



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in  
Scienze Ambientali (LM-75)

Tesi di Laurea

Determinazione di sostanze per- e poli-fluoroalchiliche e  
pesticidi polari anionici in campioni di acqua di fusione:  
scenari di contaminazione lungo la Longyeardalen  
(Isole Svalbard)

**Relatore**

Prof. Rossano Piazza

**Correlatrici**

Dott.ssa Sarah Pizzini

Dott.ssa Roberta Zangrando

**Laureanda**

Matilde Sola

Matricola 869391

**Anno Accademico**

2021/2022





## | Premessa e obiettivi

Lo sviluppo industriale, che ha avuto luogo a partire dalla fine del 1800, ha comportato un rapido incremento dell'inquinamento a livello globale, con l'immissione in ambiente di grandi quantità di contaminanti. Tra di essi, gli inquinanti organici persistenti (POPs – *Persistent Organic Pollutants*) hanno destato particolare interesse a causa della loro persistenza, capacità di bioaccumulo e tossicità. Un numero sempre maggiore di sostanze chimiche viene messo sotto osservazione a livello internazionale e inserito negli allegati della Convenzione di Stoccolma, per limitarne o vietarne l'uso. Oltre ai classici POPs, recentemente l'attenzione si è focalizzata su un certo numero di contaminanti emergenti, i quali, oltre ad essere stati rilevati in notevoli quantità nelle zone urbane e industrializzate del mondo, sono stati riscontrati anche nelle aree polari.

È stato, infatti, dimostrato come un considerevole numero di contaminanti emergenti sia soggetto a trasporto a lungo raggio, grazie alla elevata persistenza e all'affinità per i vettori di trasporto, come l'aerosol e le correnti oceaniche, caratteristiche dovute alle loro intrinseche proprietà chimico-fisiche. Diversi studi, inoltre, hanno dimostrato come tali composti abbiano raggiunto anche zone remote come l'Artico e l'Antartide, luoghi in cui l'influenza antropica è minima o inesistente. Le zone polari diventano, quindi, una fonte di informazione fondamentale per lo studio della distribuzione globale dei contaminanti. Inoltre, è indispensabile considerare l'attuale fenomeno di riscaldamento globale in atto, che nelle zone polari si sta manifestando con maggiore intensità e rapidità rispetto al resto del pianeta. La diretta conseguenza è la graduale fusione di ghiacciai e permafrost a cui stiamo assistendo negli ultimi decenni che li rende delle potenziali sorgenti secondarie di contaminazione.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, che ha l'obiettivo di valutare la distribuzione di due classi di inquinanti di interesse ambientale, sostanze per- e poli-fluoroalchiliche e pesticidi polari anionici, lungo la Longyeardalen (Isole Svalbard), in modo tale da poter valutare se la presenza antropica nell'insediamento urbano di Longyearbyen giochi un ruolo di rilievo sullo stato di contaminazione dell'area rispetto alla possibile rimobilizzazione di inquinanti organici *legacy* provocata dalla fusione dei ghiacciai.

Ulteriore scopo della tesi è la validazione di una metodologia analitica per la determinazione di sostanze per- e poli-fluoroalchiliche in acqua salata a partire da un precedente metodo analitico in uso per la loro determinazione e quantificazione in campioni di acqua di laguna.



# Indice

<b>  Premessa e obiettivi</b>	<b>1</b>
<b>1   Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1   Il cambiamento climatico	5
1.2   I contaminanti emergenti	6
1.2.1   Le sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (PFASs)	7
1.2.2   I pesticidi polari anionici	12
1.3   Area di studio: le Isole Svalbard	17
1.3.1   I contaminanti emergenti in Artico	19
1.4   Scopo della tesi	23
<b>2   Materiali e metodi</b>	<b>25</b>
2.1   Materiali e soluzioni standard	25
2.2   Campionamento	28
2.3   Estrazione e purificazione	34
2.3.1   <i>Accelerated Solvent Extraction</i> (ASE)	34
2.3.2   <i>Solid Phase Extraction</i> (SPE)	35
2.4   Riduzione di volume: TurboVap® II	36
2.5   Analisi strumentale	36
2.5.1   Cromatografia liquida ad alte prestazioni	36
2.5.2   Cromatografia a scambio ionico	37
2.5.3   Spettrometria di massa <i>tandem</i> a triplo quadrupolo	38
2.6   Preparazione del campione per la determinazione di PFASs	41
2.6.1   Filtrazione	41
2.6.2   Fase disciolta: acqua dolce	42
2.6.3   Fase disciolta: acqua salata	45
2.6.4   Fase particolata: acqua dolce e acqua salata	48
2.7   Metodo di analisi strumentale per determinazione di PFASs	51
2.8   Preparazione del campione per la determinazione di pesticidi polari anionici	52
2.8.1   Filtrazione	52

2.8.2   Fase disciolta: acqua dolce	52
<b>2.9   Metodo di analisi strumentale per la determinazione di pesticidi polari anionici</b>	<b>52</b>
<b>2.10   Quantificazione</b>	<b>53</b>
<b><u>3   Risultati e discussione</u></b>	<b><u>55</u></b>
<b>3.1   Validazione del metodo analitico per la determinazione di PFASs</b>	<b>55</b>
3.1.1   Matrici acqua dolce e particolato	56
3.1.2   Validazione della metodologia per la determinazione di PFASs nella matrice acqua salata	59
<b>3.2   Campioni artici</b>	<b>61</b>
3.2.1   PFASs	61
3.2.2   Pesticidi polari anionici	73
<b><u>4   Conclusioni</u></b>	<b><u>77</u></b>
<b><u>  Bibliografia</u></b>	<b><u>79</u></b>
<b><u>  Indice delle figure</u></b>	<b><u>90</u></b>
<b><u>  Indice delle tabelle</u></b>	<b><u>94</u></b>
<b><u>A   Appendice</u></b>	<b><u>97</u></b>
<b><u>  Glossario</u></b>	<b><u>102</u></b>

# 1 | Introduzione

## 1.1 | Il cambiamento climatico

L'umanità si trova attualmente a dover fronteggiare quella che probabilmente rappresenta la sfida più ardua della sua storia: il riscaldamento climatico, dovuto ad un aumento delle concentrazioni in atmosfera di gas climalteranti (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2014), sta comportando cambiamenti ambientali repentini, che avvengono ad una velocità mai vista nel corso della storia del pianeta. Nonostante qualche scetticismo rimasto, l'IPCC ha dichiarato nel suo quinto *Assessment Report* (AR5 – *Climate Change*; 2014) che è sicuro al 95% che le attività umane siano la causa principale di questo cambiamento. Una prova di tale rapido mutamento del sistema climatico è fornita dall'aumento della temperatura media mondiale di +0,87 °C osservato nel decennio 2006 - 2015 rispetto alla media del cinquantennio 1850 - 1900 (IPCC, 2018).

L'innalzamento della temperatura si sta manifestando in modo più marcato e rapido nelle zone polari, rispetto ad altre parti del mondo (de Wit *et al.*, 2022): nel periodo 1960 - 1990, l'Artico orientale ha visto un riscaldamento fino a 2 °C per decennio, insieme ad una tendenza all'allungamento della stagione di fusione (Stewart *et al.*, 1998), rendendo il XX secolo il periodo più caldo degli ultimi 400 anni (Overpack *et al.*, 1997). La conseguenza è stata una rapida riduzione del ghiaccio artico dal 1979 al 2012, diminuito con un tasso compreso tra il 3,5 e il 4,1% per decennio (IPCC, 2014). Sebbene il cambiamento climatico impatti il sistema Terra in diverse matrici ambientali e con svariate modalità, la fusione dei ghiacciai è certamente una delle sue manifestazioni più evidenti. Il ritiro, degrado e in casi estremi la scomparsa dei ghiacciai sono tra le problematiche più impellenti che l'umanità deve provare a fermare, o quanto meno a rallentare. Infatti, oltre ad essere un'importante riserva idrica e fonte di inestimabili informazioni sulla storia ambientale del passato, i ghiacciai costituiscono anche una sorta di deposito naturale di innumerevoli contaminanti provenienti dalle basse e medie latitudini.

Questa è la conseguenza di un fenomeno definito trasporto a lungo raggio (LRT – *Long Range Transport*) cui vanno incontro numerose sostanze chimiche derivanti dalle emissioni di attività antropiche, come i POPs. Difatti, a causa della persistenza e stabilità di tali sostanze, esse possono percorrere lunghe distanze rimanendo inalterate o producendo metaboliti spesso parimenti pericolosi, fino a raggiungere anche zone remote come l'Artico. Ne è prova il fatto che negli ultimi due secoli si sia registrato un aumento della concentrazione all'interno delle calotte artiche di quasi



ogni tipologia di contaminante emesso dalle attività umane, oltre ai gas serra, principali fautori dell'aumento della temperatura atmosferica (Macdonald *et al.*, 2005).

Numerosi studi hanno dimostrato la presenza di contaminanti persistenti nella zona artica, oltre che nel ghiaccio (Halsall, 2004; Lacorte *et al.*, 2009), anche in altri comparti ambientali tra cui acqua (Kwok *et al.*, 2013), sedimento (Evenset *et al.*, 2007; Kobusińska *et al.*, 2020), suolo (Cabrerizo *et al.*, 2018) e fauna locale (Fisk *et al.*, 2001; Vorkamp & Rigét, 2014). Con l'aumento delle temperature e la conseguente fusione dei ghiacci e del permafrost, tali sostanze possono dunque essere rimesse in circolo, trasformando questi depositi ambientali in pericolose fonti secondarie di emissione.

