone il valore del fattore di tossicità della 2,3,7,8-TCDD uguale a 1 e il valore degli altri composti in relazione a

questo. La determinazione di tale valore è stata effettuata utilizzando test *in vitro* e *in vivo*.

Tabella 12: Valori del fattore di tossicità equivalente per i 17 congeneri di PCDD/F più tossici²⁷.

WHO-TEF	
PCDD	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
PCDF	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

Il concetto di fattore di tossicità è stato introdotto a partire dagli Anni '80 dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, con lo scopo di sviluppare un metro comune per stimare l'effetto tossico di alcune sostanze (PCDD, PCDF e PCB *dioxin like*) sugli esseri umani e sulla fauna.

Infine, conoscendo il valore di TEF, e moltiplicandolo per la concentrazione presente nella matrice, si ottiene il quoziente di tossicità equivalente (*Toxic Equivalency Quotient*, TEQ), cioè il valore di concentrazione normalizzato alla tossicità della 2,3,7,8-TCDD.

L'effetto tossico dimostrato da questi composti dipende dalla loro capacità di legarsi al recettore degli idrocarburi aromatici (AhR), il quale a sua volta si lega a due geni, CYP1A1 e CYP1A2, inducendo l'espressione del citocromo P450 1A1; vengono inoltre sintetizzati mRNA a risposta pleiotropica tardiva, responsabili di risposte biochimiche tossiche ²⁷.

Le conseguenze derivanti dall'esposizione a questi composti variano da un aumento dell'incidenza di diabete e di malattie cardiache, a immunodeficienza, cloracne, epatotossicità, teratogenicità e problemi alla riproduzione.

Sono state riscontrate, inoltre, modificazioni dei livelli di ormoni e delle caratteristiche dello sperma, aumenti di aborti spontanei e danni nello sviluppo del sistema immunitario e nervoso dei feti ²⁶.

La legislazione concernente PCDD/F era inizialmente suddivisa per le diverse matrici ambientali, ma dal 3 aprile 2006 le concentrazioni soglia e gli standard di qualità sono regolamentati dal D.Lgs n. 152/06 ¹⁹. I valori soglia e gli standard sono riportati in Tabella 13.

Come per gli IPA, anche per PCDD/F si è scelto di valutare se le emissioni da combustione sono inferiori ai limiti indicati nel D.Lgs 133/05 che norma le emissioni degli inceneritori. Tale decreto pone come limite per le PCDD/F $0,1 \text{ ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$ I-TEQ

²⁰.

Tabella 13: Valori limite di emissione e standard di qualità per PCDD e PCDF riportati nel D.Lgs 152/06 ¹⁹.

Standard di qualità nei sedimenti (valore medio annuo espresso come $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	$2\cdot 10^{-3}$	
Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e sottosuolo (espressa come TEQ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Aree ad uso pubblico e residenziale	Aree ad uso commerciale e industriale
	$1\cdot 10^{-5}$	$1\cdot 10^{-4}$
Concentrazione soglia di contaminazione nelle acque sotterranee (espressa come TEQ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$4\cdot 10^{-6}$	
Valori limite di emissione in atmosfera	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa in $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	Valore di emissione (espresso come concentrazione in $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$)
	0,02	0,01

1.5. Stato dell'arte

Solitamente, nello sviluppare una metodica analitica, si fa riferimento a metodi standard quali quelli indicati dall'EPA o UNI-EN.

In questo paragrafo verranno approfondite le metodiche di riferimento e quelle presenti in bibliografia, con lo scopo di utilizzarle come punto di partenza per la messa a punto della metodica in esame.

1.5.1. Metodica UNI-EN 1948

La norma UNI-EN 1948 è il recepimento della norma europea EN 1948-1 (edizione marzo 2006), avente lo status di norma nazionale italiana. Tale metodica è stata elaborata dalla commissione tecnica dell'UNI (ente Nazionale Italiano di Unificazione), reparto Ambiente, per la determinazione di PCDD/F e PCB *dioxin like*. Essa è suddivisa in tre parti: UNI-EN 1948-1:2006, UNI-EN 1948-2:2006, UNI-EN 1948-3:2006. Nella prima parte è spiegata la procedura di campionamento; nella seconda sono illustrate le metodiche di estrazione e purificazione e, nella terza, l'identificazione e la quantificazione degli analiti di interesse. La procedura generale è riassunta in Figura 12.

Parte prima: Campionamento

Il metodo prevede la possibilità di scegliere tra tre differenti metodi di campionamento:

1. Metodo con filtro/condensatore: il fumo viene campionato attraverso una sonda riscaldata. Un filtro, posto dopo la sonda, è mantenuto a 125°C. A valle del filtro è posizionato un condensatore; in questa fase la temperatura

del fumo scende a meno di 20°C. Infine, dopo il condensatore, è posto un adsorbente per la frazione gassosa.

2. Metodo a diluizione: il fumo viene campionato tramite una sonda riscaldata e viene poi raffreddato molto rapidamente, fino a 40°C, tramite mescolamento con aria secca filtrata, per poi essere campionato via filtrazione e adsorbimento su cartucce di materiale adsorbente. Il mescolamento con l'aria ha lo scopo di evitare il raggiungimento di un'umidità relativa del 100%.
3. Metodo con sonda refrigerata: il fumo viene campionato tramite una sonda refrigerata a 20°C. Il condensato viene raccolto in una bottiglia. A valle, il gas passa attraverso un materiale adsorbente per raccogliere la frazione gassosa.

Questi processi portano alla raccolta di diverse matrici tra cui particolato sui filtri, condensato e, infine, gli incondensabili adsorbiti ai materiali adsorbenti.

Parte seconda: Estrazione e Purificazione

La metodica indica per ognuna delle tre matrici una diversa procedura di estrazione.

1. Particolato: Pre-trattamento con acido cloridrico ed estrazione tramite *Soxhlet* con toluene o metodo equivalente.
2. Condensato: estrazione liquido/liquido con toluene o diclorometano.
3. Resina adsorbente: estrazione in *Soxhlet* con toluene o metodo equivalente.

A seguito di questa fase i tre estratti vengono trattati allo stesso modo. La purificazione può essere eseguita in differenti metodi tra cui: *Gel Permeation Chromatography* (GPC); colonnine multistrato per cromatografia liquida in silice o allumina; colonnine impaccate in carbone attivo.

Parte terza: Identificazione e Quantificazione

La norma prevede l'utilizzo di gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS). Stabilisce, inoltre, che la quantificazione venga eseguita tramite la tecnica della diluizione isotopica.

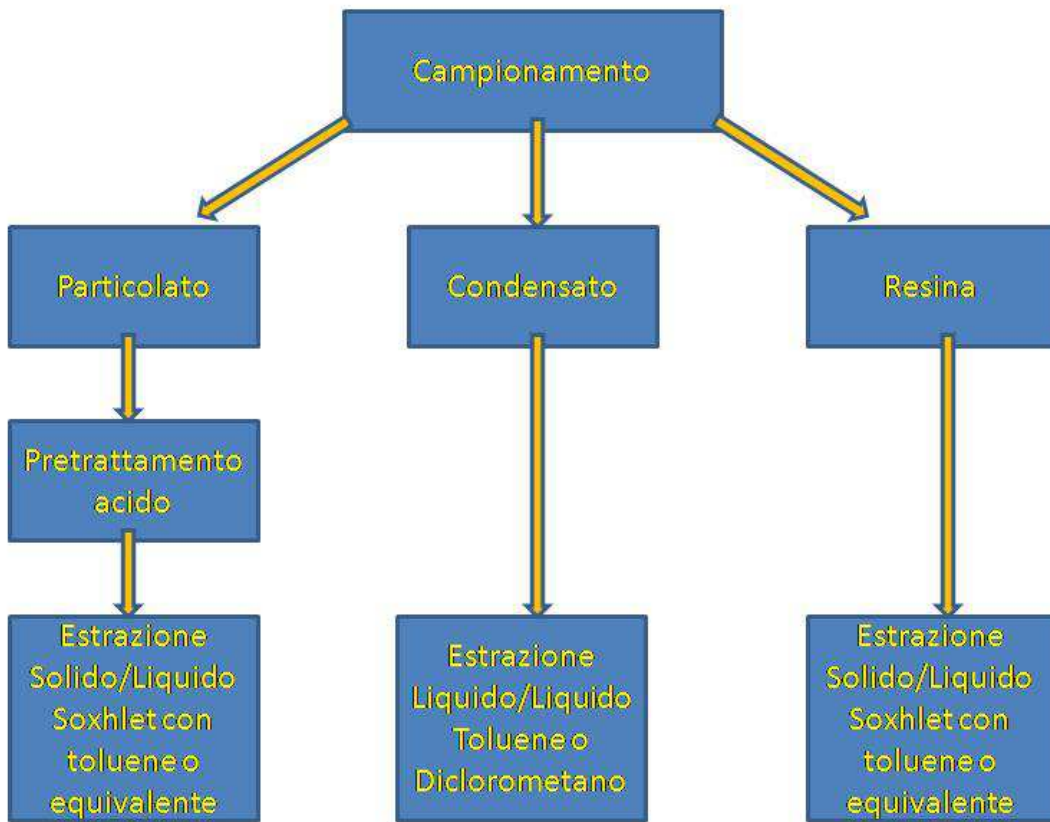


Figura 12: Schema generale della metodica UNI-EN 1948.

1.5.2. Ricerca bibliografica

Durante la fase di ricerca bibliografica sono state prese in esame le pubblicazioni riguardanti metodiche analoghe a quella in corso di sviluppo.

Dalla ricerca è risultato che la determinazione degli inquinanti interessati dalla presente tesi, in matrici simili a quelle studiate, è stata effettuata quasi unicamente su campioni derivanti da impianti di grosse dimensioni, quali inceneritori di rifiuti solidi urbani, cementifici e industrie metallurgiche.

Le procedure utilizzate in letteratura, nella maggior parte dei casi, trattano solamente il materiale particolato e operano su di esso con metodiche simili alla normativa 1948.

In H. Vogg *et al.* (1986) come in K.-J. Shin *et al.* (1999) vengono utilizzati 10 g di campione di *fly ash*^{34,35}, mentre in precedenza, gli studi di K. Olie *et al.* (1977) prevedevano l'utilizzo di una quantità di campione sostanzialmente maggiore, pari a 80 g di *fly ash* prelevati direttamente dai filtri elettrostatici dell'inceneritore³⁶.

In molti articoli è riportata la fase di pretrattamento acido, come indicato nella norma 1948. Tra questi si possono citare oltre a H. Vogg *et al.* (1986), le ricerche di L. Stieglitz *et al.* (1987) che prevedono l'utilizzo di 60 mL di HCl 4N³⁷, e di K.-J. Shin *et al.* (1999) che invece utilizzano 50 mL di H₂SO₄ per disgregare i conglomerati minerali.

Le procedure estrattive riportate in letteratura prevedono quasi unicamente l'utilizzo di apparati *Soxhlet* con miscele di solventi contenenti sempre toluene o benzene, in volume variabile. A titolo d'esempio si può citare H. Gohda *et al.* (1993) dove viene eseguita l'estrazione tramite *Soxhlet* per 48 ore, utilizzando come solvente una miscela di metanolo/benzene³⁸.

Una volta conclusa la fase estrattiva si procede con la purificazione che prevede l'utilizzo di colonnine cromatografiche impaccate contenenti silice (acida, basica e neutra) e Florisil®.

Le principali metodiche riportate in letteratura sono riassunte in Tabella 14.

Tutte le metodiche trovate rispondono, in definitiva, a una problematica in parte simile alla nostra, ma sono caratterizzate da differenze sostanziali. Non è stato quindi possibile utilizzare una di queste pubblicazioni come solido punto di riferimento per lo sviluppo del nostro metodo. È stato quindi necessario sviluppare una metodica *ex-novo* sfruttando ove possibile le informazioni raccolte in letteratura.

Tabella 14: Riassunto dello stato dell'arte.

Fonte	Campione	Pretrattamento	Estrazione	Purificazione	Analisi
L. Stieglitz, <i>et al.</i> (1987)	10 g	60 mL HCl 4N	<i>Soxhlet</i> 16 h con toluene	Colonnina 2 g gel silice - 4 g Florisil	GC-MS
H. Bautz, <i>et al.</i> (1998)	1 - 20 g	HCl diluito 10% w/w	<i>Soxhlet</i> 24h con toluene	Cromatografia liquida a medie pressioni con sistema automatico	GC-MS
H. Bautz, <i>et al.</i> (1998)	1 - 20 g	X	PSE miscela toluene-acido acetico glaciale 95:5	Cromatografia liquida a medie pressioni con sistema automatico	GC-MS
K.-J. Shin, <i>et al.</i> (1999)	10 g	50 mL H ₂ SO ₄ concentrato	<i>Soxhlet</i> 16 h con toluene	2 colonnine impaccate: Na ₂ SO ₄ +silice acida basica e neutra; Florisil	GC-MS
H. Gohda, <i>et al.</i> (1993)	10 - 20 g	X	<i>Soxhlet</i> 48 h con metanolo/benzene	Colonnina in gel di silice	GC-MS
H. Vogg, <i>et al.</i> (1986)	10 g	60 mL HCl 4N	<i>Soxhlet</i> 16 h con toluene	Colonnina 2 g gel silice - 4 g Florisil	GC-MS

2. Materiali e Metodi

2.1. Materiali

2.1.1. Campionatore

Il campionamento è stato svolto utilizzando il metodo “filtro/condensatore” indicato nella metodica UNI-EN 1948. Il campionatore è composto di una sonda in vetro inserita in un tubo termostatato (120°C), un box termostatato dove vengono posizionati dei filtri in fibra di vetro (120°C), un condensatore in vetro (5°C), una cartuccia di resina e, infine, una pompa a flusso costante. Il campionatore è visibile in Figura 13 e lo schema del suo funzionamento in Figura 14.

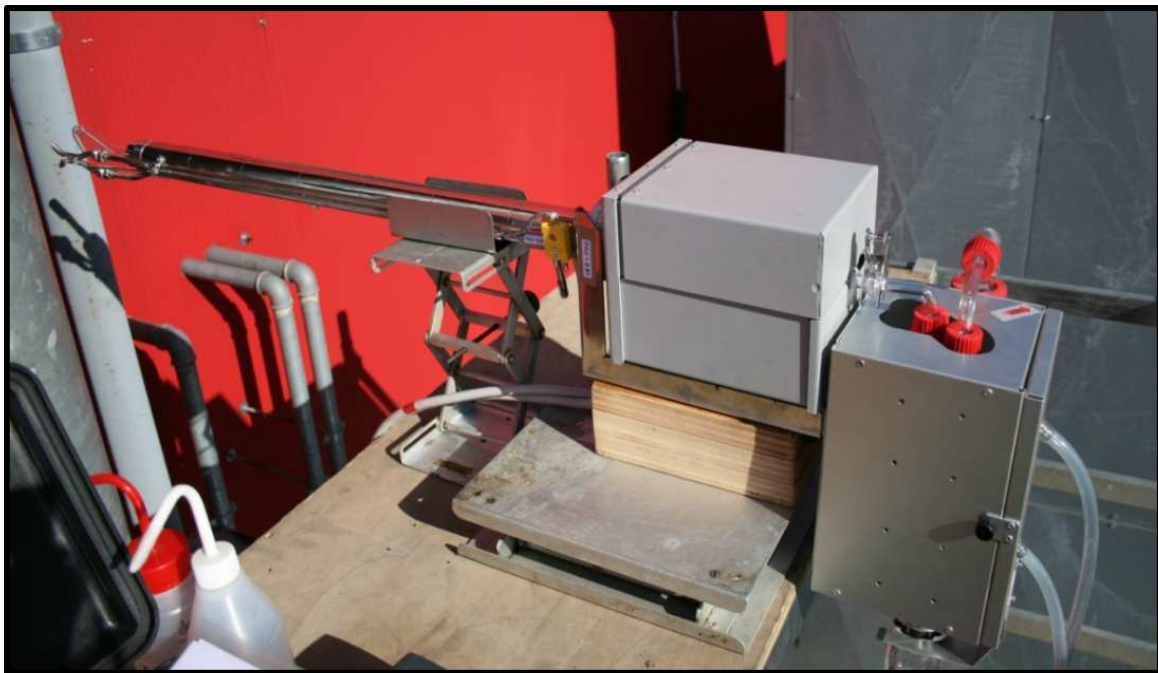


Figura 13: Campionatore utilizzato: sono visibili da destra verso sinistra: sonda, box filtri e il box condensatore.