Grazie alla crescente attenzione posta sul tema, sempre più sostanze chimiche vengono tolte dal commercio, monitorate e/o rigidamente regolamentate a livello internazionale, ma sono numerose anche le nuove sostanze immesse sul mercato ogni anno di cui non si conoscono ancora i potenziali rischi e che non sono ancora soggette a restrizioni. Proprio per tali motivi sempre maggior interesse viene posto nel mondo della ricerca nei confronti dei cosiddetti contaminanti emergenti, che hanno dimostrato avere caratteristiche simili ai più noti inquinanti *legacy*, inclusa la possibilità di raggiungere l'Artico (AMAP – *Arctic Monitoring and Assessment Programme*, 2017).

## **1.2 | I contaminanti emergenti**

I contaminanti emergenti sono stati definiti dalla normativa europea in tema di salvaguardia dell'ambiente acquatico come “inquinanti attualmente non inseriti nei programmi di monitoraggio di *routine* a livello di Unione, ma che potrebbero presentare un rischio significativo tale da renderne necessaria la regolamentazione, in base ai loro potenziali effetti ecotossicologici e tossicologici oltre che alle loro concentrazioni nell'ambiente acquatico” (Direttiva 2013/39/CE). Tra i contaminanti emergenti si annoverano nanomateriali, sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (PFASs – *Per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances*), metalli in tracce, microplastiche, pesticidi di nuova generazione e prodotti farmaceutici (Lei *et al.*, 2015; Srikanth *et al.*, 2019). Comprendono pertanto un'ampia gamma di composti attivi di cui non si conoscono ancora in dettaglio i processi di degradazione e che vengono immessi in ambiente da molteplici fonti di rilascio. Le principali fonti includono dilavamento da terreni agricoli e allevamenti, scarichi ospedalieri, infiltrazioni da discariche, effluenti di impianti di depurazione di reflui sia di origine domestica, sia industriale (Srikanth *et al.*, 2019).

Si tratta di sostanze chimiche in uso già da diverso tempo e quindi ormai diffuse in ambiente, ma che solo da poco hanno presentato un pericolo o potenziale pericolo per la salute umana e per gli organismi presenti nell'ambiente acquatico. Attualmente non si hanno ancora sufficienti informazioni sul comportamento e sul destino ambientale di questi nuovi inquinanti e molti studi devono essere ancora condotti per valutare il rischio che essi rappresentano per la salute umana e per gli ecosistemi (Lei *et al.*, 2015).

### 1.2.1 | Le sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (PFASs)

Le sostanze indicate sotto l'acronimo PFASs sono un gruppo di composti sintetici altamente fluorurati utilizzati a scopo industriale fin dagli Anni '50 (Buck *et al.*, 2011). Sono ampiamente presenti in acque di superficie, sotterranee, marine e potabili in concentrazioni che variano da pg L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> (Rayne e Forest, 2009). In uno studio condotto dall'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OECD – *Organisation for Economic Cooperation and Development*, 2018) sono stati individuati e categorizzati 4730 PFASs. Tali sostanze sono costituite da una catena carboniosa idrofobica dove i sostituenti idrogeno sono totalmente o in parte rimpiazzati da atomi di fluoro, e da un gruppo finale idrofilico caratteristico delle varie sottoclassi (Schuetze, 2010).

Il forte legame covalente polare C–F consente alla molecola di PFASs di resistere maggiormente alla degradazione termica e chimica (Stahl *et al.*, 2011). Grazie a tale stabilità e alle loro proprietà idrofobiche e lipofobiche, i PFASs si sono diffusi enormemente nell'industria, ampiamente introdotti in tensioattivi e polimeri. Esempi di utilizzo di tali sostanze comprendono imballaggi per gli alimenti, pesticidi, rivestimenti per padelle antiaderenti, tessuti e abbigliamento sportivo, schiume antincendio, cosmetici, medicinali e additivi in molti beni di consumo (EEA – *European Environment Agency*, 2019).

La denominazione PFASs comprende sia le sostanze perfluoroalchiliche, sia le sostanze polifluoroalchiliche. Le prime sono sostanze alifatiche in cui tutti gli atomi di idrogeno della catena carboniosa sono sostituiti da atomi di fluoro, mentre le seconde comprendono quei composti alifatici in cui il gruppo perfluoroalchilico C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>–R sostituisce almeno un gruppo alchilico della catena, ma non tutti (Buck *et al.*, 2011).

Le catene carboniose possono avere struttura lineare o ramificata e, sulla base della loro lunghezza, questi composti vengono suddivisi in composti a catena lunga e a catena corta. Dei

primi fanno parte gli acidi carbossilici perfluoroalchilici (PFCAs – *PerFluoroalkyl Carboxylic Acids*) contenenti 8 o più atomi di carbonio nella catena, gli acidi solfonici perfluoroalchilici (PFSAAs – *PerFluoroalkyl Sulfonic Acids*) con 6 o più atomi di carbonio nella catena e tutti i possibili precursori di queste sostanze, che possono degradare in PFASs a catena lunga. I PFASs a catena corta, invece, hanno un numero di atomi di carbonio inferiore a quanto appena descritto (OECD, 2013).

I PFASs a catena lunga rappresentano la classe maggiormente studiata in letteratura perché, all'aumentare della lunghezza della catena carboniosa, diminuisce la velocità di degradazione della sostanza e, dunque, aumenta la sua persistenza in ambiente (Buck *et al.*, 2011). Tra essi, particolare attenzione è stata posta nei confronti dei composti della famiglia degli acidi perfluoroalchilici (PFAAs – *PerFluoroAlkyl Acids*), di cui fanno parte i PFCAs e i PFSAAs, poiché negli ultimi anni sono stati rilevati in maniera diffusa nei corpi idrici, nella fauna e nell'essere umano (Butt *et al.*, 2010; Dreyer *et al.*, 2010; Pramanik, 2015; Dasu *et al.*, 2022).

Le proprietà chimico-fisiche dei PFASs non sono ancora conosciute nel dettaglio e sono ampiamente dibattute (Rayne e Forest, 2009). Una delle proprietà più importanti che le contraddistingue è l'elevata solubilità in acqua, che rende le risorse idriche il loro principale mezzo di trasporto. La loro solubilità aumenta al diminuire della lunghezza della catena carboniosa e, per questo motivo, aumenta il rischio legato alla mobilità delle sostanze a catena corta (Dalahmeh *et al.*, 2018). Queste ultime sono più solubili, sono più difficilmente eliminabili dalle acque perché costituite da molecole più piccole e, dunque, permangono in soluzione distribuendosi in ambiente. Prevedorous *et al.* (2006) nello studio di PFOA e PFOS (composti che presentano entrambi 8 atomi di carbonio nella catena; PFOA – *PerFluoroOctanoic Acid*, PFOS – *PerFluoroOctanoic Sulfonic acid*) indicano una loro solubilità in acqua di 4100 mg L<sup>-1</sup> a 22 °C e di 9500 mg L<sup>-1</sup> a 25 °C, evidenziandone un aumento all'aumentare della temperatura. Gli autori hanno notato una differenza nei valori di solubilità di PFOS in acque dolci e in acque salate: nel primo caso si è registrato un valore di 680 mg L<sup>-1</sup>, mentre nel secondo di 12,4 mg L<sup>-1</sup>; la salinità sembra, quindi, influenzare negativamente la solubilità della molecola, favorendo l'adsorbimento di PFOS alle particelle solide, secondo quello che viene definito *salting-out effect* (Jeon *et al.*, 2011).

PFCAs e PFSAAs sono considerati acidi relativamente forti, in acqua hanno, dunque, la tendenza a dissociare nella loro forma coniugata acido-base. In particolare, PFOA, principale esponente di PFCAs, a pH 4 dissocia completamente, mantenendo il gruppo carbossilico

nell'acqua e la catena perfluoroalchilica all'interfaccia aria/acqua. PFOS, invece, tende a dissociare completamente a pH compresi tra 3 e 8 (Benford *et al.*, 2008).

L'elevata solubilità, insieme alla loro bassa volatilità, rendono i PFASs ubiquitari nell'ambiente acquatico e, data la loro persistenza, sembrano avere un'elevata capacità di bioaccumulo con conseguente biomagnificazione lungo la catena trofica. PFOA e PFOS sono i composti maggiormente rilevati sia negli animali, sia nell'essere umano, che risulta soggetto alla contaminazione soprattutto attraverso la dieta e il consumo di acqua potabile, come stabilito dalla *European Food Safety Authority* (EFSA, 2011). Secondo alcuni studi PFOA si è rivelato tossico per gli organi, dannoso per i processi di sviluppo (Yoo *et al.*, 2021), è un sospetto interferente endocrino e un possibile cancerogeno (UNEP – *United Nation Environment Programme*, 2015). Molti composti perfluoroalchilici, specialmente PFOA, sono inoltre connessi ad un incremento del rischio di tumore al seno (Wielsøe *et al.*, 2017).

Nel 2009 PFOS e i suoi derivati sono stati inseriti negli allegati della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, mentre PFOA, i suoi sali e i suoi precursori sono stati inseriti nel 2019<sup>a</sup>.