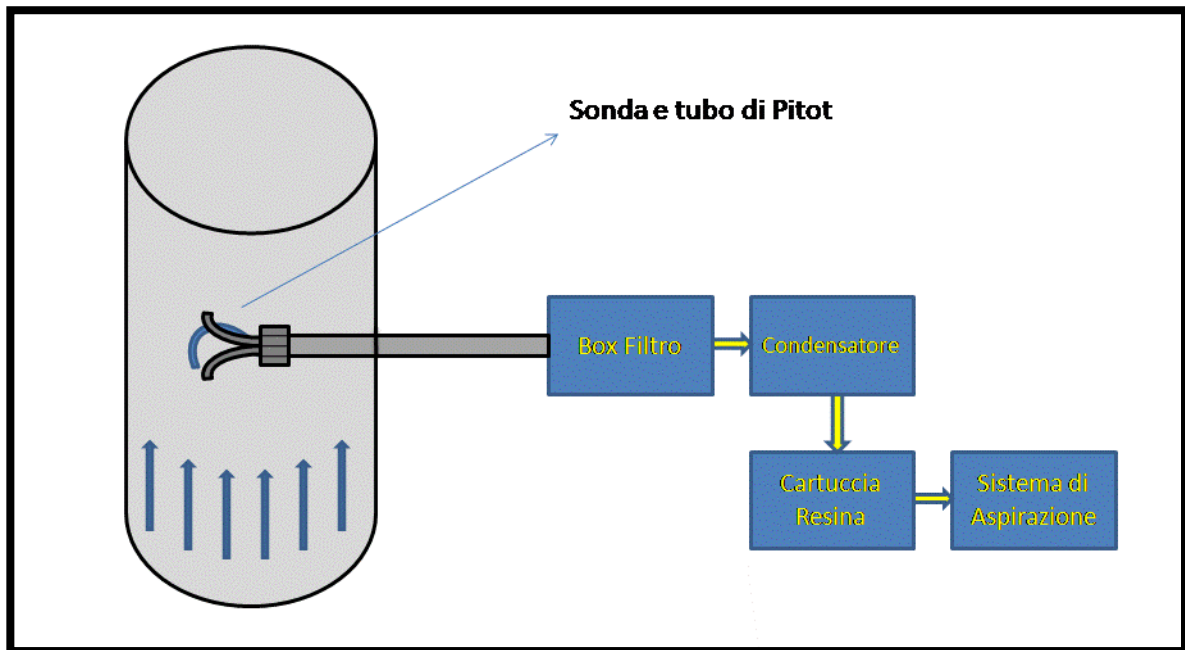


Figura 14: Schema del sistema di campionamento.

Un sistema così strutturato permette la raccolta di tutti i prodotti della combustione in tre differenti frazioni: nel primo passaggio il materiale particolato viene raccolto sui filtri in fibra di quarzo, in seguito i vapori vengono condensati e raccolti in una bottiglia posta sotto il condensatore, e infine i prodotti gassosi sono adsorbiti nella cartuccia di resina.

L'utilizzo di quest'apparato, grazie alla presenza di una sonda di Pitot, permette di lavorare in condizioni d'isocinetismo. Il sistema isocinetico è necessario poiché i moti inerziali, cui le polveri sono soggette, potrebbero dare luogo a un arricchimento o impoverimento di particolato nel campione prelevato.

Un campionamento si definisce isocinetico quando la velocità del flusso nell'orifizio della sonda eguaglia la velocità del flusso in camino; per ottenere un campionamento di questo tipo è necessario misurare la velocità del flusso in camino, tramite la sonda di Pitot, e regolare di conseguenza la velocità di aspirazione della pompa ³⁹.

2.1.2. Caldaia

Per eseguire i test di combustione è stata utilizzata una caldaia sperimentale a biomasse, messa a disposizione dall'azienda produttrice UNICONFORT S.r.l. di San Martino di Lupari (PD). Tale caldaia, di medie dimensioni e potenza massima di 500 kW, viene utilizzata in azienda per la messa a punto delle condizioni di combustione a partire da diversi tipi di biomasse.

La caldaia lavora in atmosfera controllata; tramite una sonda posta nel camino, misura la concentrazione di ossigeno e, di conseguenza, regola l'aria in ingresso al fine di ottenere, nei fumi, un tenore di ossigeno pari all'11%. Il livello di ossigeno da mantenere è stato scelto sulla base di test pregressi eseguiti dall'azienda stessa.

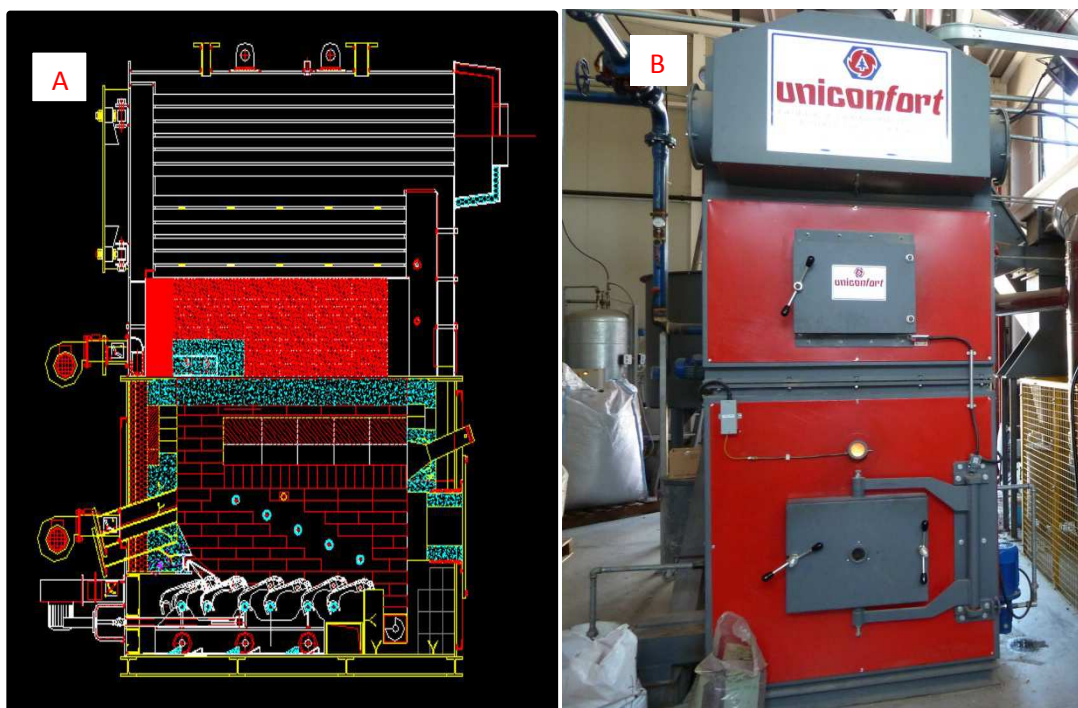


Figura 15: (A) Schema della caldaia vista in sezione; (B) Fotografia della caldaia.

2.1.3.PLE-ASE



Figura 16: Sistema di estrazione automatizzata solido-liquido PLE.

Per estrarre gli analiti dalle matrici solide (filtri e resine) sono stati utilizzati due dispositivi per estrazione liquida pressurizzata: l'estrattore PLE® (*Presurized Liquid Extraction; FMS, Fluid Management System Inc.*) e l'estrattore ASE® (*Accelerated Solvent Extraction; Thermo Scientific, Dionex, Inc.*). Questi dispositivi automatici permettono di risparmiare tempo e utilizzare bassi volumi di solventi, mantenendo elevata l'efficienza di estrazione. Il funzionamento dei due sistemi è simile: il campione è posto in una cella di acciaio inossidabile dove entra in contatto con il solvente ad alte temperature e alte pressioni. L'alta temperatura facilita il desorbimento degli analiti dalla matrice solida e ne aumenta la solubilità nel solvente, riducendo il tempo necessario all'estrazione e aumentando i recuperi.

L'alta pressione ha, invece, lo scopo di mantenere la miscela estraente allo stato liquido. Per massimizzare la resa estrattiva sono state effettuate tre estrazioni consecutive.

2.1.4. Turbovap® II



Figura 17: Sistema automatico di concentrazione Turbovap® II.

A monte e a valle della fase di purificazione il campione viene ridotto di volume; allo scopo, viene utilizzato il sistema automatizzato Turbovap® II.

Il campione viene posto in provette di vetro da 200 mL e alloggiato in una delle sei postazioni presenti. Si mantiene l'estratto a una temperatura costante tramite un bagno termostato e, grazie a un flusso controllato di azoto, si fa evaporare il solvente.

È infine possibile, attraverso un apposito sensore ottico, arrestare automaticamente l'evaporazione una volta raggiunto il volume di 500 μ L.

2.1.5. PowerPrep™



Figura 18: Sistema di purificazione automatico PowerPrep™.

Per la purificazione dei campioni viene utilizzato un sistema automatizzato di cromatografia liquida preparativa PowerPrep™ (*FMS, Fluid Management System Inc.*).

L'estratto viene iniettato in testa a colonnine monouso in Teflon; queste possono contenere differenti fasi stazionarie quali: silice neutra, silice multistrato (acida-basica-neutra), allumina o carbone attivo. In particolare, in questo lavoro, sono state utilizzate colonnine in silice neutra.

Lo strumento è composto di una pompa e di un sistema di valvole che, tramite la programmazione da un terminale, controllano la velocità e la direzione del flusso di eluente nelle differenti colonnine cromatografiche.

2.1.6. Gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa a quadrupolo



Figura 19: Gascromatografo 7890A accoppiato a spettrometro di massa 5975C Agilent Technologies.

L'analisi di IPA e PCB è stata condotta utilizzando un gascromatografo (*Agilent Technologies 7890A GC Systems*) accoppiato ad uno spettrometro di massa (*Agilent Technologies 5975C inert MSD*) con analizzatore a quadrupolo.

Gascromatografo

Il campione è iniettato tramite microsiringa in un iniettore di vetro inerte (*liner*) ad alta temperatura, dove viene vaporizzato. Tramite un flusso di elio che funge da fase mobile (*carrier gas*), il campione entra in testa alla colonna dove, incontrando una temperatura inferiore rispetto a quella dell'iniettore, ricondensa. Mediante un aumento controllato della temperatura (rampa di temperatura) calibrato in base ai diversi punti di ebollizione degli analiti in esame, gli stessi eluiscono in maniera

differenziale nella colonna. La separazione cromatografica avviene in funzione di tale diversità e della differente affinità degli analiti con la fase stazionaria.

Spettrometro di massa

Posta alla fine della colonna si trova una sorgente ad impatto elettronico (EI); qui un filamento attraversato da corrente produce un fascio di elettroni che viene accelerato tramite una differenza di potenziale (70 eV). Le molecole degli analiti che vengono colpite dagli elettroni possono o perdere un elettrone del guscio esterno (producendo ioni positivi), o frammentare in atomi neutri e ioni carichi positivamente.

Gli ioni, tramite una differenza di potenziale, sono spinti attraverso delle lenti focalizzatrici che convogliano il fascio ionico in un quadrupolo; quest'ultimo è programmato per indirizzare al rivelatore (un elettromoltiplicatore) solo gli ioni aventi uno specifico rapporto massa carica (m/z).

Lo spettrometro di massa può funzionare in due differenti modalità: il metodo di acquisizione *Full Scan* analizza tutti gli ioni aventi un determinato intervallo m/z , mentre il metodo SIM (*Single Ion Monitoring*) analizza solo gli ioni aventi un preciso rapporto m/z . Quest'ultimo è preferibile per le analisi quantitative, poiché l'acquisizione di ioni a valori specifici di m/z (anziché tutto il *range* dello spettro di massa) permette di ottenere sensibilità strumentali maggiori.

La colonna utilizzata per questo lavoro è una colonna capillare in silice fusa (*Agilent Technologies HP-5MS*), della lunghezza di 60 m e diametro interno di 0,250 mm, con fase stazionaria in (5%-fenil)-metilpolisilossano.

2.1.7. Gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa a doppia focalizzazione



Figura 20: Gascromatografo *Hewlett Packard-Agilent 6890* accoppiato a spettrometro di massa ad alta risoluzione *Thermo Finnigan MAT 95 XP*.

Per l'analisi di PCDD/F è stato utilizzato un gascromatografo (*Hewlett Packard-Agilent 6890 serie GC system*) accoppiato ad uno spettrometro di massa a doppia focalizzazione (*Thermo Finnigan MAT 95 XP*). Il gascromatografo è analogo a quello descritto nel precedente paragrafo (pagina 47).

Le molecole che escono dalla colonna entrano nella sorgente ad impatto elettronico (EI). Il funzionamento della sorgente è uguale a quanto esposto a pagina 48.

Gli ioni così prodotti vengono accelerati tramite una differenza di potenziale di oltre 4'000 V e, mediante quattro lenti focalizzatrici, convogliati verso il settore magnetico.

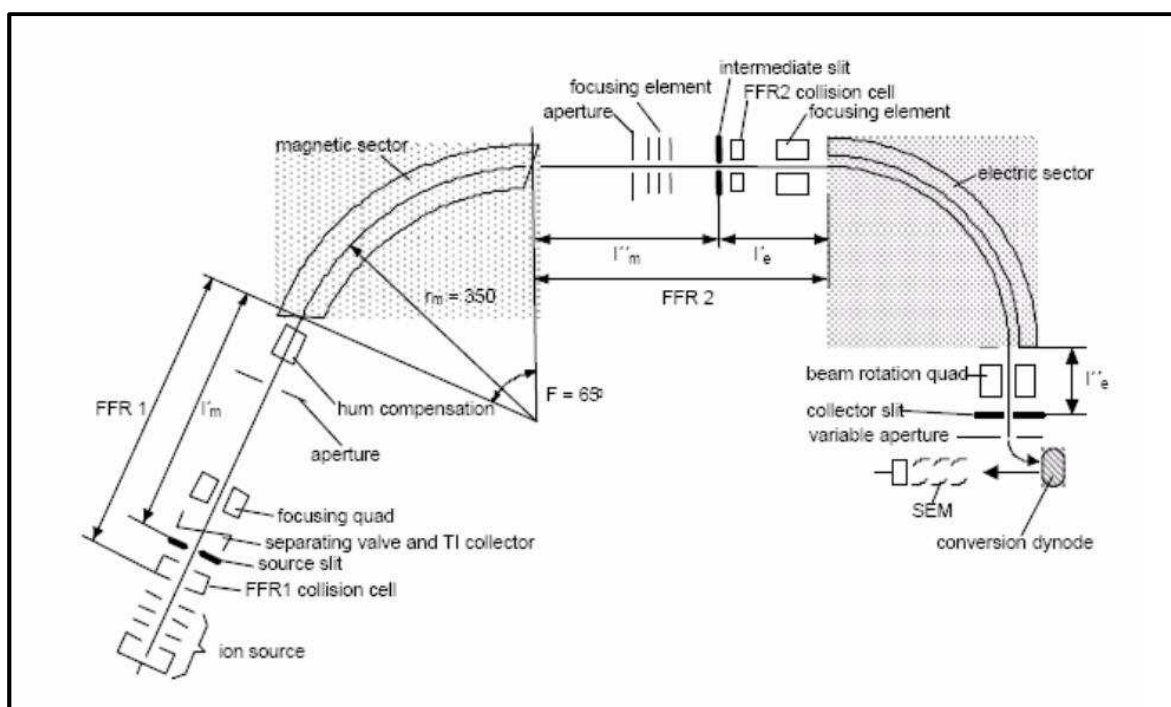


Figura 21: Schema di funzionamento del MAT 95 XP⁴⁰.

Una volta entrati nel magnete, gli ioni vengono fatti curvare seguendo una traiettoria imposta dalla forza di Lorentz; solo gli ioni aventi un rapporto m/z specifico effettuano una traiettoria curva uguale alla curvatura del tubo di volo e possono, così, procedere e raggiungere il settore elettrostatico.

Nel filtro elettrostatico gli ioni vengono, infine, selezionati sulla base della loro energia cinetica, permettendo, in questo modo, di aumentare ulteriormente la risoluzione⁴⁰.

Lo schema dello strumento è visibile in Figura 21.

Tale sistema permette di raggiungere risoluzioni superiori a 60'000. La risoluzione cromatografica è espressa come la capacità di risolvere due ioni aventi masse simili, ed è calcolata come il rapporto tra una massa e la differenza delle masse.

$$R = \frac{M_1}{M_2 - M_1}$$

Per questo lavoro si è utilizzata una risoluzione di 10'000, da specifiche EPA per l'analisi di PCDD e PCDF.

2.2. Metodi

2.2.1. Quantificazione

La quantificazione viene effettuata tramite la tecnica della diluizione isotopica, utile a correggere la differente risposta strumentale da parte degli analiti ed indispensabile al fine di limitare gli errori di quantificazione dovuti alle perdite degli stessi durante le fasi preanalitiche.

Vengono aggiunti, allo scopo, standard marcati ^{13}C (Tabella 15.B e Allegato 1) a concentrazione nota a monte della fase estrattiva; questi ultimi, avendo un comportamento chimico-fisico simile a quello dei composti nativi, subiranno perdite proporzionali.

La diluizione isotopica prevede, inoltre, l'utilizzo di soluzioni contenenti concentrazioni note di composti surrogati e marcati ^{13}C degli analiti d'interesse. Queste sono analizzate con lo stesso metodo GC-MS dei campioni reali. Poiché composti nativi e marcati hanno massa differente, lo spettrometro di massa sarà in grado di distinguere i due composti.

Dal confronto tra le aree dei composti surrogati con quelle dei marcati sarà possibile ottenere il valore del fattore di risposta (FR), tramite la formula:

$$FR = \frac{A_s \cdot C_m}{A_m \cdot C_s}$$

Dove:

FR = fattore di risposta

A_s = area picco composto surrogato

A_m = area picco composto marcato

C_s = concentrazione composto surrogato

C_m = concentrazione composto marcato

Il valore del fattore di risposta serve a correggere la diversa risposta strumentale degli analiti. Una volta calcolato, tramite le soluzioni a concentrazioni note, viene utilizzato per calcolare la concentrazione degli analiti dei campioni reali utilizzando la formula seguente:

$$C_n = \frac{A_n \cdot C_m}{A_m \cdot FR}$$

Dove:

FR = fattore di risposta
A_n = area picco composto nativo
A_m = area picco composto marcato
C_n = concentrazione composto nativo
C_m = concentrazione composto marcato

A valle della fase preanalitica viene aggiunta una quantità nota di standard di recupero, ovvero soluzioni marcate ¹³C utilizzate per quantificare la resa di recupero, tramite confronto tra le aree dei picchi cromatografici di questi e degli standard interni.

$$R\% = \frac{A_m \cdot C_r}{A_r \cdot FR \cdot C_m} \cdot 100$$

Dove:

R% = resa percentuale
FR = fattore di risposta
A_r = area picco standard recuperi
A_m = area picco standard interno marcato
C_r = concentrazione standard recuperi
C_m = concentrazione standard interno marcato

Tale valore permette di valutare le eventuali perdite di analiti in cui si può incorrere durante le procedure preanalitiche di estrazione, purificazione e concentrazione.

Tabella 15: Tabelle delle soluzioni utilizzate. Vengono riportati i nomi commerciali, le concentrazioni e i produttori. (A) Composti surrogati; (B) Composti marcati ¹³C; (C) Composti marcati ¹³C utilizzati per valutare i recuperi.

A

Surrogati	Sigla commerciale	Concentrazione	Produttore
PCDD/F	EDF-7999	40 - 400 ng·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)
PCB	PCB Congener MIX 1,2,3,5	2,5 - 7,5 µg·mL ⁻¹	Accustandard
IPA	PAH Mix 9 (US-EPA 16)	10 ng·µL ⁻¹	Dr. Ehrenstorfer

B

Marcati	Sigla commerciale	Concentrazione	Produttore
PCDD/F	EDF-8999	100 - 200 ng·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)
PCB	Isotope Labeled PCB Standards	40 µg·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)
IPA	Carbon-13 Labeled Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAH) Standards	100 µg·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)

C

Recuperi	Sigla commerciale	Concentrazione	Produttore
PCDD/F	EDF-5999	200 ng·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)
PCB	Isotope Labeled PCB Standards	40 µg·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)
IPA	Carbon-13 Labeled Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAH) Standards	100 µg·mL ⁻¹	Cambridge Isotope Laboratories (CIL)

3. Messa a punto del metodo

In questo capitolo verranno esposte le scelte effettuate in fase di messa a punto della metodica.

Poiché ognuna delle tre diverse matrici richiede una fase estrattiva specifica, nel paragrafo 3.2. le diverse procedure saranno trattate separatamente.

Per lo sviluppo del metodo ci si è basati sulla norma UNI-EN, sulle metodiche presenti in letteratura e, inoltre, su di una metodica precedentemente adottata in questo laboratorio per la determinazione di POPs in campioni atmosferici (fase gassosa e fase particolata).

Questo progetto di tesi si pone come obiettivo la determinazione, tramite una metodica procedura analitica unificata, di 16 IPA, 17 PCDD/F e 126 PCB.

3.1. Decontaminazione dei materiali

Tutta la vetreria utilizzata è stata inizialmente lavata tramite un bagno in una soluzione acquosa di Contrad® al 3 - 7% e, in seguito, asciugata con acetone e decontaminata con tre aliquote di diclorometano e tre aliquote di *n*-esano. Stesso procedimento è stato effettuato per il materiale in acciaio inox come spatole, pinze e *vessel*. Il materiale in plastica, invece, è stato decontaminato con sei aliquote di *n*-esano.

Le *vessel* del PLE®, la siringa e i dadi del PowerPrep™ sono, inoltre, stati lavati in bagno a ultrasuoni: le *vessel* in acciaio inox per tre volte in diclorometano e tre volte in *n*-esano, mentre la siringa e i dadi sono stati trattati tre volte in *n*-esano. Ogni ciclo di lavaggio ha avuto una durata di 5 minuti.

I filtri in fibra di vetro utilizzati sono stati decontaminati tramite trattamento termico in muffola a 400°C per 4 h.

Il PLE® è stato lavato prima di ogni estrazione con due cicli a 130°C in toluene e due cicli a 100°C in *n*-esano/diclorometano 1:1; la sabbia di Ottawa e la terra diatomica utilizzate nelle estrazioni sono state preventivamente decontaminate con due cicli a 130°C in toluene e due cicli a 100°C in miscela *n*-esano/diclorometano 1:1.

Prima di ogni purificazione, il PowerPrep™ è stato lavato con sei cicli alternati di 50 mL di miscela *n*-esano/diclorometano 1:1, e 50 mL di *n*-esano.

3.2. Estrazione

Lo sviluppo della metodica verrà ora esposto suddividendolo sulla base delle tre matrici in analisi, per una più logica comprensione.

Condensato

Per l'estrazione del condensato si è scelto di utilizzare la metodica standard indicata dalla norma UNI-EN 1948.

Il condensato (fase acquosa) è stato estratto tramite imbuto separatore utilizzando tre aliquote da 10 mL di diclorometano.

Non essendo disponibile sul mercato materiale certificato con una matrice simile a quella in analisi, per valutare la precisione e l'accuratezza del metodo si è scelto di fortificare con standard surrogati un'aliquota d'acqua di rete di volume simile a quello ottenuto in fase di campionamento: circa 100 - 150 mL.

Resina

Le cartucce di resina utilizzate per il lavoro sono state fornite da Restek®; si tratta di cartucce di polimero XAD® da 10 g, pronte per l'uso.

La metodica che si è scelto di sviluppare prevede un'estrazione tramite ASE, utilizzando come solvente una miscela di *n*-esano/acetone 1:1, per tre cicli ripetuti da 10 mL ciascuno. Tale metodica, da evidenze sperimentali riscontrate dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, è risultata equivalente, se non migliore, in termini di prestazioni, di quella indicata dal metodo UNI-EN 1948.

Filtri

Per il campionamento sono stati utilizzati filtri in fibra di quarzo preventivamente decontaminati in muffola a 400°C.

È doveroso premettere che la messa a punto della metodica per questa matrice è risultata la più complessa.

Per ottenere una prima stima di accuratezza e precisione della metodica si è scelto di eseguire i test iniziali utilizzando una matrice certificata, *Fly Ash Reference Material CIL* (EDF-5369). Tale materiale deriva dai filtri di un inceneritore di rifiuti solidi urbani del nord Italia⁴¹. Su questa matrice sono state svolte numerose prove di estrazione: inizialmente, si è scelto di seguire la metodica UNI-EN 1948, che prevede il pre-trattamento acido; al fine di essere il più rappresentativo possibile, questo metodo è stato testato su un campione che avesse peso simile a quello della matrice reale al netto del filtro e, proprio a tal scopo, si è scelto di utilizzare 1 g di *Fly Ash* certificato depositato su filtro.

Il filtro così ottenuto è stato fatto a pezzi in un becker nel quale, poi, sono stati versati 10 mL di HCl suprapuro concentrato. Dopo 3 ore di agitazione continua il contenuto del becker è stato filtrato sottovuoto e lavato con acqua milliQ fino a neutralità del pH. Il campione, una volta asciugato, è stato nuovamente ridotto in piccoli pezzi e miscelato con solfato di sodio anidro e terra di diatomee, è stato trasferito, infine, in una *vessel* per l'estrazione tramite PLE®.

I risultati ottenuti da questa prova non sono stati soddisfacenti: il quantitativo di campione utilizzato, infatti, non risultava sufficiente poiché le perdite di resa dovute ai passaggi in acqua e acido sono state troppo elevate, mentre l'utilizzo di un quantitativo maggiore di standard certificato sarebbe stato poco rappresentativo dei campioni reali. Inoltre, si è valutato come la fase di asciugatura possa comportare la perdita degli analiti più volatili quali gli IPA.

I valori di concentrazione acquisiti mostrano rese di recupero inferiori al 30% rispetto a quanto indicato sul certificato di analisi dello standard e, per molti analiti,

i valori risultano troppo bassi per essere rilevati. I risultati ottenuti in questa analisi sono riportati in Figura 22.

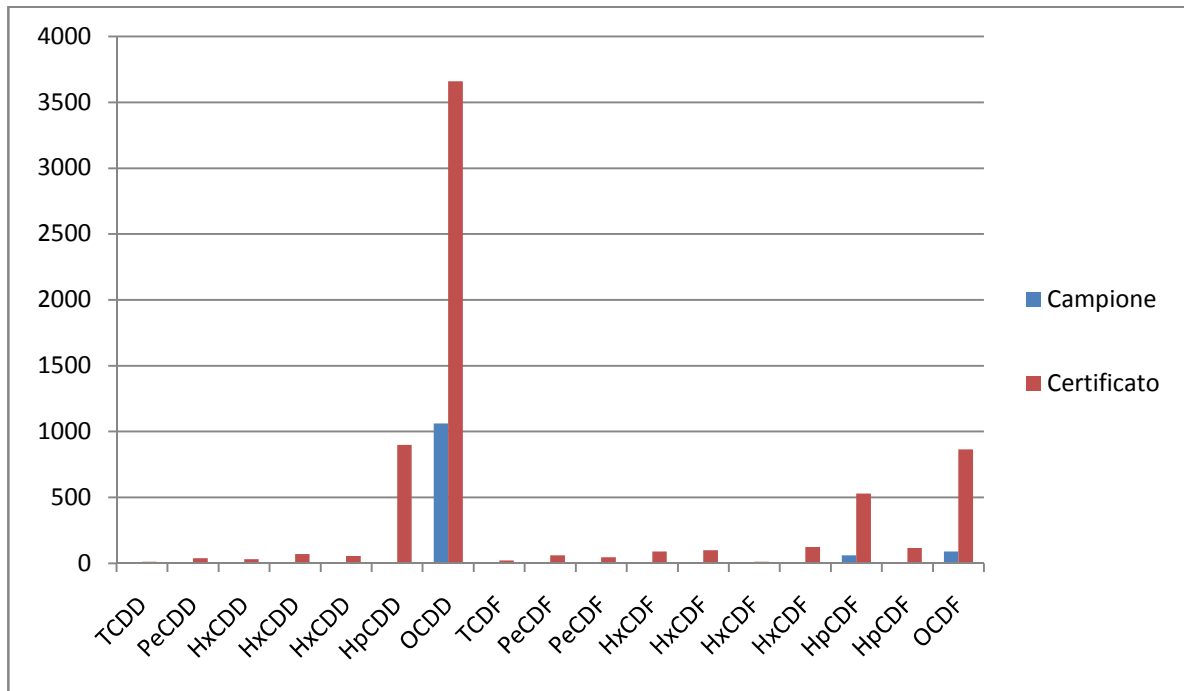


Figura 22: Confronto tra i valori ottenuti dall'analisi del EDF-5369 e i valori certificati. Ad esclusione di OCDD, HpCDF e OCDF (per i quali i recuperi variano tra 8 e 29%) tutti i valori sono sotto il limite di rivelabilità.

Altre metodiche sono state testate su questa matrice, tra queste citiamo l'estrazione tramite bagno a ultrasuoni. In questa metodica il filtro contenente il materiale certificato è stato spezzettato e messo in una beuta da 50 mL, sono stati aggiunti 10 mL di miscela di *n*-esano/diclorometano 1:1. La beuta, a questo punto, è stata posta in bagno a ultrasuoni per 10 minuti e, in seguito, il solvente è stato trasferito in una bottiglia. L'estrazione è stata ripetuta tre volte. Anche in questo caso i valori ottenuti non sono risultati accettabili: probabilmente i cicli in ultrasuoni non erano sufficientemente aggressivi da disgregare le cenosfere.

Per ottenere dei risultati soddisfacenti utilizzando questa matrice, infatti, sarebbe stato necessario disgregare le cenosfere; tuttavia, come già visto nel paragrafo

relativo alle *fly ash*, questi conglomerati, a causa delle basse temperature di combustione in caldaia, non sono presenti nei campioni reali.

Si è reso, quindi, necessario cercare un materiale certificato che risultasse più simile alla matrice in analisi; in risposta a questa necessità si è scelto di utilizzare dell'*Urban Dust* (questo standard, indicato con la sigla SRM 1649b, è composto di particolato atmosferico raccolto in un'area urbana).

Utilizzando questo materiale (che non contiene cenosfere) la messa a punto della metodica si è semplificata, permettendo, ad esempio, di non applicare il pre-trattamento acido.

In questa fase di messa a punto si è dovuto stabilire, inoltre, quale solvente utilizzare per l'estrazione.

Da indagini di letteratura, il solvente più utilizzato risulta essere il toluene, le cui caratteristiche principali sono un'elevata tossicità e un punto di ebollizione molto alto (110,6°C). La temperatura di ebollizione così elevata comporta, in fase di concentrazione, l'utilizzo di una temperatura del bagno termostato relativamente elevata (45°C). Ciò, unito a una maggior durata della fase di evaporazione, può comportare la perdita degli analiti più volatili, quali, ad esempio, gli IPA.

Per questa ragione, volendo mettere a punto una metodica unificata che permettesse di analizzare in contemporanea PCDD/F, PCB e IPA si è scelto di utilizzare come solvente di estrazione una miscela di *n*-esano/diclorometano 1:1. Tale miscela presenta, infatti, un punto di ebollizione inferiore e ciò consente di lavorare in fase di concentrazione a temperature di 23°C, aumentando, così, significativamente la resa di recupero degli IPA.

La differenza nella resa di recupero dovuta alla fase di concentrazione è visibile nei cromatogrammi in Figura 23.

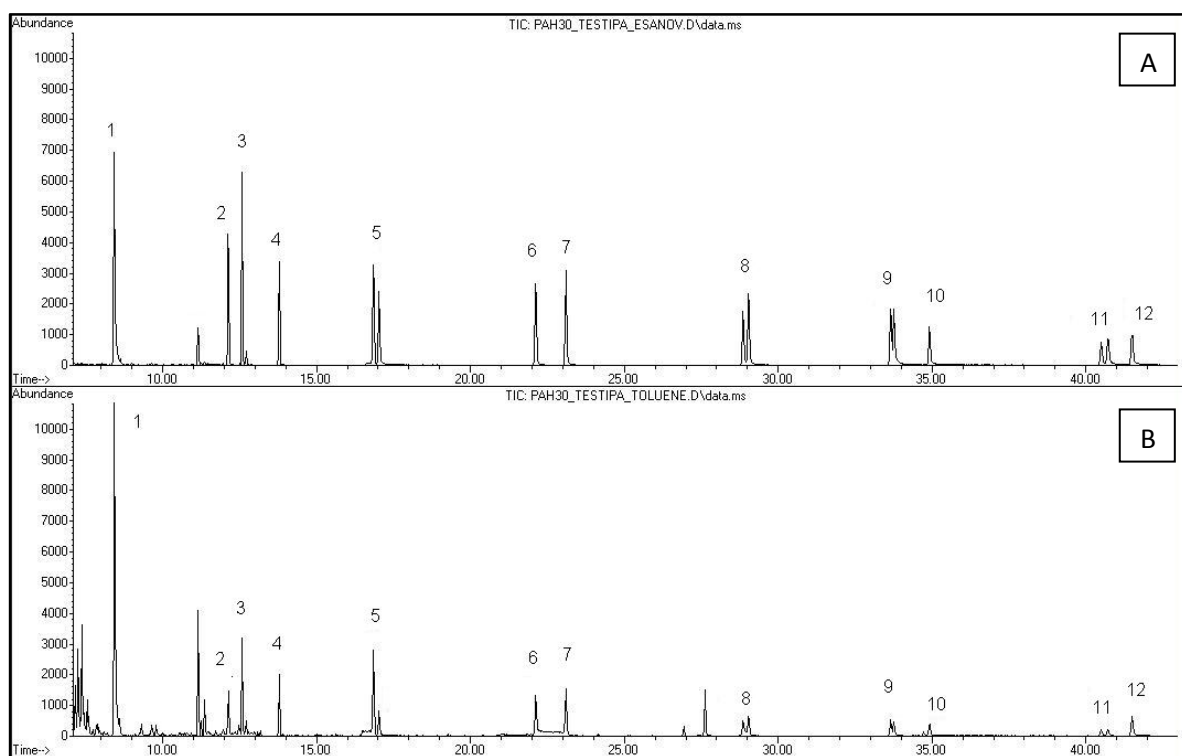


Figura 23: Confronto tra due cromatogrammi (TIC) di una soluzione di IPA evaporata in *n*-esano/diclorometano 1:1 (A) ed in toluene (B).