A partire dal 2002, i produttori globali di PFASs hanno iniziato a sostituire PFCAs e PFSAs a catena lunga e i loro potenziali precursori con sostanze chimiche contenenti catene perfluoroalchiliche più corte o con prodotti non perfluoroalchilici, a causa dei loro effetti avversi sulla salute umana e sull'ambiente (OECD, 2013). Tra questi troviamo GenX (acido perfluoro-2-propossipropanoico) e ADONA (acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanonanoico), appartenenti alla classe dei fluoroalchileteri. Questi composti dovrebbero risultare meno persistenti in ambiente ed essere meno bioaccumulabili rispetto a PFOA, poiché presentano una catena alchilica ridotta (Gannon *et al.*, 2016). A causa di questa loro peculiarità, però, risulta più difficile la loro separazione negli impianti di trattamento delle acque (Yoo, 2021). Inoltre, è stato evidenziato da Krippner *et al.* (2014) che i composti a catena corta hanno un tasso di *uptake* maggiore di quelli a catena più lunga nelle coltivazioni di granturco, portando ad un aumento dell'esposizione umana e animale a questi composti attraverso l'alimentazione. Nel luglio 2019 GenX è stato aggiunto alla lista delle *Substances of Very High Concern* (SVHC) dall'ECHA (*European Chemicals Agency*) a causa della sua tossicità per la riproduzione, mutagenicità, possibile cancerogenicità e persistenza in ambiente (Claassen *et al.*, 2021)<sup>b</sup>.

---

<sup>a</sup> <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx/>

<sup>b</sup> <https://www.echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e1833efc3e/>

Un'altra famiglia di composti polifluoroalchilici di ampia rilevanza ambientale è quella dei prodotti a base di fluorotelomeri, di cui fanno parte gli acidi fluorotelomeri solfonati (FTSAs – *FluoroTelomer Sulfonic Acids*), poiché la loro biotrasformazione aerobica può risultare in PFCAs (Wang *et al.*, 2011). In particolare, composti quali 6:2 FTS e 8:2 FTS, che vengono impiegati nell'industria dei materiali di rivestimento in sostituzione di PFOS, degradano in PFCAs a catena corta come PFPeA e PFHxA (Zhang *et al.*, 2021; PFPeA – *PerFluoroPentanoic Acid*, PFHxA – *PerFluoroHexanoic Acid*).

Nel presente lavoro di tesi vengono analizzati 18 composti appartenenti alla classe di PFASs, caratterizzati da un numero di atomi di carbonio compreso tra 5 e 12 (Tab. 1.1). In appendice è riportata la struttura degli analiti oggetto di studio (Fig. A.1).

**Tabella 1.1.** Analiti *target* della classe delle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche.

<b>Analita</b>	<b>Acronimo</b>	<b>CAS#</b>	<b>Formula</b>
<b>Acidi carbossilici perfluoroalchilici</b>			
<b>PFCAs</b>			
Acido perfluoropentanoico	PFPeA	2706-90-3	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH
Acido perfluoroesanoico	PFHxA	307-24-4	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH
Acido perfluoroeptanoico	PFHpA	375-85-9	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH
Acido perfluoroottanoico	PFOA	335-67-1	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH
Acido perfluorononanoico	PFNA	375-95-1	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH
Acido perfluorodecanoico	PFDA	335-76-2	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> COOH
Acido perfluoroundecanoico	PFUnDA	2058-94-8	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOH
Acido perfluorododecanoico	PFDoDA	307-55-1	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> COOH
<b>Acidi solfonici perfluoroalchilici</b>			
<b>PFSAs</b>			
Acido perfluorobutansolfonico	PFBS	375-73-5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H
Acido perfluoroesansolfonico	PFHxS	355-46-4	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H
Acido perfluoroottansolfonico	PFOS	1763-23-1	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H
<b>Acidi fluorotelomeri solfonati</b>			
<b>FTSAs</b>			
6:2 fluorotelomero solfonato	6:2 FTS	27619-97-2	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
8:2 fluorotelomero solfonato	8:2 FTS	39108-34-4	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
<b>PFASs-eteri</b>			
Acido perfluoro-2-propossipropanoico	HFPO-DA (GenX)	13252-13-6	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>
Acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanonanoico	ADONA	919005-14-4	C <sub>7</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
<b>Sostanze perfluoroalchiliche solfonammidiche</b>			
Perfluoroottansolfonammide	PFOSA	754-91-6	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Acido metilperfluorottano solfonammidoacetico	Me-FOSAA	2355-31-9	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S
Acido etilperfluorottano solfonammidoacetico	Et-FOSAA	2991-50-6	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S

### 1.2.2 | I pesticidi polari anionici

I pesticidi sono una classe di sostanze, di origine sintetica o naturale, impiegata per prevenire, controllare o distruggere l'azione di specie parassitarie (WHO – *World Health Organization*, 2010). Essi includono insetticidi, erbicidi, fungicidi e regolatori di crescita. L'uso dei primi pesticidi sintetici risale agli Anni '40 e da allora ne è stato fatto largo impiego in particolare in agricoltura (Carson, 1962). A causa dell'aumento della popolazione mondiale e del conseguente aumento nella richiesta di cibo, i pesticidi hanno visto un incremento nel loro impiego per la coltivazione intensiva di colture alimentari e di colture destinate al foraggio del bestiame.

Le problematiche legate all'uso di queste sostanze sono connesse alle poche conoscenze note sul loro effetto a lungo termine su ecosistemi ed esseri umani. Infatti, tali sostanze penetrano negli organismi vegetali (Szpyrka *et al.*, 2015) e animali (Kaczyński *et al.*, 2017) diffondendosi conseguentemente nella catena alimentare, penetrano nel suolo (Bhandari *et al.*, 2020) e si diffondono nei corpi idrici (Deknock *et al.*, 2019) e nell'aria (Feltracco *et al.*, 2022).

Oggi gli erbicidi più usati al mondo sono quelli a base di glifosato (Nørskov *et al.*, 2019). Il glifosato (N-(fosfometil)glicina), derivato di glicina e acido fosfonico, è un erbicida di natura non selettiva e sistemica: agisce su tutte le tipologie di organismi vegetali, viene assorbito per via fogliare e traslocato per via sistemica fino alle radici (Amberger *et al.*, 2022). Scoperto nel 1950 dal chimico svizzero Henri Martin, viene testato come erbicida per la prima volta negli Anni '70 dall'azienda statunitense *Monsanto Co.*, che ne ha detenuto il brevetto di produzione fino al 2001, commercializzandolo sotto il nome di Roundup® (Dill *et al.*, 2010). Successivamente, la *Monsanto Co.* ha sviluppato delle colture geneticamente modificate (mais, soia e cotone) in grado di resistere all'azione erbicida del glifosato. Il principale meccanismo d'azione consiste nell'inibizione della “via dello shikimato”, processo metabolico attivo in tutti gli organismi, tranne i mammiferi, responsabile della sintesi di alcuni amminoacidi essenziali (triptofano, fenilalanina, tirosina; Carlisle e Trevors, 1988). Il glifosato in ambiente acquoso è moderatamente solubile (circa 10,1 g L<sup>-1</sup> a 25 °C) e per aumentarne la solubilità viene reso disponibile commercialmente sotto forma di sale monobasico ed abbinato a composti come l'isopropilammina (Dill *et al.*, 2010; Coupe *et al.*, 2011). Nei suoli il glifosato è soggetto a degradazione microbica, con un tempo di emivita che varia nel *range* compreso tra 7 e 60 giorni, che porta alla produzione di acido amino-metilfosfonico (AMPA – *AminoMethylPhosphonic Acid*), il quale, generalmente, ha un tempo di emivita maggiore (Amberger *et al.*, 2022). Il glifosato e l'AMPA hanno forte affinità per i suoli, quindi, tendenzialmente, non raggiungono le acque di falda. Possono, però, raggiungere le acque superficiali a seguito di fenomeni di *run-off* e drenaggio, oltre che per errata distribuzione del

prodotto (Covaci, 2014). Altri metaboliti del glifosato sono N-acetil glifosato e N-acetil AMPA; essi si formano prevalentemente nelle colture resistenti al glifosato, contenenti N-acetiltransferasi che causa l'inattivazione del glifosato convertendolo in N-acetil glifosato (Nørskov *et al.*, 2019). La tossicità delle formulazioni di erbicidi a base di glifosato aumenta a causa della presenza di coadiuvanti. Inoltre, è stato evidenziato come il glifosato e le sue formulazioni commerciali possano causare nei mammiferi stress ossidativo e agire come interferenti endocrini (Mesnage *et al.*, 2015).