1: Naftalene; 2: Acenaftilene; 3: Acenaftene; 4: Fluorene; 5: Fenantrene; 6: Antracene; 7: Fluorantene; 8: Benzo[*a*]antracene; 9: Crisene; 10: Benzo[*b*]fluorantene; Benzo[*k*]fluorantene; 11: Benzo[*g,h,i*]perilene; Indeno[1,2,3,*c,d*]perilene; 12: Dibenzo[*a,h*]antracene.

3.3. Purificazione

Per la procedura di purificazione si è scelto di avvalersi di un processo già utilizzato in laboratorio, il quale prevede l'utilizzo di una colonna monouso in silice neutra e un'eluizione della stessa con un'aliquota di *n*-esano da 50 mL e un'aliquota di miscela *n*-esano/diclorometano 1:1 anch'essa da 50 mL^{42,43}.

L'utilizzo di questa procedura si è rivelato un buon compromesso tra pulizia del campione e recupero degli analiti in analisi.

Inoltre, per ridurre i volumi di solvente utilizzati ed il passaggio del campione attraverso le valvole del PowerPrep™, si è scelto di iniettare il campione

direttamente in testa alla colonna utilizzando una siringa in vetro con raccordo in Teflon.

3.4. Qualità del dato

Verranno ora trattate le scelte effettuate per valutare esattezza e precisione del metodo fin qui messo a punto.

Condensato

Per questo tipo di matrice non esiste alcun materiale certificato di riferimento quindi, per la valutazione di esattezza e precisione, è stato necessario utilizzare acqua di rete arricchita con standard surrogati di ogni analita di interesse. Ciò comporta che i risultati ottenuti per precisione e accuratezza siano da considerarsi una stima.

Per evitare contaminazione e interferenze strumentali, l'acqua utilizzata è stata precedentemente estratta: circa un litro è stato posto in un imbuto separatore e pre-estratto utilizzando tre aliquote da 100 mL di diclorometano.

In questa fase sono state eseguite tre prove ripetute, seguendo la metodica di seguito esposta.

- 100 mL di acqua sono stati posti in un imbuto separatore.
- Le soluzioni di standard sono state sciolte in 1 mL di metanolo per facilitare la dispersione in acqua degli analiti.

Gli standard aggiunti in questa fase sono: 25 µL di standard di PCDD/F surrogati, 25 µL di standard contenente PCB e IPA surrogati e 25 µL di standard di PCDD/F, IPA e PCB marcati ¹³C. Le concentrazioni sono riportate in Allegato 1.

- Il metanolo contenente gli standard viene aggiunto all'acqua nell'imbuto, mescolato e lasciato riposare per 5 minuti.

- Vengono aggiunti 10 mL di diclorometano nell'imbuto che viene poi agitato vigorosamente per 15 minuti.
- Si lascia riposare l'imbuto in posizione verticale fino a completa stratificazione, la frazione organica viene raccolta in una bottiglia.
- L'estrazione viene ripetuta altre due volte come sopra descritto.
- Si aggiunge solfato di sodio anidro (Na_2SO_4) per catturare l'acqua eventualmente raccolta.
- Si trasferisce quantitativamente il campione in una provetta di vetro per il Turbovap[®], eseguendo inoltre tre lavaggi della bottiglia con *n*-esano.
- La provetta, a questo punto, viene posta nel Turbovap[®] dove, a una temperatura di 23°C, l'estratto viene concentrato fino a 500 µL di volume.
- Allo scopo di avere il campione nello stesso solvente utilizzato in fase di purificazione viene eseguito un cambio solvente: vengono quindi aggiunti 5 mL di *n*-esano e la soluzione riconcentrata fino a 500 µL.
- Il campione, a questo punto, viene trasferito tramite una pasteur decontaminata nella siringa del PowerPrep[™]; vengono poi eseguiti tre lavaggi della provetta con 500 µL di *n*-esano ciascuno.
- I 2 mL così ottenuti vengono iniettati in colonna ed eluiti con tre cicli da 30 mL di *n*-esano, seguiti da 30 mL di miscela *n*-esano/diclorometano 1:1, raccogliendo tutto l'eluato.
- L'estratto purificato viene infine concentrato fino a 500 µL; a questo punto sono stati aggiunti 100 µL di iso-ottano concentrando il campione fino al volume finale di 100 µL.
- Il campione così ottenuto è stato trasferito in una *vial* da autocampionatore.

Filtri

Come già accennato nei capitoli precedenti, la scelta del materiale certificato da utilizzare per questo tipo di matrice non è stata facile. La prima scelta è stata quella

di utilizzare una matrice che provenisse da combustione diretta, come per i campioni reali. Per questo motivo si è optato inizialmente per l'utilizzo di *Fly Ash Reference Material, EDF-5369*. Tuttavia, derivando da combustioni ad alta temperatura, questo materiale presenta una struttura differente da quella dei campioni reali.

La scelta si è quindi spostata verso un materiale certificato che avesse una struttura macroscopica e microscopica più simile a quella dei campioni, seppur con origine differente. Si è pertanto optato per *Urban dust SRM 1649b*.

Per queste prove si è deciso di utilizzare 50 mg di standard certificato; come per il condensato sono state svolte tre prove di estrazione ripetute.

Di seguito viene esposto il metodo utilizzato:

- Il materiale certificato viene pesato direttamente sul filtro in fibra di vetro, precedentemente decontaminato in muffola.
- Il filtro viene piegato in quattro, mantenendo il materiale certificato all'interno.
- Il filtro ripiegato viene trasferito in un becker e ridotto a pezzetti.
- Nel becker viene aggiunta terra di diatomee; il tutto viene poi trasferito in una *vessel* da PLE® da 20 mL.
- Viene infine aggiunto un tappo di sabbia di Ottawa e si chiude la *vessel*.
- La *vessel* così ottenuta è posta nel PLE®, dove il campione viene sottoposto a tre cicli a 100°C/1'500 psi in *n*-esano/diclorometano 1:1.
- Il campione estratto viene posto in una provetta in vetro per Turbovap®.
- Vengono aggiunti 25 µL di standard marcati ¹³C.
- Il campione viene inserito nel Turbovap® e concentrato ad una temperatura di 23°C fino a 500 µL di volume.
- Viene eseguito un cambio solvente aggiungendo 5 mL di *n*-esano nella provetta; il campione viene riconcentrato fino a 500 µL.
- Tramite una pasteur decontaminata si trasferisce il campione nella siringa in vetro del PowerPrep™. Vengono eseguiti tre lavaggi del ditale con 500 µL di *n*-esano.

- Il campione viene iniettato in testa alla colonna di silice (precedentemente condizionata con 50 mL di *n*-esano) ed eluito con 50 mL di *n*-esano e 50 mL di *n*-esano/diclorometano 1:1.
- L'estratto purificato è nuovamente posto in una provetta e concentrato a 23°C fino a 500 µL; a questo punto vengono aggiunti 100 µL di iso-ottano e, infine, si concentra fino al volume finale di 100 µL.
- Il campione concentrato viene posto in una *vial* da autocampionatore.

Resina

Poiché in commercio non sono disponibili materiali certificati per questo tipo di matrice, si era inizialmente scelto di utilizzare delle resine “bianche” ed addizionarle con standard surrogati. Tuttavia, a seguito di alcuni test preliminari, è risultato che queste resine, composte di un polimero XAD®, contengono elevate quantità di PCB, i quali interferiscono con le analisi. Di conseguenza si è scelto di non validare il metodo su questo tipo di matrice, bensì di analizzarla comunque ed utilizzare i dati ottenuti come una stima del dato reale.

3.5. Risultati

Dall'analisi dei dati ottenuti applicando la metodica al materiale certificato è stato possibile stimare esattezza e precisione.

Qui di seguito saranno mostrati i dati relativi a esattezza e precisione per IPA e PCB. Una prima stima dei valori di concentrazione di PCDD/PCDF è stata effettuata nelle fasi iniziali di ottimizzazione del metodo; è risultato che le concentrazioni riscontrate sono risultate inferiori ai limiti di rivelabilità. Tenendo presente che lo scopo della presente metodica è quello di valutare se le emissioni oggetto di studio

rispettino i limiti di legge, si è scelto di non approfondire la validazione per PCDD/F e di concentrare lo sforzo analitico sugli altri composti.

Precisione

La precisione viene stimata sulla base della deviazione standard espressa come percentuale tra le tre repliche effettuate.

Esattezza

L'esattezza, intesa come scostamento dei valori di concentrazione ottenuti dal valore certificato, è indicata con l'errore relativo percentuale (ER%).

Condensato

In questa matrice si sono ottenute deviazioni standard percentuali per gli IPA comprese tra il 2% e il 21%, con una media del 9%.

L'errore relativo percentuale varia da un minimo di 1% fino al 44% per tutti i composti, ad eccezione del benzo[g,h,i]perilene dove arriva al 73%.

I risultati ottenuti sono rappresentati in Figura 24.

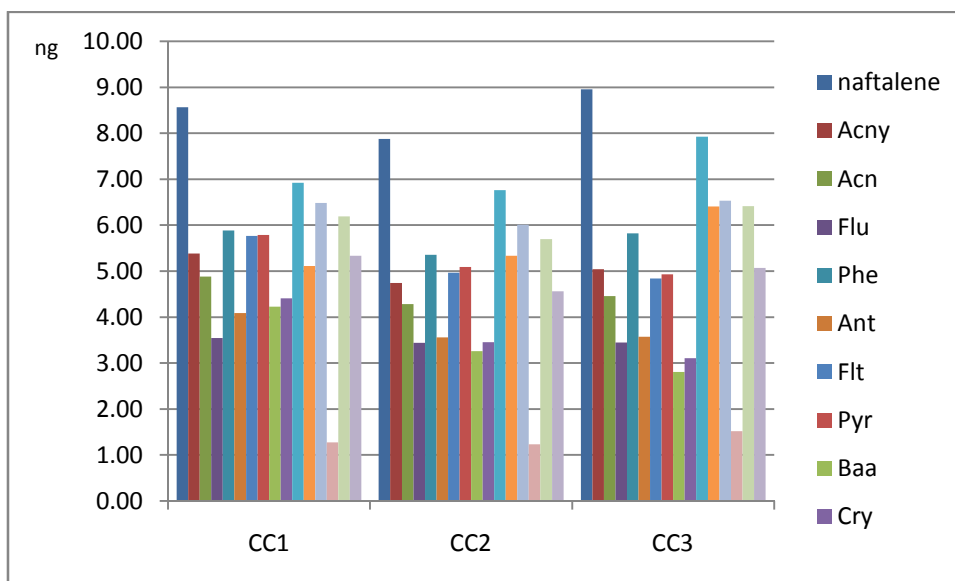


Figura 24: Confronto tra i valori ottenuti nelle tre repliche per ogni congenere di IPA.

Per quanto riguarda i PCB (Figura 25), invece, la deviazione standard percentuale varia da un minimo di 4% ad un massimo del 10%, con una media del 6%.

L'errore relativo percentuale varia tra 1% e 19% per tutti i gruppi di omologhi.

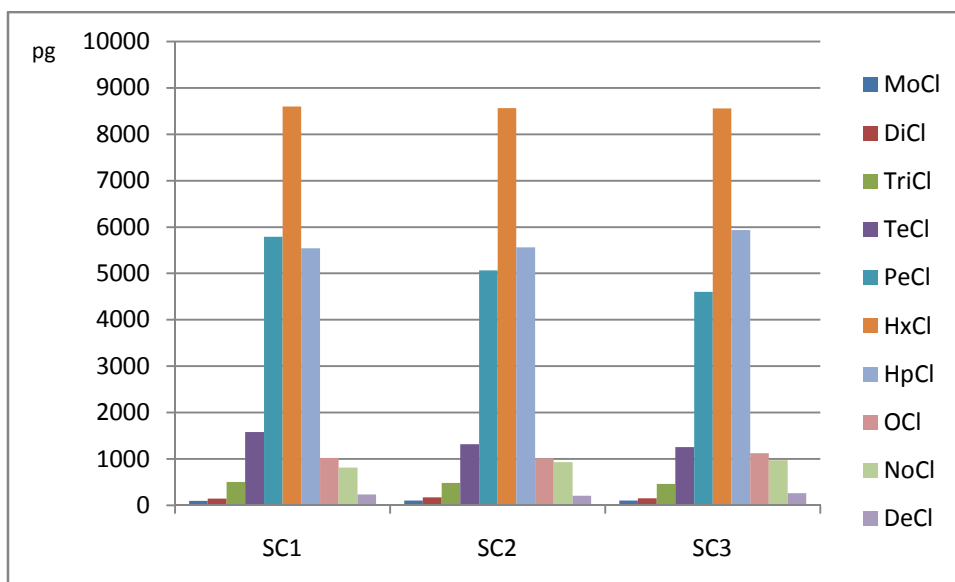


Figura 25: Confronto tra i valori ottenuti nelle tre repliche per ogni gruppo di omologhi di PCB.

Filtri

La valutazione della precisione della metodica per il materiale particolato ha portato deviazioni standard percentuali per gli IPA comprese tra 1% e 17% per la maggior parte dei congeneri, ad eccezione di quelli più leggeri dove la deviazione standard percentuale è del 33%, con una media totale del 12%.

L'errore relativo percentuale varia da un minimo del 5% a un massimo del 77%.

Il confronto tra i valori di concentrazione ottenuti nelle tre repliche e il valore di concentrazione certificato è rappresentato in Figura 26.

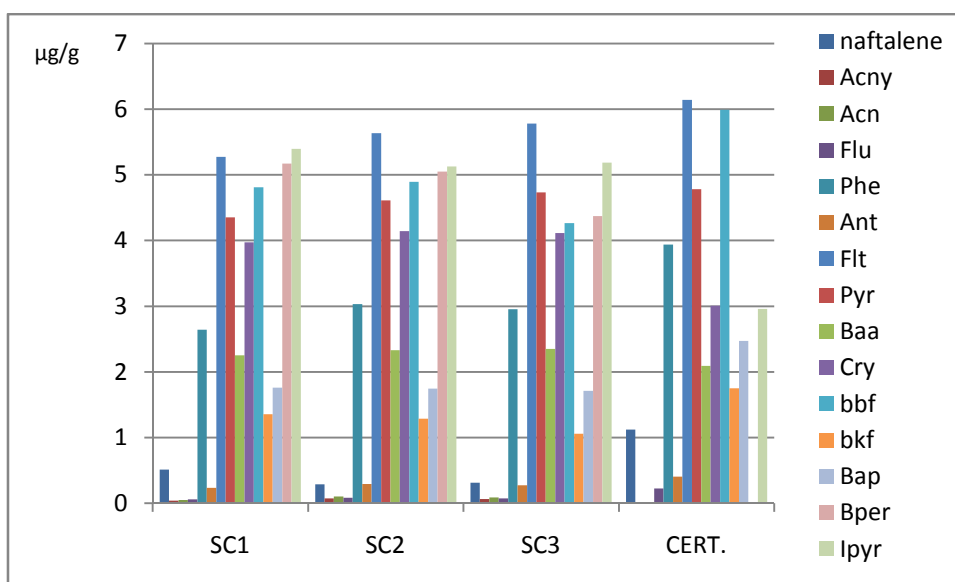


Figura 26: Confronto tra i valori di concentrazione ottenuti per singoli congeneri di IPA nelle tre repliche di analisi di *SRM 1649b* (SC1; SC2; SC3) e i rispettivi valori certificati (CERT.)

La deviazione standard per i PCB, in questa matrice, varia tra lo 0,2% e il 12%, con una media del 2%.

L'errore relativo percentuale è compreso tra 1% e 23%.

Il grafico in Figura 27 riassume i risultati ottenuti per i congeneri di PCB aventi un valore di concentrazione certificato.