Nella categoria dei pesticidi organofosforici, oltre al glifosato, si trovano, tra gli altri, anche il fosetil-alluminio, gli erbicidi triazinici e l'ethephon. Il fosetil-alluminio viene impiegato come fungicida per proteggere le colture alimentari, come quelle vitivinicole e ortofrutticole, da muffe e malattie fungine. Una volta applicato, penetra rapidamente nei tessuti vegetali. È solubile in acqua e una volta dissolto degrada in acido fosfonico, suo principale metabolita, acido fosforoso e nei sali corrispondenti (Fenn & Coffey, 1984; Buiarelli *et al.*, 2018). È classificata dall'Unione Europea come sostanza irritante e con severo rischio di irritazione agli occhi (Regolamento 790/2009/CE). Gli erbicidi triazinici, invece, sono impiegati per il controllo delle infestanti e agiscono inibendo la fotosintesi degli organismi vegetali. Sono sostanze frequentemente rilevate nei corpi idrici, in particolare a seguito di alluvioni e forti piogge, a causa del loro dilavamento dai terreni agricoli (An *et al.*, 2018). Un loro prodotto di degradazione è l'acido cianurico, composto che viene utilizzato nell'industria per la sintesi di diversi composti organici quali pesticidi, disinfettanti, tinture, antiossidanti, derivati clorurati e detergenti (She *et al.*, 2010). L'acido cianurico ha mostrato tossicità chimica su organismi acquatici, come lo zooplancton e le carpe, ed è un sospetto tossico gastrointestinale o epatico negli esseri umani (Galíndez-Nájera *et al.*, 2009). Infine, l'ethephon (acido-2-cloroetil-fosfonico) è un composto organofosforico sintetico impiegato come fitoregolatore, per promuovere o inibire la fioritura, semplificare la raccolta meccanica dei frutti e aumentarne il contenuto di zucchero. Produce il fitormone etilene che, una volta assorbito dalla pianta, interferisce con il processo di crescita dell'organismo (El-Okazy, 2008). È un composto molto polare e risulta stabile in soluzione acquosa a pH inferiori a 4 (Chamkasem, 2017). Il suo principale metabolita è l'acido 2-idrossietilfosfonico (HEPA – *2-HydroxyEthanePhosphonic Acid*), che a sua volta è convertito in ulteriori metaboliti nelle foglie delle piante (Audley *et al.*, 1976). Secondo uno studio tossicologico di El-Okazy (2008), l'ethephon mostra un'inibizione dell'attività dell'acetilcolinesterasi nel cervello di topi.

Nella categoria dei fitoregolatori si inserisce anche l'idrazide maleica. Si tratta di una piridazina, impiegata in agricoltura anche come erbicida. Viene assorbita per via fogliare e



traslocata per via linfatica, inibendo la sintesi di acidi nucleici e proteine nelle piante (Siddiqui *et al.*, 2012). Viene utilizzata principalmente sotto forma del suo sale di potassio in granuli solubili in acqua. Può essere considerata stabile all'idrolisi acquosa in condizioni ambientali normali; la sua fotolisi in acqua risulta lenta e contribuisce di poco alla sua degradazione in ambiente; mentre nei suoli mostra una bassa persistenza e degrada a CO<sub>2</sub> e residui non estraibili (EFSA, 2016). È stato riscontrato un basso rischio acuto e cronico dovuto all'esposizione attraverso la dieta di uccelli e mammiferi selvatici per tutti gli usi rappresentativi dell'idrazide maleica (EFSA, 2016). In uno studio condotto da Ribas *et al.* (1996), l'idrazide maleica risulta genotossica nei linfociti umani in coltura trattati *in vitro*. Secondo l'elenco degli agenti cancerogeni pubblicato dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC – *International Agency for Research on Cancer*) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità il 27 ottobre 2017, l'idrazide maleica è classificata come cancerogeno di classe 3.

Un ulteriore pesticida che rientra nella categoria degli erbicidi di contatto ad ampio spettro, impiegato nel controllo delle piante infestanti, è il glufosinato (acido 2-amino-4-[idrossi(metil)]fosfonoilbutanoico). Derivato da amminoacidi, viene utilizzato per il controllo delle piante infestanti inibendone la biosintesi di amminoacidi, è solubile in acqua ed ha bassa volatilità (Amberger *et al.*, 2022). È stato scoperto a partire dallo studio di colture di attinomiceti (*Streptomyces hygroscopicus* e *Streptomyces viridochromogenes*), il cui processo di fermentazione porta alla produzione di bialaphos, un tripeptide costituito da due molecole di L-alanina e una molecola di fosfinotricina. Quando questa sostanza viene metabolizzata dalla pianta viene rilasciata la molecola fitotossica L-fosfinotricina: glufosinato (Takano & Dayan, 2020). Il meccanismo d'azione del glufosinato consiste nell'inibizione della glutammina sintetasi, enzima necessario alla produzione dell'amminoacido glutammina e alla detossificazione dell'ammoniaca (Wang *et al.*, 2022). Il bialaphos stesso viene impiegato come erbicida ed ha, inoltre, proprietà fungicide e battericide (Schwartz *et al.*, 2004). I principali metaboliti del glufosinato sono: N-acetil-glufosinato, considerato metabolita stabile e non fitotossico (Müller *et al.*, 2001), e acido-3-metilfosfinicopropionico (MPPA), che mostra effetti tossicologici e biologici simili, ma che risulta essere più mobile e persistente nel suolo del glufosinato stesso (Aris & Leblanc, 2011; Jia *et al.*, 2019). In alcuni studi condotti sui ratti, il trattamento con glufosinato ha causato tremori, convulsioni, ipersensibilità e disequilibrio. Questo ha portato alla conclusione che il sistema nervoso potrebbe essere il principale *target* per la tossicità acuta (Watanabe & Iwase, 1996). Negli esseri umani, l'interesse per la tossicità di glufosinato e suoi metaboliti è aumentata a seguito di casi di ingestione accidentale (Hsiao *et al.*, 2021).

In ultimo, una diversa tipologia di composti solubili che venivano impiegati come pesticidi sono i clorati. L'anione clorato non è più classificato come pesticida sulla base della Decisione della Commissione 2008/865/EC ed è quindi vietato il suo uso come tale. I clorati, però, vengono impiegati per la disinfezione delle acque usate per l'irrigazione, nei processi di potabilizzazione e per le acque impiegate nella lavorazione degli alimenti (Panseri *et al.*, 2020). Di conseguenza, è inevitabile il rischio di rilevarne residui nei prodotti agricoli (Bauer *et al.*, 2018), nelle acque di falda e potabili (Sijimol *et al.*, 2016). Inoltre, la presenza di tali composti in ambiente è riconducibile anche alle reazioni di ossidazione di composti contenenti cloro mediate da O<sub>3</sub> ed, eventualmente, da UV che portano alla formazione di clorati in atmosfera (Jackson, 2012).

A livello internazionale la legislazione relativa al controllo dei pesticidi non è omogenea a causa delle differenze nelle normative dei diversi Paesi. Per affrontare questa problematica, i delegati ad una conferenza della FAO (*Food and Agriculture Organization*) hanno adottato un codice di condotta internazionale sulla distribuzione e l'uso dei pesticidi nel 1985 (aggiornato nel 2002) per creare standard volontari di regolamentazione dei pesticidi per i diversi Paesi. Nell'Unione Europea l'uso dei pesticidi è regolato dal Regolamento 1107/2009/CE, che concerne le procedure di valutazione e autorizzazione delle sostanze attive e dei relativi prodotti fitosanitari, insieme ad altri regolamenti e direttive riguardanti gli standard di qualità ambientale nei corpi idrici superficiali (Direttiva 2013/39/UE), i limiti massimi di residui nei prodotti alimentari (Regolamento 396/2005/CE) e l'uso sostenibile dei pesticidi (Direttiva 2009/128/CE).

Attualmente non è presente una normativa che regoli i livelli residui di pesticidi in atmosfera, nonostante questi siano stati rilevati nell'aerosol alpino (Feltracco *et al.*, 2022), dimostrando che questi composti possono andare incontro a trasporto a lungo raggio e, quindi, persistere in atmosfera. La presenza di tali sostanze in zone remote, dove non sono presenti fonti di contaminazione, dimostra la possibilità che possano essere trasportate attraverso le correnti atmosferiche. Risulta, pertanto, necessario l'approfondimento dello studio di una contaminazione da pesticidi anche nelle zone remote e una successiva implementazione della normativa in materia di monitoraggio dei loro residui in atmosfera.

Nel presente lavoro di tesi vengono analizzati 15 composti appartenenti alla classe dei pesticidi polari anionici (Tab. 1.2). In appendice è riportata la struttura degli analiti oggetto di studio (Fig. A.2).

**Tabella 1.2.** Analiti *target* della classe dei pesticidi polari anionici.

<b>Analita</b>	<b>Nome IUPAC</b>	<b>Acronimo</b>	<b>CAS#</b>	<b>Formula</b>
<b>Glifosato</b>	<i>N</i> -(fosfonometil)glicina	GLY	1071-83-6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P
<b>N-acetil glifosato</b>	Acido 2-[acetil(fosfonometil)ammino] acetico	GLYAC	129660-96-4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> P
<b>Glufosinato</b>	Acido 2-ammino-4-(idrossi(metil)fosfinoil) butirrico	GLUF	51276-47-2	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> P
<b>N-acetil glufosinato</b>	Acido 2- acetamido-4-(idrossi(metil)fosforil) butanoico	GLUFAC	73634-73-8	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P
<b>Acido propionico 3-metilfosfinico</b>	Acido 3-(idrossimetilfosfinil) propionico	MPPA	15090-23-0	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P
<b>Bialaphos</b>	Fosfinotricina tripeptide	BIA	35597-43-4	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P
<b>Acido cianurico</b>	1,3,5-triazin-2,4,6-triolo	CyA	108-80-5	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
<b>Acido fosfonico</b>	Acido fosfonico	PHA	13598-36-2	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>
<b>AMPA</b>	Acido amminometilfosfonico	AMPA	1066-51-9	CH <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> P
<b>N-acetil AMPA</b>	Acido amminometilfosfonico N-acetil acido acetamidometilfosfonico	AMPAC	57637-97-5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> P
<b>Ethephon</b>	acido 2-cloroetilfosfonico	ETH	16672-87-0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ClO <sub>3</sub> P
<b>Ethephon idrossido</b>	Acido 2-idrossietilfosfonico	HEPA	22987-21-9	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> P
<b>Idrazide maleica</b>	1,2-diidropiridazina-3,6-dione	MH	123-33-1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Fosetil-Al</b>	Alluminio tris(etilfosfonato)	FOS	39148-24-8	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> AlO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>
<b>Clorato</b>	Triossicloro	CHL	14866-68-3	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