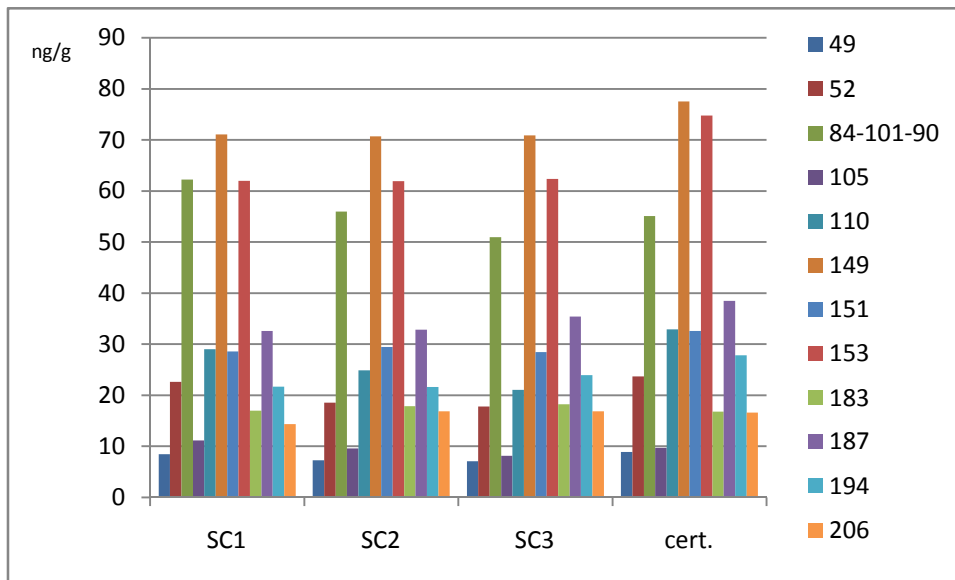


Figura 27: Confronto tra i valori di concentrazione ottenuti per singoli congeneri di PCB ottenuti nelle tre repliche di analisi di SRM 1649b (SC1; SC2; SC3) e i rispettivi valori certificati (cert.)

Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità strumentale (*Limit Of Detection, LOD*) può essere definito come il quantitativo minimo di sostanza che lo strumento può rilevare ottenendo un rapporto segnale su rumore uguale o superiore a 3.

Per ottenere i valori dei LOD sono state iniettate soluzioni di standard a concentrazioni sempre minori, fino ad ottenere un rapporto segnale rumore adatto a stimare il limite di rivelabilità.

Per i PCB è stato stimato, per ogni congenero, un LOD di 0,5 pg. I limiti di rivelabilità per gli altri analiti sono riportati in Tabella 16 e in Tabella 17.

Tabella 16: Tabella dei LOD strumentali per gli IPA in HRGC-LRMS.

IPA	LOD (pg)
Acenaftilene	0,001
Acenaftene	0,01
Fluorene	0,01
Fenantrene	0,01
Antracene	0,01
Fluorantene	0,01
Pirene	0,01
Benzo[<i>a</i>]antracene	1
Crisene	1
Benzo[<i>b</i>]fluorantene	1
Benzo[<i>k</i>]fluorantene	1
Benzo[<i>a</i>]pirene	1
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pirene	2
Benzo[<i>g,h,i</i>]perilene	2
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracene	2

Tabella 17: Tabella dei LOD strumentali per PCDD e PCDF in HRGC-HRMS.

PCDD - PCDF	LOD (pg)
2,3,7,8-TCDD	0,1
PeCDD	0,3
HxCDD	0,3
HpCDD	0,3
OCDD	0,2
TCDF	0,1
PeCDF	0,3
HxCDF	0,2
HpCDF	0,2
OCDF	0,2

3.6. Struttura finale della metodica

Filtri

I filtri vengono ridotti a pezzetti e inseriti nella *vessel*, l'estrazione viene eseguita tramite tre cicli al PLE® (100°C/1'500 psi) con miscela *n*-esano/diclorometano 1:1. All'estratto, raccolto in una provetta di vetro per Turbovap®, si aggiungono gli standard interni marcati ¹³C e, in seguito, lo si concentra a 23°C fino a raggiungere un volume di 500 µL. Vengono poi aggiunti 5 mL di *n*-esano per effettuare il cambio solvente, quindi si riconcentra fino a raggiungere 500 µL di volume.

Il campione così ottenuto viene trasferito in una siringa per PowerPrep™, iniettato in testa ad una colonnina in silice neutra e purificato eluendo la colonnina con un'aliquota da 50 mL di *n*-esano e una da 50 mL di miscela *n*-esano/diclorometano 1:1.

A questo punto il campione purificato viene ridotto ad un volume di 500 µL; ad esso viene poi aggiunto un tappo da 100 µL di iso-ottano, per limitarne l'evaporazione e quindi lo si riconcentra fino al volume finale di 100 µL. Infine vengono aggiunti gli standard di recupero e il campione concentrato viene chiuso in una *vial* da autocampionatore.

L'analisi del campione viene eseguita mediante HRGC-LRMS per la determinazione di IPA e PCB, mentre ci si avvale di una tecnica HRGC-HRMS per la determinazione di PCDD/PCDF. Tutte le analisi sono state effettuate tramite tecniche di acquisizione SIM. Per i dettagli riguardanti i parametri di analisi strumentale si rimanda ad Allegato 2 per HRGC-LRMS e ad Allegato 3 per HRGC-HRMS.

In Figura 28 è possibile vedere uno schema riassuntivo della metodica per i Filtri.



Figura 28: Schema della metodica messa a punto per il materiale particolato.

Condensato

Il condensato viene posto in un imbuto separatore da 250 mL e ad esso viene aggiunta una quantità nota di standard interni. Il campione viene estratto tramite tre cicli di agitazione utilizzando come solvente 10 mL di diclorometano.

La fase organica viene, in seguito, trasferita in un pallone da 250 mL e anidrificata mediante aggiunta di solfato di sodio (Na_2SO_4).

L'estratto così ottenuto viene poi concentrato a 23°C fino ad un volume di 500 μL . Da questo punto la procedura segue quella esposta per i filtri: purificazione con PowerPrep™, concentrazione a 500 μL , aggiunta dell'iso-ottano e concentrazione fino al volume finale di 100 μL .

L'analisi strumentale viene condotta tramite tecniche gascromatografiche accoppiate a spettrometria di massa.

In Figura 29 viene riassunto il metodo per il condensato.

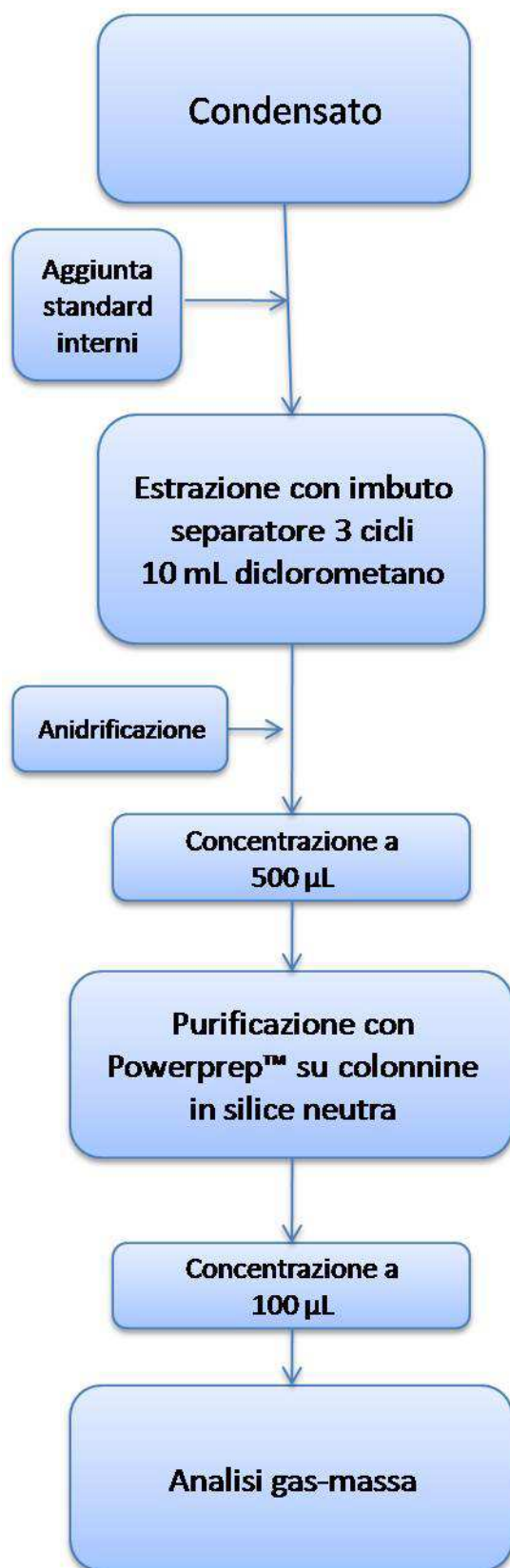


Figura 29: Schema della metodica messa a punto per il condensato.

Resina

La resina viene posta, insieme alla lana di vetro utilizzata per il campionamento, in una cella di estrazione per sistema ASE, ed estratta con tre cicli da 10 minuti ciascuno utilizzando una miscela *n*-esano/acetone 1:1.

L'estratto viene quindi trasferito quantitativamente in una provetta per Turbovap®, vengono aggiunti gli standard interni in quantità nota e il campione viene quindi ridotto fino ad un volume di 500 µL, ad una temperatura di 23°C.

Terminata la concentrazione, l'estratto viene sottoposto alla stessa procedura descritta per Filtri e Condensato: purificazione, concentrazione, analisi GC-MS.

Lo schema riassuntivo della metodica per le resine è riassunto in Figura 30.

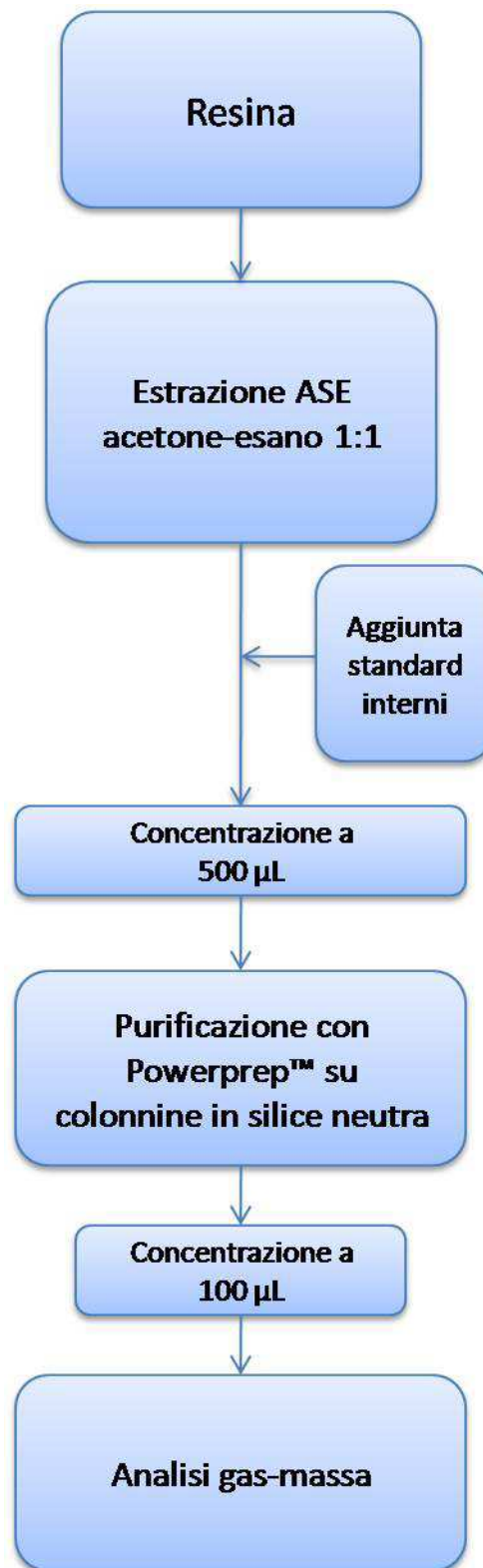


Figura 30: Schema della metodica messa a punto per la resina.

4. Applicazione della metodica a campioni reali

Come si è detto nell'introduzione (pagina 7), lo scopo finale di questo lavoro consiste nell'applicare questa metodica analitica a campioni reali, al fine di valutare l'impatto in atmosfera derivante da combustione di sarmenti. Allo scopo sono stati effettuati tre test di combustione presso la ditta Uniconfort di San Martino di Lupari (PD).

I test sono stati svolti in data 9 agosto 2012, 21 dicembre 2012 e 24 aprile 2013 (Tabella 18); i campionamenti sono stati condotti principalmente dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, mentre il campionamento di aprile ha visto il contributo diretto della nostra unità di ricerca.

Questi test hanno messo in evidenza alcune criticità nella fase di combustione in condizioni controllate dei sarmenti, in particolar modo per quanto riguarda la difficoltà di selezione e pulizia del materiale impiegato come combustibile.

Assieme al cippato di sarmenti, infatti, in caldaia sono stati rinvenuti residui plastici derivanti dalle pratiche di vigneto. In particolare si ha avuto riscontro della presenza di resti di sacchi di trasporto e *shelter* (tubi in materiale plastico per la protezione della base delle piante) mescolati insieme al materiale di potatura.

Tabella 18: Date di campionamento e volumi campionati.

Campionamento - Data	Volume campionato (m ³)	Volume campionato (Nm ³)
A - 09/08/2012	2,207	1,985
B - 21/12/2012	3,021	2,963
C - 24/04/2013	1,605	1,470

Per ogni campione sono state raccolte le tre differenti matrici: particolato (filtri), condensato, volatili (resina).

Ogni matrice è stata estratta separatamente per poter valutare la distribuzione degli analiti nelle diverse fasi.

Ai campioni dei filtri e della resina è stato associato un bianco di campo, ossia un filtro e una cartuccia di resina che hanno subito lo stesso trattamento dei campioni: i bianchi sono stati portati in campo, inseriti nel campionatore e riportati in laboratorio. Per il condensato questa procedura non è possibile e, quindi, si è deciso di valutare il bianco effettuando una riestrazione del campione. La soluzione acquosa rimasta dopo l'estrazione è stata lavata una volta con un'aliquota di diclorometano. Il solvente utilizzato è stato scartato e, in seguito, il campione è stato estratto tramite tre aliquote da 10 mL di diclorometano ciascuna.

A causa di valori di bianchi troppo elevati (come evidenziato in Figura 31) si è scelto di non determinare i PCB nei campioni di resina.

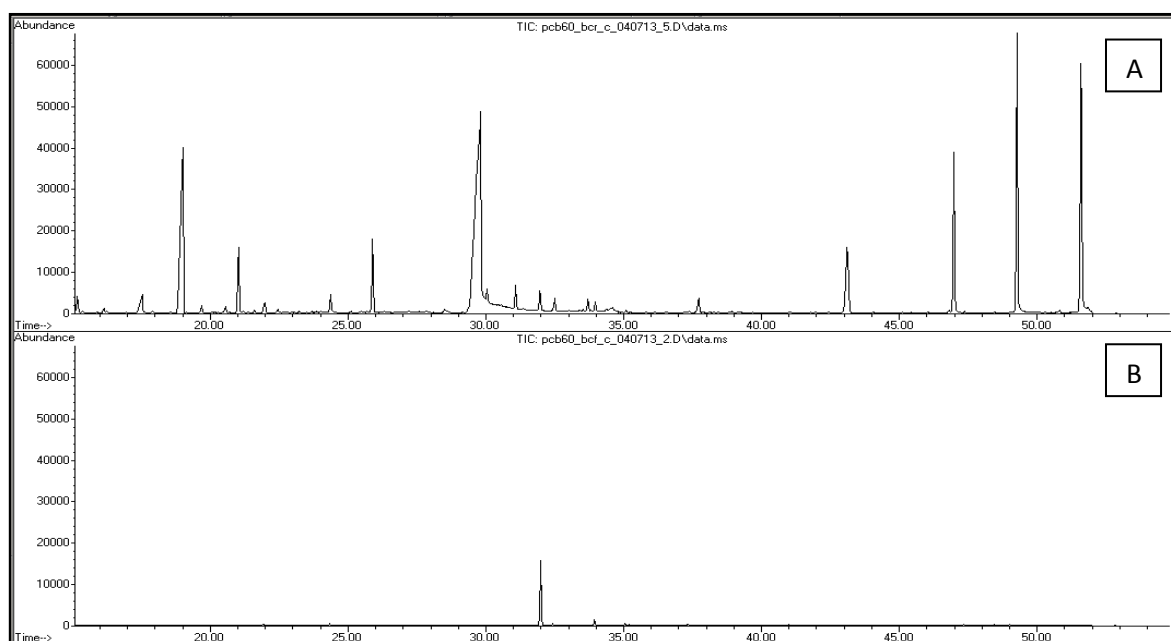


Figura 31: Confronto tra i cromatogrammi (TIC) dei PCB in campioni di bianchi relativi ad una Resina (A) ed un Filtro (B).

Per le altre matrici, nel caso di valori dei bianchi superiori a un decimo del valore del campione, si è scelto di sottrarre alla concentrazione rilevata nel campione quella del relativo bianco.

4.1. Risultati e Discussione

Si andranno ora ad esporre i risultati conseguiti dall'analisi dei campioni ottenuti nelle tre campagne di campionamento.

IPA

Vengono di seguito riportati i dati ottenuti dall'analisi degli IPA, evidenziando la ripartizione dei congeneri nelle tre fasi: Filtri (F), Condensato (C) e Resina (R).

Le concentrazioni totali trovate variano da un minimo di $4,12 \mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ fino ad un massimo di $14,3 \mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. I recuperi si assestano intorno al 45% con valori che spaziano da 24% a 84%.

I dati ottenuti sono riassunti in Tabella 19.

Tabella 19: Concentrazioni di IPA espresse in $\text{ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$ per ogni campagna e per le tre differenti matrici. F: filtri, C: condensato, R: resina. LOD: limite di rivelabilità.

$\text{ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$	Campagna A			Campagna B			Campagna C		
	F	C	R	F	C	R	F	C	R
<i>Naftalene</i>	10,2	124	1'488	10,1	28,4	2'052	11,6	152	2'492
<i>Acenaftilene</i>	0,348	34,6	417	2,01	36,6	769	3,85	188	1'993
<i>Acenaftene</i>	0,625	3,71	6,68	0,225	0,261	3,30	0,210	1,99	4,19
<i>Fluorene</i>	0,592	7,47	18,7	0,210	1,15	10,8	0,522	17,6	21,4
<i>Fenantrene</i>	7,83	527	456	10,7	164	480	31,5	619	1'408
<i>Antracene</i>	1,56	35,0	21,8	0,930	12,2	37,1	2,73	25,2	74,9
<i>Fluorantene</i>	7,41	381	24,0	27,8	371	66,5	216	1'423	1'073
<i>Pirene</i>	17,7	317	13,5	48,2	514	61,4	323	2'145	1'510
<i>Benzo[a]antracene</i>	4,23	25,6	0,246	17,4	33,4	0,220	18,9	31,5	1,49
<i>Crisene</i>	8,80	82,3	1,036	31,1	69,0	0,665	63,0	103,9	4,37
<i>Benzo[b]fluorantene</i>	4,31	14,6	0,451	13,1	15,5	0,216	38,6	44,0	1,42
<i>Benzo[k]fluorantene</i>	1,55	7,93	0,0992	3,28	15,2	0,0499	9,47	11,0	0,190
<i>Benzo[a]pirene</i>	4,52	5,55	2,85	9,18	8,92	1,99	15,1	16,8	1,80
<i>Benzo[g,h,i]perilene</i>	11,5	1,77	0,114	3,50	8,20	< LOD	16,6	14,8	< LOD
<i>Indeno[1,2,3,c,d]pirene</i>	22,3	5,06	0,291	24,7	17,8	< LOD	149	37,6	< LOD
<i>Totali matrici</i>	103,5	1'573	2'450	202	1'295	3'484	899	4'831	8'585
<i>Totali</i>			4'127			4'982			14'316

Dall'analisi dei dati si è ottenuto un grafico rappresentante la ripartizione tra le diverse fasi degli analiti (visibile in Figura 32), il quale mostra un andamento piuttosto costante nei tre campionamenti.

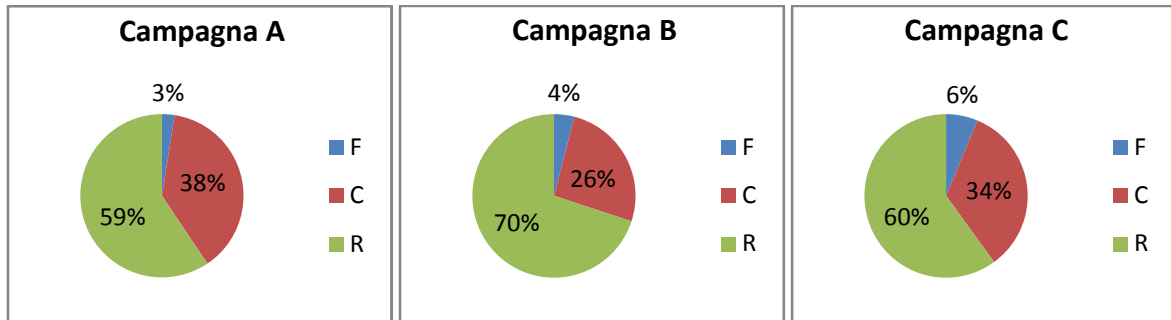


Figura 32: Ripartizione dei valori delle concentrazioni totali di IPA nelle tre matrici. F: filtri, C: condensato, R: resina.

Si è voluta approfondire, inoltre, la ripartizione di ogni singolo congenere nelle tre matrici. I risultati di tale indagine sono visibili in Figura 33.

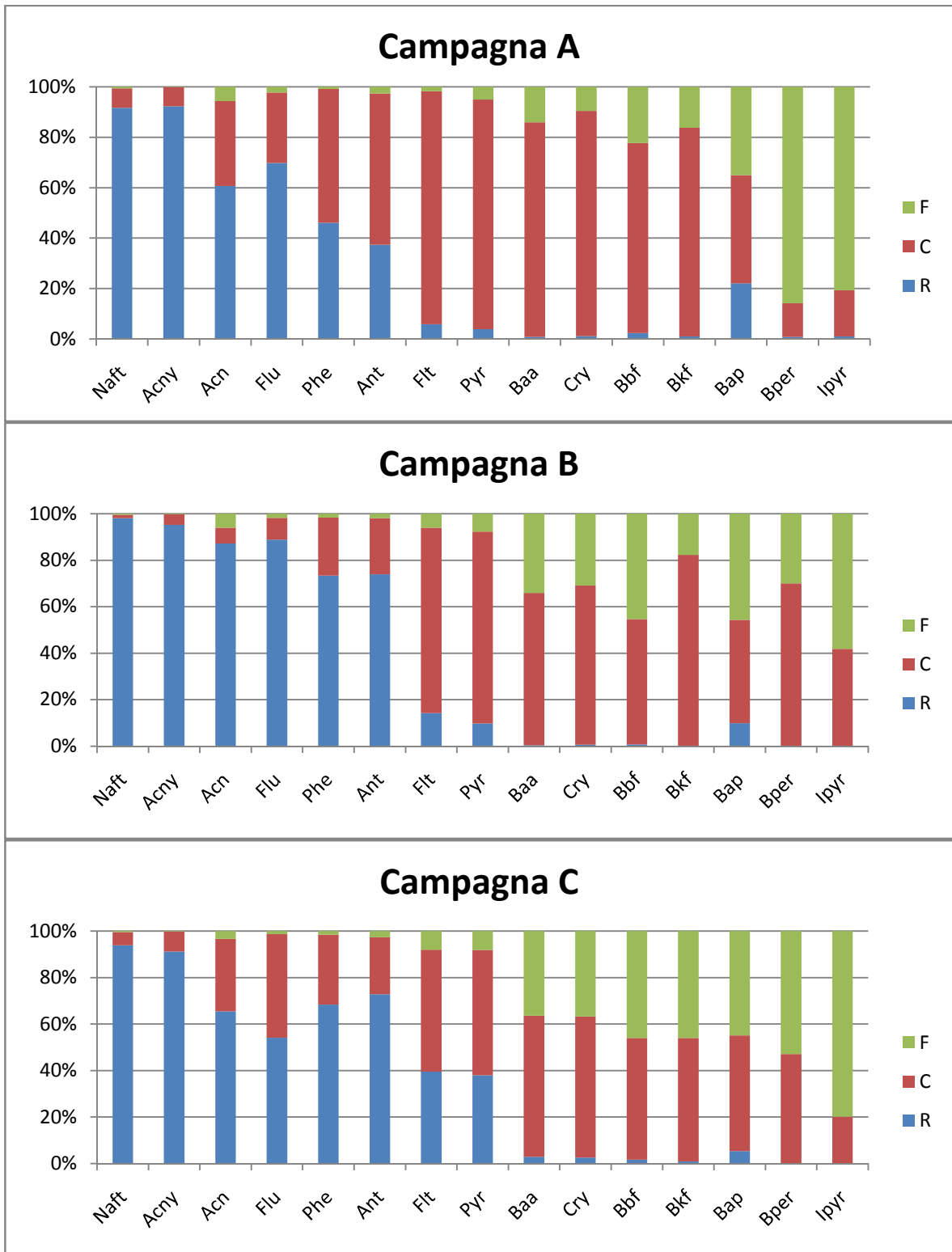


Figura 33: Ripartizione delle concentrazioni di ogni congener IPA nelle tre diverse matrici per le tre campagne di campionamento. F: filtri, C: condensato, R: resina.

Anche in questo caso l'andamento della ripartizione resta relativamente costante e mostra una differente distribuzione al variare del peso molecolare degli analiti.

I congeneri più leggeri, come naftalene, acenaftene, acenaftilene, fluorene, fenantrene e antracene, si ripartiscono principalmente nella fase gassosa, quindi si adsorbono alla resina.

I congeneri più pesanti, quali crisene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, benzoperilene e indenopirene, invece, si ripartiscono soprattutto nel materiale particolato e, quindi, si depositano sul filtro.

I congeneri con peso intermedio, infine, finiscono principalmente nel condensato.

Tale distribuzione risulta essere coerente con quella prevista e può essere spiegata dalla diminuzione della tensione di vapore all'aumentare della massa molecolare del congenere in esame.

Le concentrazioni totali trovate nei campioni risultano inferiori a quelle indicate dai limiti di legge sia per i grandi impianti ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ per singolo composto), sia per quelle, ben più restrittive, relative agli inceneritori ($10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ come somma di 10 composti).

PCB

Saranno ora esposti i valori di concentrazione rilevati per i PCB nelle tre campagne di campionamento. Come già accennato a pagina 78, a causa di una contaminazione dei bianchi di resina molto elevata, non è stato possibile determinare la concentrazione degli analiti in questa matrice.

Le concentrazioni riscontrate (riassunte in Tabella 20) variano da un minimo di $5,31 \text{ ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ad un massimo di $68,9 \text{ ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$.

I recuperi della metodica variano da 17% a 76% con un valore medio del 40%.

Tabella 20: Concentrazioni di PCB espresse in $\text{pg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, nelle due matrici analizzate F: filtri, C: condensato. LOD: limite di rivelabilità.

$\text{pg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	Campagna A		Campagna B		Campagna C	
	F	C	F	C	F	C
MoCl	< LOD	5'444	< LOD	413	201	780
DiCl	< LOD	7'626	53,4	145	847	2'390
TriCl	583	4'242	58,5	227	< LOD	3'244
TeCl	47,5	2'318	15,7	297	281	5'928
PeCl	< LOD	3'600	4,10	736	155	8'481
HxCl	< LOD	11'384	< LOD	1'645	137	26'844
HpCl	< LOD	10'289	< LOD	1'110	257	17'866
OCl	< LOD	1'136	< LOD	188	< LOD	1'406
NoCl	1,58	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
DeCl	< LOD	34,8	< LOD	17,8	< LOD	< LOD
Totali matrice	633	46'413	132	5'180	1'998	66'938
Totali		47'045		5'312		68'936

I risultati ottenuti mostrano una ripartizione preferenziale per il condensato, portando a valori, per il materiale particolato, al di sotto del limite di rivelabilità. La ripartizione preferenziale per il condensato è mostrata in Figura 34.

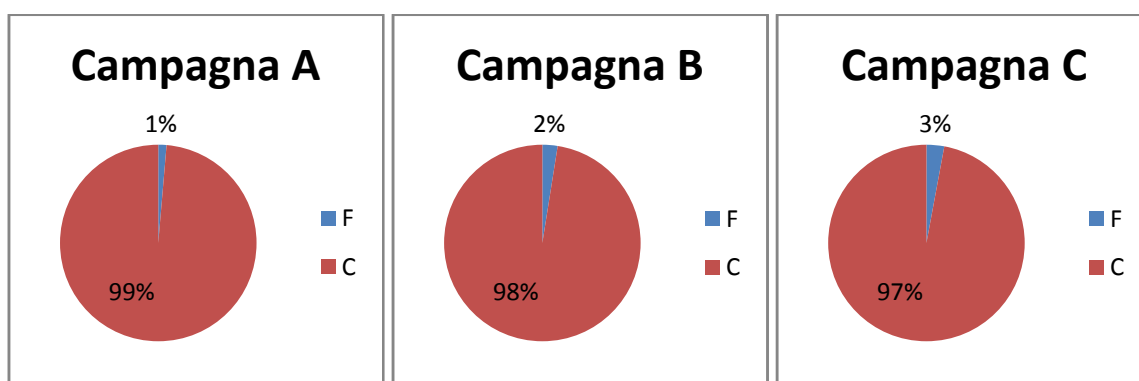


Figura 34: Andamento della distribuzione dei congeneri di PCB nelle due matrici in analisi. F: filtri, C: condensato.

Anche per questa classe di composti i valori rilevati sono al di sotto dei limiti di legge.

PCDD e PCDF

Come accennato nel paragrafo relativo la messa a punto, l'analisi di PCDD/PCDF nei sarmenti combusti ha portato a valori inferiori al limite di rivelabilità.

Tale andamento era previsto e può dipendere dalla bassa percentuale di cloro presente nei sarmenti (0,008%).

Inoltre, le concentrazioni tipicamente basse di questi analiti, richiederebbero volumi di campionamento molto maggiori.

In fase di valutazione delle emissioni si è comunque voluto stabilire se i valori delle concentrazioni fossero superiori ai limiti di legge; per farlo si è stimata la massima concentrazione non rilevabile e la si è paragonata ai valori limite.

Sulla base dei LOD si è stimata una concentrazione massima non rilevabile di $30 \text{ pg}\cdot\text{Nm}^{-3}$.

Il valore così ottenuto risulta inferiore ai $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ previsti dal D.Lgs 152/06 e anche inferiore al limite imposto per gli inceneritori (D.Lgs 133/05) di $0,1 \text{ ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$.

5. Conclusioni

Il lavoro svolto ha permesso di comprendere le problematiche derivanti dalle procedure di sviluppo di una metodica analitica.

In questo lavoro di tesi è stato possibile mettere a punto una metodica analitica capace di determinare simultaneamente policlorobifenili, policlorodibenzo-p-diossine, policlorodibenzofurani e idrocarburi policiclici aromatici in campioni di fumi, derivanti da combustioni in condizioni controllate di sarmenti.

L'applicazione della metodica al materiale certificato ha reso possibile effettuare una stima di precisione ed esattezza.

I risultati relativi alla precisione sono stati soddisfacenti, indicando la presenza di poche fonti di errori casuali.

La valutazione dell'esattezza ha portato a risultati positivi soprattutto per quanto riguarda il condensato; i valori riscontrati mostrano un errore sistematico che porta ad una leggera sottostima, soprattutto per alcuni gruppi di omologhi di PCB.

L'applicazione ai campioni reali raccolti durante le campagne ha mostrato che la metodica è in grado di rilevare gli analiti di interesse a concentrazioni ben inferiori ai limiti di legge, senza incorrere in interferenze strumentali derivanti dalla matrice.

Le concentrazioni rilevate sono ben al di sotto dei limiti imposti dal D.Lgs 152/2006, indicando che l'utilizzo di sarmenti come biocombustibile non presenta rischi dal punto di vista della contaminazione da inquinanti organici persistenti. Inoltre, anche prendendo come punto di riferimento i valori limite di emissione imposti agli inceneritori, ben più restrittivi, le concentrazioni riscontrate risultano inferiori alla soglia stabilita dalla legge.

Le analisi condotte in parallelo dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova hanno tuttavia evidenziato un'emissione di particolato totale piuttosto elevata. Ciò richiederebbe l'utilizzo di filtri e abbattitori che renderebbero quindi l'utilizzo dei sarmenti poco vantaggioso a livello economico per caldaie di piccole dimensioni.

Durante lo svolgimento del lavoro si sono riscontrate numerose difficoltà. Le maggiori complessità sono state rilevate durante la messa a punto della fase estrattiva del materiale particolato. Questa matrice, infatti, differisce dal *fly ash* normalmente analizzato e derivante da inceneritori.

Una fonte di criticità non sottovalutabile è rappresentata dalle procedure di combustione e campionamento: come già detto, infatti, non è possibile garantire la pulizia del combustibile; la presenza di pezzi di materiale plastico potrebbe quindi comportare un apporto di cloro tale da permettere la formazione occasionale di PCDD e PCDF.

Inoltre, le basse concentrazioni degli analiti di interesse (PCDD/F), richiederebbero un maggior volume di campionamento, che però esigerebbe maggiori quantitativi di combustibile, non disponibili durante il lavoro di messa a punto.

Un parametro particolarmente critico, infine, risulta la scelta del materiale adsorbente per la frazione gassosa; si è visto come la resina utilizzata non sia adatta a questo tipo di analisi a causa di concentrazioni di PCB troppo elevate nei bianchi. Un sostituto adeguato potrebbe essere rappresentato dai PUF (*Poly-Urethane Foam*): questi supporti in schiuma di poliuretano, infatti, possono essere decontaminati prima dell'utilizzo e possono presentare bianchi non contaminati né da PCB, né da PCDD e PCDF.