### 1.3 | Area di studio: le Isole Svalbard

Il territorio delle Isole Svalbard è costituito da un arcipelago nel mar Glaciale Artico (Fig. 1.1), è un'area non incorporata della Norvegia e rappresenta il territorio abitato più a nord del pianeta. Nella loro totalità, le Svalbard contano 2.504 abitanti (dati aggiornati al 23 agosto 2022<sup>c</sup>), insediati principalmente negli abitati norvegese di Longyearbyen e russo di Barentsburg<sup>d</sup>. Longyearbyen (Fig. 1.2), località su cui si focalizza l'attenzione del presente lavoro, si trova nella zona centrale dell'isola più estesa dell'arcipelago, Spitsbergen, ed è stata fondata all'inizio del Novecento da una società statunitense guidata da John Munro Longyear che si occupava di estrazione del carbone, divenendo una vera e propria 'città aziendale' dove si trasferirono i lavoratori delle miniere locali e le loro famiglie. Questo tipo di attività è rimasta il cardine dell'economia locale fino a tempi recenti, quando l'attività mineraria è diventata via via meno redditizia, permettendo, così, lo sviluppo dei settori della ricerca e del turismo. Numerose sono, infatti, le visite da parte di spedizioni scientifiche internazionali per la peculiarità del territorio, ma anche di turisti attratti dalla facile accessibilità all'arcipelago, resa possibile grazie al collegamento con la terraferma tramite l'attività crocieristica e il piccolo aeroporto situato vicino alla cittadina



Figura 1.1. Immagine satellitare Isole Svalbard (fonti: Google e Wikipedia).

<sup>c</sup> <https://www.ssb.no/befolkning/folketall/statistikk/befolkningen-pa-svalbard/>

<sup>d</sup> <https://www.lokalstyre.no/fakta-om-longyearbyen.573614.no.html/>

di Longyearbyen. Il numero di visitatori è in continua crescita, la sola cittadina di Longyearbyen ha visto l'arrivo di ben 72.544 visitatori nel 2018<sup>e</sup>.

Le Isole Svalbard sono dunque diventate negli anni l'area polare più visitata e ciò ha comportato delle sfide per quel che riguarda la tutela delle numerose riserve naturali presenti sul territorio e la salvaguardia della fauna e della flora locale (il 65% dell'area delle Isole Svalbard è tutelato da una qualche forma di protezione ambientale). Un'altra tematica legata alla tutela dell'ambiente riguarda i rifiuti marini che rappresentano un grave problema di inquinamento alle Isole Svalbard, la cui parte preponderante deriva dall'attività di pesca ed è costituita da attrezzi da pesca smarriti e rifiuti in plastica, che causano grandi sofferenze e danni alla fauna locale, oltre che essere fonte di inquinamento.



**Figura 1.2.** La cittadina di Longyearbyen, affacciata sul fiordo Adventfjorden, con il piccolo insediamento di Nybyen (crediti: Rolf Stange).

Il territorio è dominato da ghiacciai che ne coprono oltre il 60% della superficie (Fig. 1.3). A causa delle temperature medie inferiori agli 0 °C (la temperatura media annua per l'anno 2020 è stata di -2,4 °C<sup>f</sup>), il suolo rimane congelato durante l'intero anno, ad eccezione della stagione estiva in cui si sgela un sottile strato di suolo superficiale che permette la crescita di una modesta vegetazione erbacea, muschi e licheni. Negli ultimi anni le temperature medie riscontrate sono

<sup>e</sup> <https://en.visitsvalbard.com/visitor-information/Visit-Svalbard-Insights/svalbard-statistics/>

<sup>f</sup> <https://seklima.met.no/>

risultate superiori alla norma; questo ha comportato una minor copertura di ghiaccio nei fiordi, una contrazione dei ghiacciai e lo scongelamento del permafrost. Quest'ultimo fenomeno influisce sulla stabilità infrastrutturale degli insediamenti urbani, risultando in fenomeni franosi, con la necessità futura di interventi di adattamento degli abitati al cambiamento climatico in atto. Il 25 luglio 2020 è stato stabilito un nuovo record di calore di 21,7 °C (il precedente risale al 16 luglio 1979 con una temperatura riscontrata di 21,3 °C) e la temperatura massima è rimasta sopra i 20 °C anche nei due giorni successivi<sup>§</sup>.

La fonte di approvvigionamento idrico per gli abitanti di Longyearbyen durante l'estate deriva dalle acque di fusione della neve depositatasi durante l'inverno nella valle Gruvedalen; mentre, nella stagione invernale, l'acqua viene prelevata dal lago Isdammen, dove confluiscono le acque derivanti dai ghiacciai Bogerbreen e Nordre Bayfjellbreen (Nowak *et al.*, 2013).



**Figura 1.3.** Ghiacciaio Longyearbreen (crediti: Rolf Stange).

### **1.3.1 | I contaminanti emergenti in Artico**

L'incremento dei livelli di inquinamento su scala globale e la distribuzione dei contaminanti anche nelle zone remote del pianeta come le zone polari hanno portato all'istituzione nel 1991 del programma di monitoraggio e valutazione dell'Artico AMAP, che documenta l'entità e gli effetti

---

<sup>§</sup> <https://polarjournal.ch/en/2020/07/26/heat-record-on-svalbard/>

dell'inquinamento nelle zone artiche. Negli ultimi anni, sono stati identificati e quantificati un numero crescente di contaminanti di interesse emergente in Artico (CEAC – *Contaminants of Emerging Arctic Concern*), tra cui si annoverano le sostanze per- e poli-fluoroalchiliche, pesticidi di uso corrente, microplastiche, ritardanti di fiamma bromurati e clorurati, e molti altri.

## **PFASs**

Diversi studi hanno evidenziato la presenza di PFASs in alcune località delle Isole Svalbard (Tab. 1.3). Le fonti di tale contaminazione sono state attribuite sia a sorgenti locali legate ad attività antropiche sia al risultato del trasporto a lungo raggio cui vanno incontro queste sostanze.

Lo studio di carote di ghiaccio alle Isole Svalbard ha permesso di identificare il profilo di distribuzione di alcuni PFCAs, suggerendo gli FTOHs (*FluoroTelomer alcohols*) come precursori atmosferici di PFASs a catena lunga (Young *et al.*, 2007; Hartz *et al.*, 2023). Tale determinazione è il risultato del trasporto atmosferico a lungo raggio cui vanno incontro i precursori maggiormente volatili, che, una volta depositatisi, degradano a PFASs (Hartz *et al.*, 2023). Nell'analisi di un transetto a partire dal ghiacciaio di Longyearbreen fino alla cittadina Longyearbyen, Kwok *et al.* (2013) hanno potuto osservare un aumento della presenza di PFASs nei campioni di acqua in prossimità del centro abitato e concentrazioni più basse nella neve superficiale e nelle acque di fusione del ghiacciaio. L'aumento riscontrato nel centro abitato è stato attribuito ad una contaminazione locale legata all'attività sciistica, mentre per il ghiacciaio è stato identificato come principale percorso di deposizione, ancora una volta, il trasporto atmosferico a lungo raggio (Kwok *et al.*, 2013). Nello studio di Skaar *et al.* (2019), viene evidenziato, inoltre, come lo scioglimento della neve possa essere un vettore importante per la distribuzione di PFASs negli ecosistemi di acqua dolce. Osservando il profilo di composizione, si nota come nelle acque di fusione siano presenti i composti a catena corta, che raggiungono il lago Linnévatnet, mentre i composti a catena lunga rimangono preferenzialmente nel manto nevoso.

Nel lavoro di tesi condotto da Olsson (2016) su campioni di sedimento, invece, sono state identificate delle sorgenti locali di contaminazione da PFASs, legate ad ulteriori attività antropiche. Tra le aree considerate nello studio ci sono la cittadina di Longyearbyen e il fiordo Adventfjorden. Le fonti dirette individuate sono l'area dove è situato l'aeroporto (a nord del centro abitato) e l'effluente delle acque di scarico, derivanti dalla cittadina e dall'aeroporto, che si riversa direttamente nel fiordo, senza essere sottoposto ad alcun trattamento (Granberg *et al.*, 2017). A causa della totale assenza di un impianto di trattamento delle acque reflue, vengono riversati in mare, tra gli altri, residui di detersivi, microfibre, prodotti per la cura della persona e farmaci, che

contengono sostanze ad elevata persistenza e pericolose per l'ecosistema. Per quel che riguarda, invece, il trattamento dei rifiuti, una parte di essi viene trasportata e smaltita in Norvegia, mentre la restante parte, costituita da rifiuti inerti o non degradabili come gesso, acciaio, cemento, materiali isolanti, tubazioni in plastica, ceneri e scorie, rimane nelle discariche sull'isola (Knutsen *et al.*, 2019). Nel percolato della discarica situata nella valle Adventdalen sono state individuate alte concentrazioni di PFASs, denotando una contaminazione locale (Ali *et al.*, 2021). Nel medesimo studio, sono stati analizzati anche dei campioni di neve situati nei pressi di una miniera di carbone attiva (Gruve 7). Un'ulteriore fonte di contaminazione locale è stata, infine, identificata nella stazione di addestramento antincendio (FFTS – *Fire Fighting Training Site*), localizzata nell'area dell'aeroporto di Longyearbyen (Skaar *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2021).