Resta, inoltre, da ottimizzare il metodo per PCDD e PCDF andando, quando possibile, ad aumentare i volumi di campionamento.

In conclusione, il metodo sviluppato risulta adatto allo scopo prefissato, tuttavia, risulta necessario svolgere altre prove di combustione variando, ad esempio, il tipo di combustibile o le condizioni di stagionatura e umidità del legno. Un maggior numero di dati permetterà, infatti, di valutare in modo più accurato se la combustione in condizioni controllate dei sarmenti, o più in generale di biomasse, possa arrecare danno all'ambiente e alla salute umana.

I risultati di questo lavoro di tesi sono stati presentati al XXIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica della SCI (Sestri di Levante, GE, 15 – 19 settembre 2013) alla sessione di Ambiente e *green chemistry* (Allegato 6).

Allegati

Allegato 1: Caratteristiche delle soluzioni madre utilizzate per realizzare le soluzioni di standard.

Allegato 2: Condizioni strumentali HRGC-LRMS.

Allegato 3: Condizioni strumentali HRGC-HRMS.

Allegato 4: Cromatogrammi (TIC) dei composti analizzati.

Allegato 5: Analisi merceologica dei sarmenti.

Allegato 6: Estratto degli atti del XXIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica della SCI.

Allegato 1

Caratteristiche delle soluzioni madre utilizzate per realizzare le soluzioni di standard.

Policlororodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani (PCDD e PCDF)

EDF-5999-2.5ML	Method 1613 Internal Standard Spiking Solution	2.5 mL in Nonane
Labeled Component		Concentration (ng/mL)
1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)		200
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)		200

EDF-7999	Method 1613 Precision and Recovery Standard Solution	200 µl in Nonane
Unlabeled Dioxins & Furans	EDF-7999 Concentration (ng/mL)	EDF-7999-10x Concentration (ng/mL)
2,3,7,8-TCDD	40	400
2,3,7,8-TCDF	40	400
1,2,3,7,8-PeCDD	200	2000
1,2,3,7,8-PeCDF	200	2000
2,3,4,7,8-PeCDF	200	2000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	200	2000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	200	2000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	200	2000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	200	2000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	200	2000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	200	2000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	200	2000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	200	2000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	200	2000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	200	2000
OCDD	400	4000
OCDF	400	4000

EDF-8999-4	Method 1613 Labeled Compound Stock Solution	4 X 0.5 mL in Nonane
Labeled Component	Concentration (ng/mL)	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran (¹³ C ₁₂ ,99%)	100	
Octachlorodibenzo-p-dioxin (¹³ C ₁₂ ,99%)	200	

Policlorobifenili (PCB)

PCB Congener MIX #1			
M-1668A-1-0.01X		1 x 1 mL	
At stated conc. in Isooctane		83 comps.	
3-Chlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,6-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2',3,4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,5-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4,5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2',3,3',4,5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,5-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	3,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,5,6,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4,6-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',6-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4',6-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2',3,5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4',5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,5,6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2',3,4-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,3',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3',5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4,5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,4,5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3',4-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,3',4,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,4,4',5,6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4,4',6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)

2,2',3,4-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,6,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3',5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,4',5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3',4,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4',5,6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3',4,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,6,6'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,5',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,5',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,4,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,4,6'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,3,3',5',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,3',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5',6-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,3',4,4',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5,6-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,4,4'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',3,3',4-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)		
PCB Congener MIX #2			
M-1668A-2-0.01X			1 x 1 mL
At stated conc. in Isooctane			54 comps.
2,4-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,4',5,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,4-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,6-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,6,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,4'-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,3',5,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,4',5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',5,6'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,6'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',5',6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',5,5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3',4,4',5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,4,6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',4',6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,5,6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',4,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3',5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)

2,3,4,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3',4-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',6,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,4,4'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,5,6'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,4',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,4',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,3,3',4,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
PCB Congener MIX #3			
M-1668A-3-0.01X			1 x 1 mL
At stated conc. in Isooctane			29 comps.
3,4'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,4,5,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,4,5-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3'-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',4,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,6'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4',5,6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,5,6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3',6-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,3'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3',4,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4',5',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2',3,4,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',6-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,3',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4,4',5,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,5,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,3',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,3,3',5,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)		
PCB Congener MIX #5			
M-1668A-5-0.01X			1 x 1 mL
At stated conc. in Isooctane			28 comps.
2-Chlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3',4,6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
4-Chlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2',3,4,5,6'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
4,4'-Dichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',6-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
3,4,4'-Trichlorobiphenyl	(2.5 µg/mL)	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)
2,2',3,5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)

2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,3,3',4'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)
2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl	(5.0 µg/mL)	Decachlorobiphenyl	(7.5 µg/mL)

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

PAH Mix 9 - (US-EPA 16)	
Acenaphthene	Chrysene
Acenaphthylene	Dibenzo[a,h]anthracene
Anthracene	Fluoranthene
Benzo[a]anthracene	Fluorene
Benzo[b]fluoranthene	Indeno[1,2,3,c,d]Pyrene
Benzo[k]fluoranthene	Naphthalene
Benzo[g,h,i]perylene	Phenanthrene
Benzo[a]pyrene	Pyrene
10 ng/µL in cicloesano	

Allegato 2

Condizioni strumentali HRGC-LRMS.

PCB condizioni GC

Injection volume: 3 µL			
Oven		Column	
Equilibration Time	1 min	HP-5MS	
Oven Program	On	60 m x 250 µm x 0.25 µm	
90°C for 1 min		(Initial)	90°C
Then 20°C/min to 150°C for 8 min		Pressure	23.492 psi
then 4°C/min to 235°C for 10 min		Flow	1.2 mL/min
then 12°C/min to 290°C for 7 min			
Run Time	54.833 min		
25 min (Post Run)	305°C		
Thermal Aux {MSD Transfer Line}		Inlet He	
Heater	On	Mode	Splitless
Temperature Program	On	Heater	On 290°C
300°C for 0 min		Pressure	On 23.492 psi
Run Time	54.833 min		

PCB condizioni MS

Parametri SIM	
GROUP 1	
Group Start Time:	15.00
Ions In Group:	188.00; 200.10; 222.00
GROUP 2	
Group Start Time:	23.00
Ions In Group:	222.00; 234.00; 256.00; 268.00
GROUP 3	
Group Start Time:	28.00
Ions In Group:	256.00; 291.90; 304.00; 325.90
GROUP 4	
Group Start Time:	35.00
Ions In Group:	291.90; 304.00; 325.90; 337.90; 359.80; 371.90

GROUP 5

Group Start Time: 39.70

Ions In Group: 325.90; 337.90; 359.90; 371.90; 393.80

GROUP 6

Group Start Time: 43.00

Ions In Group: 359.80; 371.90; 393.80; 405.80; 429.80

GROUP 7

Group Start Time: 48.40

Ions In Group: 393.80; 405.80; 429.80; 441.80; 463.70; 475.80

GROUP 8

Group Start Time: 52.00

Ions In Group: 497.70; 509.70

IPA condizioni GC

Injection volume: 3 µL	
Oven	Column
Equilibration Time 1 min	HP-5MS
Oven Program On	60 m x 250 µm x 0.25 µm
70°C for 1.5 min	(Initial) 70°C
then 10°C/min to 150°C for 10 min	Pressure 18.544 psi
then 3°C/min to 280°C for 23 min	Flow 1 mL/min
then 20°C/min to 300°C for 0 min	
Run Time 86.833 min	
30 min (Post Run) 305°C	
Thermal Aux {MSD Transfer Line}	Inlet He
Heater On	Mode Splitless
Temperature Program On	Heater On 300°C
300°C for 0 min	Pressure On 18.544 psi

IPA condizioni MS

Parametri SIM

GROUP 1

Group Start Time: 10.00

Ions In Group: 128.10;134.10

GROUP 2

Group Start Time: 17.00
Ions In Group: 152.05; 154.10; 158.10; 160.10

GROUP 3

Group Start Time: 23.50
Ions In Group: 166.10; 172.10; 176.15

GROUP 4

Group Start Time: 31.00
Ions In Group: 178.10; 184.10

GROUP 5

Group Start Time: 42.00
Ions In Group: 202.10; 205.10; 208.10

GROUP 6

Group Start Time: 50.00
Ions In Group: 228.10; 234.10

GROUP 7

Group Start Time: 60.00
Ions In Group: 252.10; 256.10; 258.10

GROUP 8

Group Start Time: 73.00
Ions In Group: 276.10; 278.10; 282.10; 284.15; 288.15

Allegato 3

Condizioni strumentali HRGC-HRMS.

PCDD/PCDF parametri GC

Injection volume: 2 µL
GC descriptor: df60_190304_1
Injector: 290 deg
Transfer Line: 295 deg
Column: 150 deg at 0.0 minutes
150 deg at 1.0 minutes
200 deg at 11.0 minutes
235 deg at 22.7 minutes
235 deg at 32.7 minutes
290 deg at 37.3 minutes
290 deg at 87.3 minutes
Inlet: Splitless Mode

PCDD/PCDF parametri MS

Mid Time Windows				
	Start	Measure	End	Cycletime
# 1	18:00 min	8:30 min	26:30 min	0.50 sec
# 2	26:30 min	6:30 min	33:00 min	0.50 sec
# 3	33:00 min	4:30 min	37:30 min	0.50 sec
# 4	37:30 min	4:00 min	41:30 min	0.50 sec
# 5	41:30 min	5:30 min	47:00 min	0.50 sec
# 6	47:00 min	7:30 min	54:30 min	0.50 sec

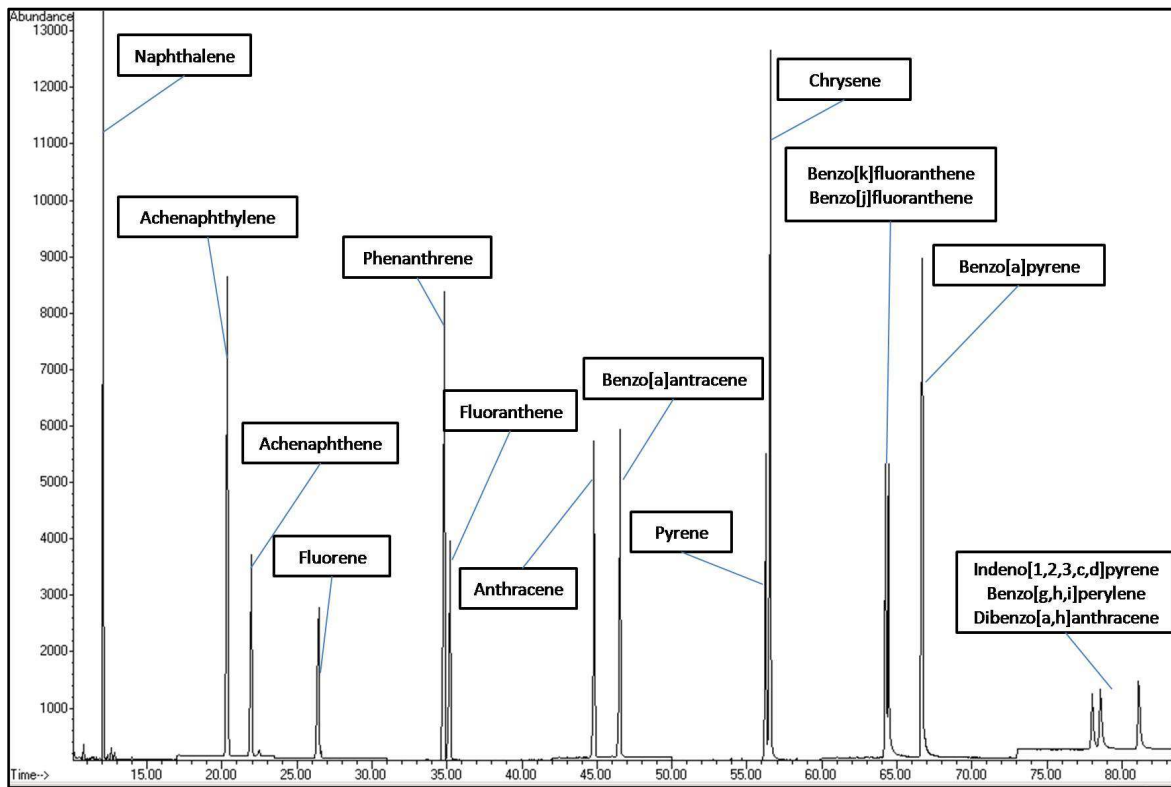
Mid Masses	
Window # 1	Window # 2
mass	mass
301.9627	303.9014
303.9597	305.8988
337.9208	315.9419
339.9178	317.9389

371.8818 373.8788	319.8965 321.8937 327.8847 331.9368 333.9339 371.8818 373.8788
Window # 3 mass 339.8598 341.8569 351.9000 353.8570 353.8970 355.8547 365.8970 367.8949	Window # 4 mass 373.8206 375.8179 385.8609 387.8580 389.8157 391.8128 401.8559 403.8529
Window # 5 mass 407.7817 409.7789 419.8220 421.8191 423.7767 425.7738 435.8169 437.8140	Window # 6 mass 441.7428 443.7399 453.7830 455.7801 457.7378 459.7349 469.7780 471.7750

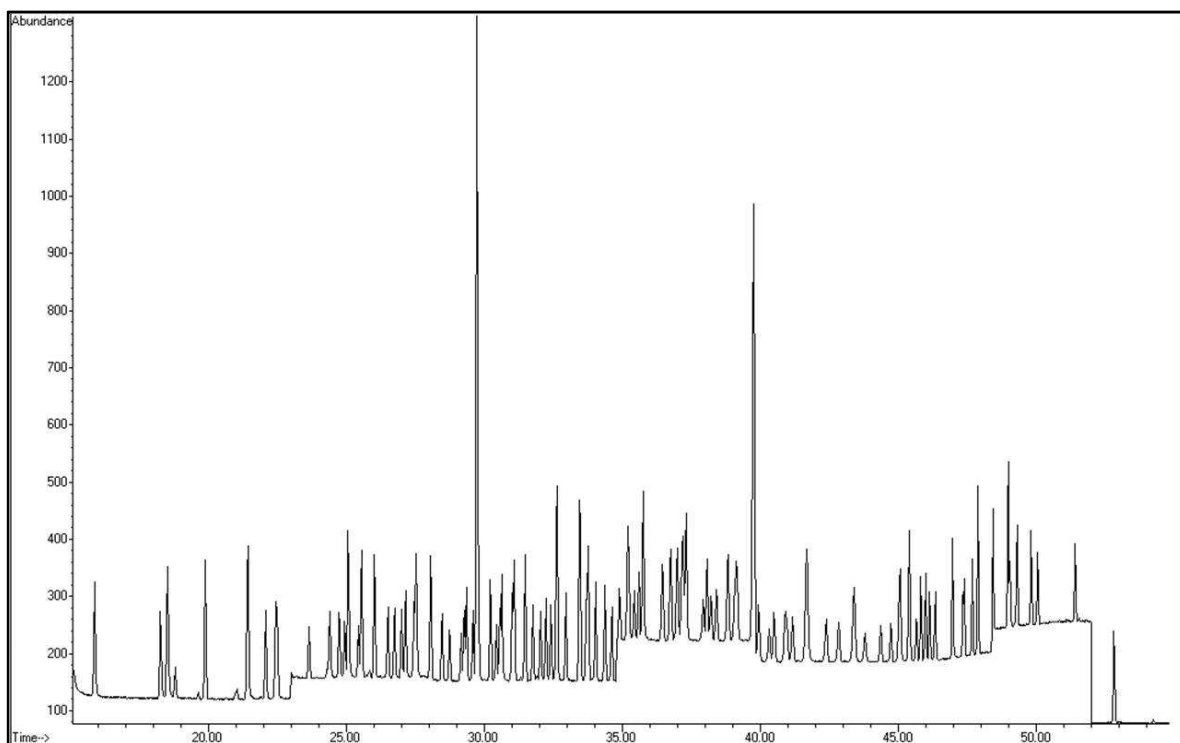
Allegato 4

Cromatogrammi dei composti analizzati.

IPA



PCB



Congenere		Tempo di ritenzione
PCB	77	36,192
PCB	123	37,648
PCB	118	37,801
PCB	114	38,584
PCB	105	39,697
PCB	126	42,328
PCB	167	43,995
PCB	156	45,497
PCB	157	45,806
PCB	169	47,283
PCB	180	46,361
PCB	189	48,737

Allegato 5

Analisi merceologica dei sarmenti utilizzati per le prove di combustione. Le analisi del cippato sono state svolte dall'Università degli Studi di Padova.

Contenuto idrico	Ceneri	Massa volumica cippato	Potere calorifico anidro		Potere calorifico tal quale		
			Ceneri incluse	Ceneri escluse (media 3,08%)	Potere calorifico ceneri incluse al momento dell'analisi	Contenuto idrico al momento dell'analisi	Potere calorifico ceneri incluse al momento della combustione (media contenuto idrico campionato presso l'impianto 13,07%)
%	%ss	kg·m ⁻³	MJ·kg ⁻¹	MJ·kg ⁻¹	MJ·kg ⁻¹	%	MJ·kg ⁻¹
13,1	3,08	161	18,1	18,7	15,9	10,7	15,4
Lignina	Cellulosa	Emicellulosa	C	H	N	S	Cl
%ss	%ss	%ss	%ss	%ss	%ss	%ss	%ss
20,6	42,2	21,2	45,6	6,09	0,620	0,0322	0,00820

Allegato 6

Estratto degli atti del XXIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica della SCI.

O64 - DETERMINATION OF POPs FROM COMBUSTION OF VINEYARD PRUNING RESIDUES IN CONTROLLED SYSTEM

E. Marchiori¹, C. Giorio², A. Perazzolo³, S. Zambon¹, L. Soldà³, A. Tapparo³, R. Piazza^{1,4}

¹Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, Ca'Foscari University, Venice, Italy.

²Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, UK.

³Department of Chemical Sciences, University of Padova, Padova, Italy.

⁴CNR-IDPA, Venice, Italy.

The development of an analytical method for the determination of three classes of persistent organic pollutants (POPs) from combustion of vine pruning residues is presented. The Italian law (D.Lgs. 205/2010) prohibits the disposal of vine pruning residues by open fire. This can turn into an opportunity to exploit this waste as an energy source. The proposed method aims at evaluating the impact in the atmosphere resulting from the combustion of the vines shoots, in order to determine if they are suitable for being used (and in which conditions) as biofuel. This work is part of a larger project: PRO.S.E.C.CO (Sustainable PROduction of Energy by Combustion and COmpost) is a research project supported by Veneto Region (measure 124 of the Rural Development Plan), coordinated by the University of Padova in collaboration with winery farms and Agencies of Conegliano-Valdobbiadene DOCG wine production area.

Chemical analyses of polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzo-furans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were carried out. Great effort was put into creating a simple and effective method without pre-separation of these classes of analytes prior to GC analysis, in order to save time and materials. The state of the art of determination of PCDD/Fs in fly ash from waste incinerators or metallurgical plants is well described by many authors. However, very few papers deal with POPs production from agricultural residues combustion. Samples were collected, after combustion in controlled atmosphere in a medium-size wood boiler, by an isokinetic sampling line. Three matrices were collected: fly ash, condensed and gas. The fly ash samples, collected on quartz fiber filters, and the flue gas samples, adsorbed on a XAD resin, were extracted via Pressurized Liquid Extraction (PLE). The condensate samples were extracted via liquid-liquid extraction. All the three samples were purified by preparative liquid chromatography by using an automated system (Power Prep), and finally analyzed by chromatographic techniques such as HRGC-LRMS and HRGC-HRMS. First results show a significant different distribution pattern of congeners of the analytes in the three matrices in analysis.

Glossario e elenco delle abbreviazioni

SIGLA	SIGNIFICATO
Acn	Acenaftene
Acny	Acenaftilene
Ant	Antracene
Baa	Benzo[a]antracene
Bap	Benz[a]pirene
Bbf	Benzo[b]fluorantene
Bkf	Benzo[k]fluorantene
Bper	Benzo[g,h,i]perilene
Cry	Crisene
DeCB	Decaclorobifenile
DiCB	Diclorobifenile
DOCG	Denominazione di Origine Controllata e Garantita
EPA	<i>Enviromental Protection Agency</i>
Flt	Fluorantene
Flu	Fluorene
GC-MS	Gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa
HpCB	Eptaclorobifenile
HpCDD	Eptaclorodibenzo-p-diossina
HpCDF	Eptaclorodibenzofurano
HRGC	Gas cromatografia ad alta risoluzione
HRMS	Spettrometria di massa ad alta risoluzione
HxCB	Esaclorobifenile
HxCDD	Esaclorodibenzo-p-diossina
HxCDF	Esaclorodibenzofurano
IPA (PAH)	Idrocarburi Policiclici Aromatici
Ipyr	Indeno[1,2,3-c,d]pirene
IUPAC	unione internazionale di chimica pura ed applicata (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LOD	Limite di rivelabilità
LRMS	Spettrometria di massa a bassa risoluzione
m/z	Rapporto massa/ carica degli ioni
MoCB	Monoclorobifenile
Naft	Naftalene
NoCB	Nonaclorobifenile
OCB	Ottaclorobifenile
OCDD	Ottaclorodibenzo-p-diossina
OCDF	Ottaclorodibenzofurano
PCB	Policlorobifenili
PCDD	Policlorodibenzo-p-diossine
PCDF	Policlorodibenzofurani

PeCB	Pentaclorobifenile
PeCDD	Pentaclorodibenzo-p-diossina
PeCDF	Pentaclorodibenzofurano
Phe	Fenantrene
POPs	Inquinanti organici persistenti (<i>Persistent Organics Pollutants</i>)
PRO.S.E.C.CO.	PROduzione Sostenibile di Energia da Combustibile e di Compost
Pyr	Pirene
TCDD	Tetraclorodibenzo-p-diossina
TCDF	Tetraclorodibenzofurano
TeCB	Tetraclorobifenile
TEF	Fattore di tossicità equivalente (<i>Toxic Equivalency Factor</i>)
TEQ	Quoziente di tossicità equivalente (<i>Toxic Equivalency Quotient</i>)
TIC	Total Ion Current
TriCB	Triclorobifenile
UNI-EN	Norma indicata dall'ente Nazionale Italiano di Unificazione uniforme alla normativa tecnica europea
WHO	Oragnizzazione mondiale di sanità (<i>World Healt Organization</i>)

Termine	Significato
Cippato	Materiale legnoso ridotto in scaglie di dimensione variabile, da alcuni millimetri fino a qualche centimetro.
Condensato	Fase acquosa raccolta per raffreddamento dei fumi.
Fly ash	Cenere volatile derivante da processi di combustioni di materiali solidi.
Marcati ¹³C	Composti uguali a quelli in analisi ma aventi nella loro struttura atomi di carbonio 13 al posto del carbonio 12.
Recuperi	Composti della stessa classe di quelli in analisi, utilizzati per valutare la resa di recupero del metodo.
Resina	Materiale adsorbente utilizzato per il campionamento dei composti volatili. Sono composte di un polimero di XAD®.
Sabbia di Ottawa	Materiale inerte, composto di sabbia silicea, utilizzato per chiudere le <i>vessel</i> del PLE®.
Sarmenti	Tralci di potatura dei rami lunghi della vite.
Surrogati	Composti uguali a quelli in analisi, utilizzati per la messa a punto dei metodi e per il calcolo dei fattori di risposta.
Terra di diatomee	Materiale inerte, composto da esoscheletri di alghe diatomee, utilizzato come agente disperdente nelle <i>vessel</i> del PLE®.
Vessel	Cilindro in acciaio inossidabile di volume variabile, utilizzato come cella di estrazione per il PLE®.

Bibliografia

1. Wasche, K., *Fly Ash in Concrete: Properties and performance*, E & FN Spon, (2005).
2. Kutchko, B. G., Kim, A. G., *Fly ash characterization by SEM–EDS*. *Fuel* **85**, 2537–2544 (2006).
3. Kooke, R. M. M., Lustenhouwer, J. W. A., Olie, K., Hutzinger, O., *Extraction efficiencies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from fly ash*. *Analytical Chemistry* **53**, 461–463 (1981).
4. Taylor, P., Wibberley, L. J., Wall, T. F., *An Investigation of Factors Affecting the Physical Characteristics of Flyash Formed in a Laboratory Scale Combustor*. *Combustion Science and Technology* **48**,37–41 (2007).
5. Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D., Jones, K. C., Barrie, L. A., *Towards a Global Network for Persistent Organic Pollutants in Air: Results from the GAPS Study . PUF Disk Sampler Standard Operating Procedures (SOPs)*. *Environmental Science & Technologies* **40**, 4867–4873 (2006).
6. UN-ECE, *Draft Protocol to the Convention on Long-range Air Pollution on Persistent Organic Pollutants, (EB.AIR/1998/2), Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*, United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe (1998).
7. Lerche, D., van de Plassche, E., Schwegler, A., Balk, F., *Selecting chemical substances for the UN-ECE POP protocol*. *Chemosphere* **47**, 617–30 (2002).
8. Vallack, H. W., Bakker, D. J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K. R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarelli, P., Taalman, R. D., *Controlling persistent organic pollutants-what next?* *Environmental toxicology and pharmacology* **6**, 143–75 (1998).
9. Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee, *Decisione del Consiglio dell'11 giugno 1981 relativa alla conclusione della convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza*. 81/462/CEE (1981).

10. Gazzetta ufficiale dell' Unione Europea, Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti L. 209/3 (2006).
11. Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D., *Global fate of POPs: current and future research directions*. Environmental pollution **150**, 150–65 (2007).
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons* (1995).
13. Ravindra, K., Sokhi, R., *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*. Atmospheric Environment **42**, 2895–2921 (2008).
14. Laflamme, R. E., Hites, R. A., *The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta **42**, 289–303 (1978).
15. Lake, J. L., Norwood, C., Dimock, C., Robert, B., *Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta **43**, 1847–1854 (1979).
16. Venkatesan, M. I., *Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review*. Marine Chemistry **25**, 1–27 (1988).
17. Dickhut, R. M., Canuel, E. A., Gustafson, K. E., Liu, K., Arzayus, K. M., Walker, S. E., Edgecombe, G. M. O., Gaylor MacDonald, E. H., *Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region*. Environmental Science & Technologies **34**, 4635–4640 (2000).
18. Baird, C., Cann, M., *Chimica Ambientale*, Zanichelli (2006).
19. Gazzetta Ufficiale n.88 del 14 aprile 2006 - Supplemento ordinario n.96 - Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n.152 "Norme in materia ambientale" (2006).
20. Gazzetta Ufficiale n.163 del 15 luglio 2005 - Supplemento Ordinario n.122 - Decreto Legislativo 11 maggio 2005, n.133 - "Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti" (2005).
21. Erickson, M. D., *Analytical Chemistry of PCBs. Second edition*, Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers.

22. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. C., *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach 3. An update*. *The Science of the total environment* **377**, 296–307 (2007).
23. Robertson, L. W., Hansen, L. G., *PCBs Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*, University Press of Kentucky, 2001.
24. Safe, S., *Toxicology, Structure-Function Relationship, and Human and Environmental Health Impacts of Polychlorinated Biphenyls: Progress and Problems*, *Environ Health Perspect* **100**, 259–268 (1992).
25. De Boer, J., Stronck, C. J. N., *Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands*. *Chemosphere* **26**, 1823–1842 (1993).
26. Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., Kubiak, T., Larsen, J. C., van Leeuwen, F. X., Liem, A. K., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., *Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. *Environmental health perspectives* **106**, 775–92 (1998).
27. Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R. E., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*. *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology* **93**, 223–41 (2006).
28. Piazza, R., Giuliani, S., Bellucci, L. G., Mugnai, C., Cu, N. H., Nhon, D. H., Vecchiato, M., Romano, S., Frignani, M., *PCDD/Fs in sediments of Central Vietnam coastal lagoons: in search of TCDD*. *Marine pollution bulletin* **60**, 2303–2310 (2010).
29. Gullett, B. K., Wyrzykowska, B., Grandesso, E., Touati, A., Tabor, D. G., Ochoa, G. S., *PCDD/F, PBDD/F, and PBDE emissions from open burning of a residential waste dump*. *Environmental Science & Technologies* **44**, 394–9 (2010).
30. Fiedler, H., *Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment*. *Chemosphere* **32**, 55–64 (1996).
31. Rappe, C., *Sources of PCDDs and PCDFs. Introduction. reactions, levels, patterns, profiles and trends*. *Chemosphere* **25**, 41–44 (1992).

32. Fiedler, H., *Dioxins and Furans (PCDD/PCDF)*. ChemInform **34**, 11–13 (2003).
33. Srogi, K., *Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review*. Environmental Chemistry Letters **6**, 1–28 (2007).
34. Vogg, H., Stieglitz, L., *Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators*. Chemosphere **15**, 1373–1378 (1986).
35. Shin, K.-J., Chang, Y.-S., *Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from korean municipal solid waste incinerators*. Chemosphere **38**, 2655–2666 (1999).
36. Olie, K., Vermeulen, P. L. & Hutzinger, O., *Chlorodibenzo-p-dioxin and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands*. Chemosphere **8**, 455–459 (1977).
37. Stieglitz, L., Vogg, H., *On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerator*. Chemosphere **16**, 1917–1922 (1987).
38. Gohda, H., Hatano, H., Hanai, T., Miyaji, K., Takahashi, N., Sun, Z., Dong, Z., Yu, H., Cao, T., Albrecht, I. D., Naikwadi, K. P., Karasek, F. W., *GC and GC-MS analysis of polychlorinated dioxins, dibenzofurans and aromatic hydrocarbons in fly ash from coal-burning works*. Chemosphere **27**, 9–15 (1993).
39. Miccio, F., Silvestre, A., *Misura delle concentrazioni di specie gassose e particolato in fumi di combustione e flussi reattivi*. IRC-CNR
40. THERMO FINNIGAN. *Functional Description Manual MAT 95 XP*.
41. Cambridge Isotope Laboratories. *Fly Ash Reference Material, EDF-5369, Certificate of analysis* (2008).
42. Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., Stortini, A.M., Contini, D., Belosi, F., Zangrando, R., Cescon, P., *Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon*. Chemosphere **76**, 1017–22 (2009).
43. Piazza, R., Gambaro, A., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Cescon, P., Barbante, C., *Development of a method for simultaneous analysis of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCNs and PAHs in Antarctic air*. Analytical and bioanalytical chemistry **405**, 917–32 (2013).

Ringraziamenti

In questa ultima pagina ho deciso di fare i ringraziamenti A MODO MIO, scrivendo come voglio senza pensare a quale è la forma migliore. (Non si preoccupi Prof. alla fine potrà dirmi cosa ne pensa).

Prof. Rossano Piazza, vorrei ringraziarla per una serie di cose:

- Per aver perseverato (in maniera diabolica) ed avermi ripreso in tesi anche per la magistrale, permettendomi di fare questa esperienza.
- Per avermi insegnato molte delle cose che si sono rilevate (rivelate) utili (si dai si capisce cosa intendevo).
- Per la fiducia che mi ha dato (oltre ai fondi) mandandomi al congresso della Società Chimica Italiana.
- Mi dica cosa pensa di questa tesi in **Figura FC**.

Dr. (dott.) Stefano Zambon – grazie per avermi assistito in laboratorio insegnandomi ad utilizzare il MAT 95.... No scusa.... **beh** grazie per quello che mi hai insegnato, sia in ambito accademico che non. Ora posso anche scrivere DIOSSINA acqua di rubinetto ecc ecc....

Dr. (dott. anche lei) Sarah Pizzini, per avermi, aiutato e, seguito, inoltre, per tutto l'aiuto datomi nella stesura della tesi e, infine, per avermi trattato come un amico... TM®μ·x/// tuttoattaccato, eD forse resinE. 1'234'567''

Molte altre persone meritano i miei ringraziamenti:

Papà: grazie per avermi permesso di fare l'università, so che non ci avresti scommesso molto all'inizio. Grazie anche per non avermi ancora sbattuto fuori di casa (assieme al cane) nonostante il poco aiuto casalingo...

Marta: grazie per avermi sopportato in questi anni, e soprattutto in questi mesi. Da ora non avrò più scuse per non uscire... sono tutto per TE.

A tutti gli altri i ringraziamenti li farò a voce, ma qui di seguito metto qualche nome così da non fare loro un torto: Marco, Elena, Marco, Elena, Elena, Fabio, Roberta, Fabiana, Francesca, Lorenzo e tutti voi del laboratorio.

Vorrei ringraziare per ultimo un oggetto, grazie PC per aver retto, con non poca fatica, fino alla fine di questa tesi.

Ora qualche ultima riga non di ringraziamenti ma di “insulti”:

Io maledico te pezzo indefinito del MAT (forse il tubo di volo) che hai deciso di non funzionare a dovere impedendomi di fare le analisi sulle diossine come dio comanda.

Maledico anche te Word per avermi fatto imprecare in diverse lingue, se ti dico che quella è la figura 17 perché devi chiamarla figura 18?? E se voglio i titoli in bianco perché me li rimetti in nero???

Non ti maledico ma ti insulto macchina per la rilegatura della biblioteca... alla fine ho imparato ad utilizzarti.



Figura FC: Spazio riservato al capo, Prof. Piazza per mettere un suo commento.