**Tabella 1.3.** Livelli di concentrazione di PFASs in diverse matrici ambientali delle Isole Svalbard.

Area	Matrice	Concentrazione media della ΣPFASs	Fonte
<b>Longyearbyen</b>	Acqua marina	5,5 ng L <sup>-1</sup>	
<b>Ny-Ålesund</b>	Acqua dolce	7,85 ng L <sup>-1</sup>	(Skaar <i>et al.</i> , 2019)
<b>Lago Linnévatnet</b>	Acqua dolce	2,07 ng L <sup>-1</sup>	
	Acqua di fusione	2,6 ng L <sup>-1</sup>	
<b>Longyearbreen</b>	Neve superficiale	1,5 ng L <sup>-1</sup>	(Kwok <i>et al.</i> , 2013)
	Carota di ghiaccio	165,76 pg L <sup>-1</sup>	
	Acqua di fusione (ghiacciaio)	1576,61 pg L <sup>-1</sup>	
Neve superficiale (ghiacciaio)	456,99 pg L <sup>-1</sup>		
<b>Longyeardalen</b>	Acqua dolce	3511,91 pg L <sup>-1</sup>	
	Neve superficiale (a valle)	1471,47 pg L <sup>-1</sup>	
<b>Discarica (Adventdalen)</b>	Percolato	643,6 ng L <sup>-1</sup>	(Ali <i>et al.</i> , 2021)
<b>Miniera (Gruve 7)</b>	Neve	18,70 ng L <sup>-1</sup>	
<b>FFTS</b>	Acqua di ruscellamento	57,4 ng L <sup>-1</sup>	(Olsson, 2016)
<b>Effluente acque reflue (Adventfjorden)</b>	Sedimento	0,38 ng g <sup>-1</sup> peso secco	
<b>Aeroporto di Longyearbyen</b>	Sedimento	0,11 ng g <sup>-1</sup> peso secco	



## **Pesticidi polari anionici**

Data l'assenza di coltivazioni, non vi è necessità di impiego di pesticidi alle Isole Svalbard. La loro determinazione in questi luoghi, pertanto, non può essere ricondotta ad una contaminazione di tipo locale, ma unicamente al trasporto a lungo raggio dalle basse e medie latitudini. Tracce di pesticidi organofosforici sono state rilevate in carote di ghiaccio artico a diverse profondità (Isaksson *et al.*, 2003; Ruggirello *et al.*, 2010). Nello studio di Isaksson *et al.* (2003), sono state rilevate tracce di pesticidi organofosforici in campioni di ghiaccio databili agli Anni '70. Date le loro proprietà chimico-fisiche, però, essi dovrebbero degradare abbastanza rapidamente; gli autori suggeriscono quindi che, una volta intrappolati nel ghiaccio, il processo di degradazione di questi composti venga notevolmente rallentato. Non risultano invece in letteratura studi sulla rilevazione alle Isole Svalbard di pesticidi polari anionici. I risultati del presente studio permetteranno, quindi, di ottenere delle importanti seppur preliminari informazioni sulla loro presenza in tale remota località.

## 1.4| Scopo della tesi

Inserendosi nel contesto del progetto di ricerca *In-flame (INputs of FLuorinated compounds from Arctic MElting)*, che mira a determinare il possibile rilascio di composti fluorurati dalla fusione dei ghiacciai artici dovuta al riscaldamento globale, il presente lavoro di tesi si propone di valutare la distribuzione di due classi di inquinanti di interesse ambientale lungo la Longyeardalen (Isole Svalbard): sostanze per- e poli-fluoroalchiliche e pesticidi polari anionici. Il campionamento è stato effettuato nei mesi di giugno e luglio 2021, durante la stagione di fusione dei ghiacci, lungo un transetto a partire dal ghiacciaio Longyearbreen fino al fiordo Adventfjorden su cui si affaccia la cittadina di Longyearbyen, in modo tale da poter valutare se la presenza antropica nell'insediamento urbano giochi un ruolo di rilievo sullo stato di contaminazione dell'area rispetto alla rimobilizzazione di inquinanti organici *legacy* provocata dalla fusione dei ghiacciai. Un ulteriore campionamento è stato effettuato nella valle Bolterdalen per valutare lo stato di contaminazione in una zona priva di insediamenti umani e di fonti di contaminazione diretta. Il presente lavoro ha, inoltre, previsto la validazione di un metodo analitico per la determinazione di PFASs nella matrice acqua salata.



## 2 | Materiali e metodi

### 2.1 | Materiali e soluzioni standard

Tutti i solventi utilizzati (acetone, diclorometano, *n*-esano, metanolo) hanno grado di purezza pesticidi (*Romil Ltd.*, Cambridge, UK e *VWR International LLC*, Radnor, PA, USA), mentre l'acqua ultra-pura (18,2 MΩ; cm di resistività a 25 °C; 1 µg L<sup>-1</sup> TOC – *Total Organic Carbon*) è stata prodotta utilizzando un sistema PURELAB® Ultra (*Elga LabWater Ltd.*, High Wycombe, UK) ed ulteriormente purificata tramite cartuccia LC-Pak® (*Merck Millipore KGaA*, Darmstadt, Germania). L'acido formico (98%), l'acido acetico, l'acetato di sodio, l'idrossido di ammonio (25% in acqua) e il solfato di sodio anidro sono stati acquistati da *Sigma-Aldrich Co.* (Saint Louis, MO, USA). La terra di diatomee è stata acquistata da *Applied Separation Inc.* (Allentown, PA, USA). Per concentrare gli estratti con il sistema TurboVap® II (*Caliper Life Science Inc.*, Hopkinton, MA, USA) è stato utilizzato azoto 5,0 con grado di purezza 99,999%, fornito da *SIAD S.p.A.* (Società Italiana Acetilene e Derivati, Bergamo, Italia).

Nella Tabella 2.1 sono riportate le specifiche delle soluzioni contenenti gli standard interni marcati isotopicamente <sup>13</sup>C e gli standard surrogati impiegati per la determinazione e quantificazione di PFASs. Alcuni di essi si trovano allo stato solido e sono stati sciolti in metanolo.

Nella Tabella 2.2 sono elencati gli standard interni marcati isotopicamente e gli standard surrogati impiegati per la determinazione e quantificazione dei pesticidi polari anionici. Gli standard si trovano tutti in forma solida, ad eccezione di AMPA <sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N e clorato, che si trovano in forma liquida; gli standard in forma solida sono stati diluiti in acqua ultra-pura.

La vetreria e i materiali in acciaio inossidabile utilizzati nel trattamento del campione sono stati lavati con acqua e una soluzione acquosa al 2% (v/v) di detergente Contrad®2000 (*VWR International LLC*), sciacquati, asciugati con acetone e, prima dell'impiego, sono stati decontaminati con tre aliquote di diclorometano, tre aliquote di *n*-esano e una di metanolo. I componenti delle *vessels* impiegate nell'ASE™ 350 (*Accelerated Solvent Extractor; Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.*, Waltham, MA, USA) sono stati decontaminati in bagno ad ultrasuoni con due lavaggi in miscela diclorometano/*n*-esano 1:1 (v/v) e uno in metanolo, della durata di 10 minuti ciascuno. Le siringhe monouso e i filtri *cut-off* sono stati decontaminati con acqua ultra-pura e un'aliquota di metanolo. Le provette per centrifuga Falcon® da 15 mL di volume sono state decontaminate in bagno ad ultrasuoni con un lavaggio in acqua ultra-pura della durata di 30 minuti.

**Tabella 2.1.** Composti standard impiegati per la determinazione e quantificazione di PFASs. Per gli standard forniti allo stato solido viene riportata la massa.

Nome commerciale	Standard	Concentrazione	Fornitore
MPFA-C-ES	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA*, <sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA*, <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA*, <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA*, <sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA*, <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA*, <sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUnA*, <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA*, <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA*, <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS*, <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS*, <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS*	2000 ng mL <sup>-1</sup>	<i>Wellington Laboratories Inc.</i> (Guelph, ON, Canada)
M3HFPO-DA	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -GenX*	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>Wellington Laboratories Inc.</i> (Guelph, ON, Canada)
CDLM-10752	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> , D <sub>4</sub> -6:2 FTS*	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>CIL Inc. (Cambridge Isotope Laboratories, Tewksbury, MA, USA)</i>
ML163	PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFBS, PFHxS, PFOS	10 µg mL <sup>-1</sup>	<i>A2S Analytical Standard Solutions SÀRL (Saint Jean d'Illac, Francia)</i>
U015	GenX	100 mg	<i>A2S Analytical Standard Solutions SÀRL (Saint Jean d'Illac, Francia)</i>
P782	8:2 FTS	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>A2S Analytical Standard Solutions SÀRL (Saint Jean d'Illac, Francia)</i>
G136	Et-FOSAA	1 mg	<i>A2S Analytical Standard Solutions SÀRL (Saint Jean d'Illac, Francia)</i>
NaDONA0620	ADONA	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>Wellington Laboratories Inc.</i> (Guelph, ON, Canada)
N-MeFOSAA1118	Me-FOSAA	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>Wellington Laboratories Inc.</i> (Guelph, ON, Canada)
ULM-10752	6:2 FTS	50 µg mL <sup>-1</sup>	<i>CIL Inc. (Cambridge Isotope Laboratories, Tewksbury, MA, USA)</i>
04-C15987110	PFOSA	0.1 g	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)

**Tabella 2.2.** Composti standard impiegati per la determinazione e quantificazione di pesticidi polari anionici. Per gli standard forniti allo stato solido viene riportata la massa.

<b>Standard</b>	<b>Concentrazione</b>	<b>Fornitore</b>
Fosetil-Al D <sub>15</sub>	10 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
AMPA <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N	100 µg mL <sup>-1</sup>	<i>Sigma-Aldrich Co.</i> (Saint Louis, MO, USA)
Glifosato <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N	10 mg	<i>Sigma-Aldrich Co.</i> (Saint Louis, MO, USA)
Acido cianurico	500 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Acido fosfonico	250 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
AMPA	100 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
N-acetil AMPA	10 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Ethephon	250 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Ethephon idrossido	10 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
N-acetil glufosinato	10 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Idrazide maleica	250 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Fosetil-Al	0,25 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
N-acetil glifosato	10 mg	<i>Dr. Ehrenstorfer GmbH</i> (Augsburg, Germania)
Glufosinato	100 mg	<i>Sigma-Aldrich Co.</i> (Saint Louis, MO, USA)
MPPA	100 mg	<i>Sigma-Aldrich Co.</i> (Saint Louis, MO, USA)
Clorato	1000 µg mL <sup>-1</sup>	<i>VWR International LLC</i> (Radnor, PA, USA)
Bialaphos	100 mg	<i>FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH</i> (Neuss, Germania)
Glifosato	250 mg	<i>Chem Service Inc.</i> (West Chester, PA, USA)

## 2.2 | Campionamento

Il campionamento è stato effettuato nei pressi dell'area urbana di Longyearbyen (Isole Svalbard) dal gruppo di ricerca di Chimica Analitica Ambientale dell'Università Ca' Foscari Venezia (Dott.ssa Sarah Pizzini) con la compartecipazione dell'Istituto Polare Norvegese (*Norsk Polarinstittutt*) nell'ambito del progetto di ricerca *In-flame*.

Sono state realizzate due differenti campagne di campionamento. Nella prima sono stati prelevati campioni di acqua di fusione lungo un transetto che attraversa l'area di Longyearbyen includendo: il ghiacciaio Longyearbreen, la valle Longyeardalen, il fiume Longyearelva e il fiordo Adventfjorden, sul quale si affaccia la città di Longyearbyen (Fig. 2.1). Nella seconda campagna sono stati prelevati campioni di acqua di fusione nella valle Bolterdalen (Fig. 2.2), in modo tale da poter determinare i livelli di contaminazione da PFASs e pesticidi polari anionici in una zona priva di insediamenti umani e vicina alle condizioni della maggior sorgente di acqua potabile per la popolazione, il ghiacciaio Bogerbreen.

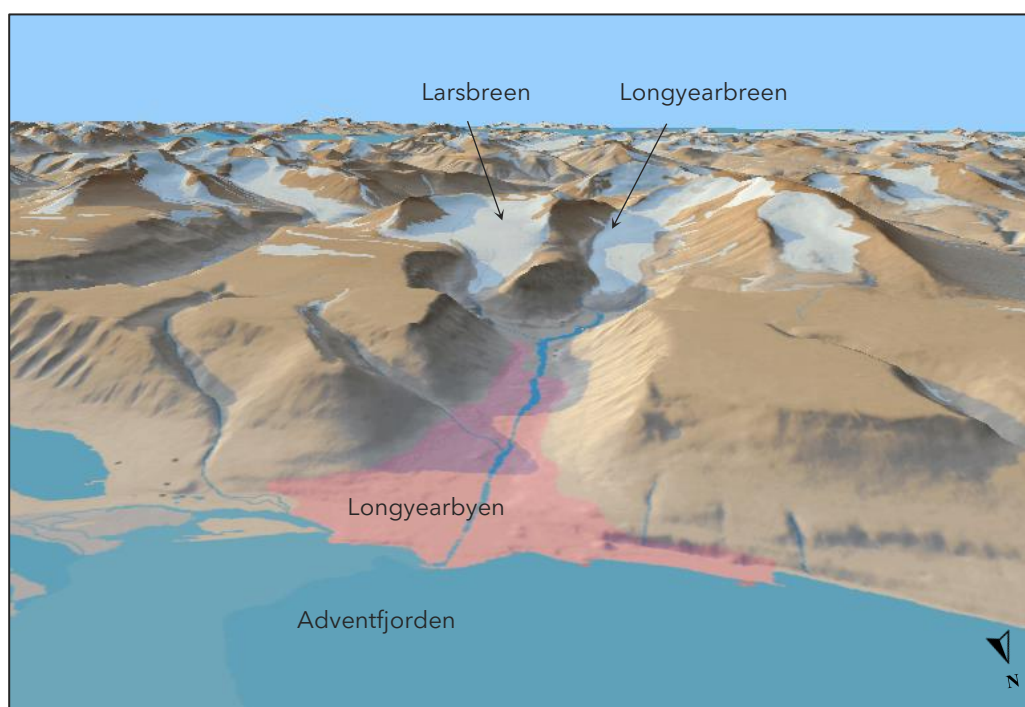


Figura 2.1. Valle Longyeardalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).

Il lavoro in campo è stato effettuato durante la stagione di scongelamento dei ghiacci, nei mesi di giugno e luglio 2021. È stato realizzato un transetto di circa 5 - 6 km di lunghezza, dalla parte pianeggiante del ghiacciaio Longyearbreen alla foce del fiume Longyearelva, in una sola giornata il 27 giugno 2021 (Fig. 2.4).

Prima di iniziare il campionamento è stata scavata una piccola fossa di neve superficiale (Fig. 2.3) sulla parte pianeggiante del ghiacciaio Longyearbreen ( $78^{\circ} 11,3044' N - 15^{\circ} 31,4825' E$ ) al fine di raccogliere un campione di neve rappresentativo dell'accumulo invernale residuo (11 cm di profondità) e poterne determinare le proprietà (densità, durezza, temperatura, forma e dimensione del grano; Tab. A.4). Il deflusso dell'acqua di fusione è stato campionato circa ogni 300 m di distanza a partire da un piccolo canale d'acqua apertosi nell'area di ablazione del ghiacciaio Longyearbreen (Fig. 2.5) e, spostandosi attraverso la valle Longyeardalen (Fig. 2.6), sono stati raccolti un totale di 20 campioni fino a raggiungere il fiordo (Fig. 2.7). Le attività si sono svolte in condizioni meteo favorevoli (cielo sereno, assenza di vento,  $+5,4^{\circ} C$  di temperatura dell'aria a 1 m dal manto nevoso) e si sono concluse in 9 ore.

Il transetto è stato completato il 29 giugno 2021 campionando altri 5 campioni nel tratto del fiordo di fronte alla foce del fiume Longyearelva (Fig. 2.8). Il campionamento è stato eseguito con una barca Polarcirkel seguendo il pennacchio del fiume. Sono stati raccolti circa 1,2 L di acqua in ciascun sito immergendo una bottiglia in acciaio, precedentemente risciacquata con acqua ultra-pura, a una profondità di circa 10 - 20 cm sotto la superficie, al fine di ridurre al minimo qualsiasi effetto di arricchimento dovuto al microstrato superficiale marino. Per evitare qualsiasi contaminazione, il campionamento è stato effettuato con la barca in leggero movimento e il motore spento, durante la bassa marea (velocità del vento di  $5,7 m s^{-1}$  e raffiche di  $7,5 m s^{-1}$ ;  $+6,6^{\circ} C$  di temperatura dell'aria) e si sono concluse in 2 ore.

Il campionamento nella valle Bolterdalen è stato effettuato il 2 luglio 2021. I punti di campionamento sono stati scelti per campionare i diversi apporti di deflusso dell'acqua di fusione provenienti dal ghiacciaio Rieperbreen, dal ghiacciaio Scott Turnerbreen e, spostandosi attraverso

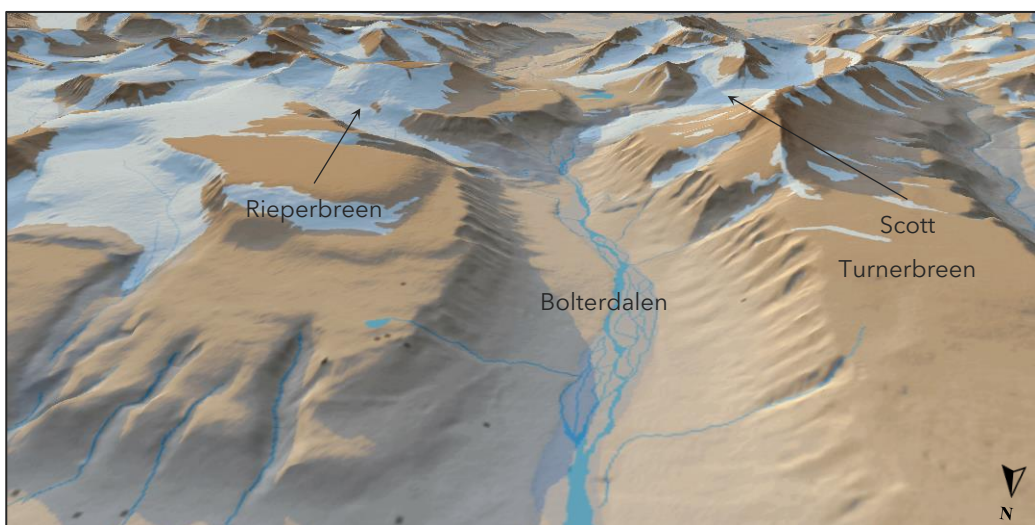


Figura 2.2. Valle Bolterdalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).



la valle, la loro confluenza nel fiume Bolterelva (Fig. 2.9). Le attività si sono svolte in una giornata ventosa e nuvolosa (+3,2 °C di temperatura dell'aria) e si sono concluse in 6 ore.

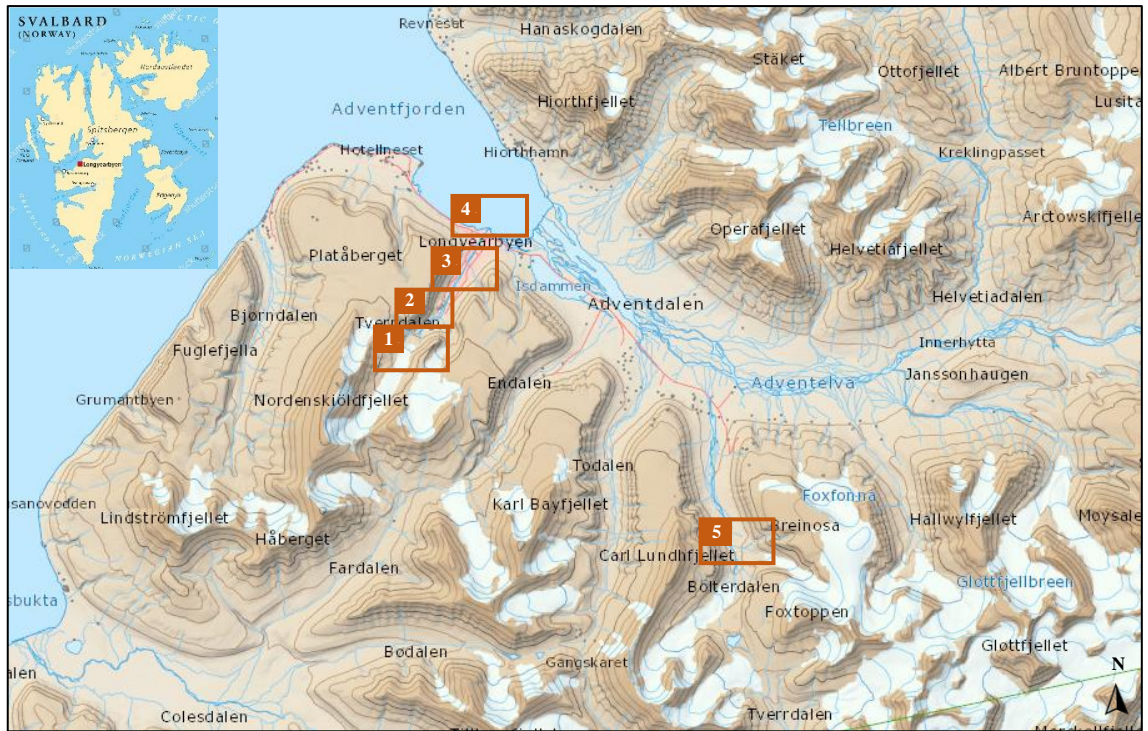
Per ogni punto di campionamento, i differenti campioni sono stati suddivisi in due aliquote separate per l'analisi delle due classi di analiti indagate. Tutti i campioni sono stati stoccati in bottiglie in polietilene ad alta densità (HDPE – *High-Density PolyEthylene*), spediti in Italia assicurando la catena del freddo e, una volta arrivati, sono stati conservati in cella frigo a -20 °C nei laboratori del Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica (DAIS) dell'Università Ca' Foscari Venezia, fino al momento della loro filtrazione e analisi.



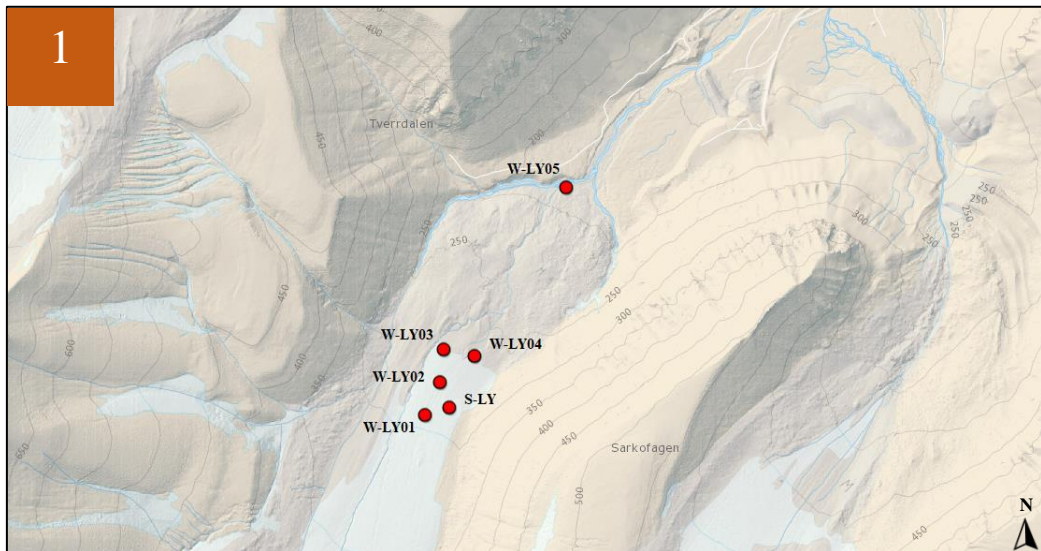
**Figura 2.3.** Campionamento della neve superficiale (foto di Sarah Pizzini).

Per il campionamento dei bianchi di campo (*Field Blanks*), in ogni area campionata (Longyearbreen, Longyeardalen, Longyearbyen, Adventfjorden e Bolterdalen) è stata esposta all'aria una bottiglia in HDPE, identica a quelle impiegate per la raccolta dei campioni. Le bottiglie in questione relative a tutti i bianchi di campo sono state successivamente riempite con acqua ultra-pura LC-Pak® nella *cleanroom* (classe 10.000) del DAIS dell'Università Ca' Foscari Venezia e conservate in cella frigo a -20 °C fino al momento della filtrazione.

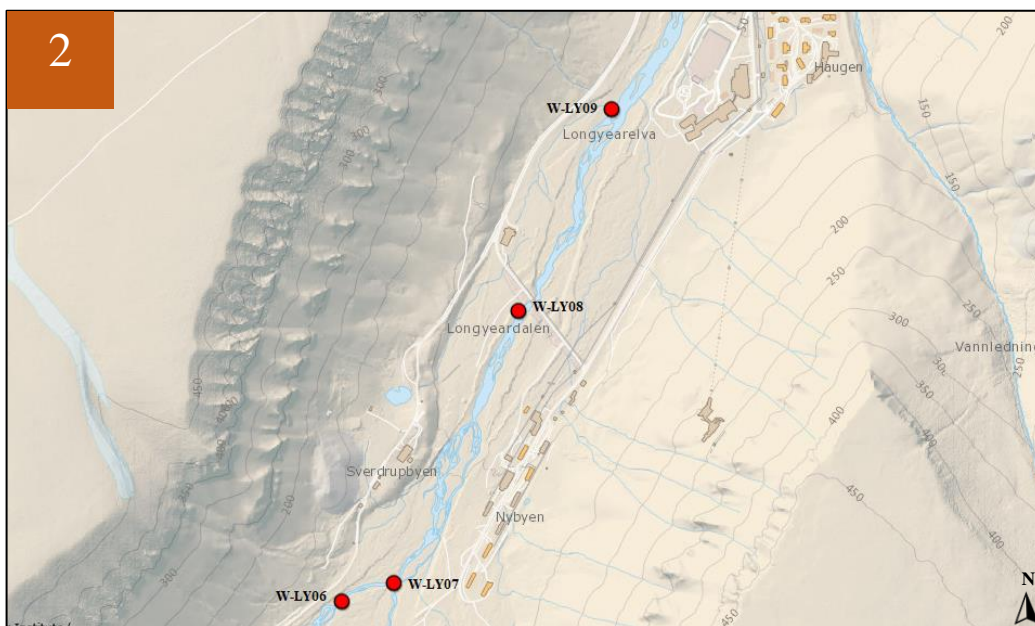
Nelle Tabelle A.2 - 4 in appendice sono illustrate le specifiche dei punti di prelievo dei campioni analizzati per la determinazione di PFASs: da ogni campione sono stati ottenuti un campione in fase disciolta ed un campione in fase particolata, derivato dalla filtrazione del campione tal quale, come indicato in dettaglio nel Paragrafo 2.6.1. Per la determinazione di pesticidi polari anionici, è stata considerata solo la fase disciolta dei campioni, escludendo quelli provenienti dal fiordo Adventfjorden.



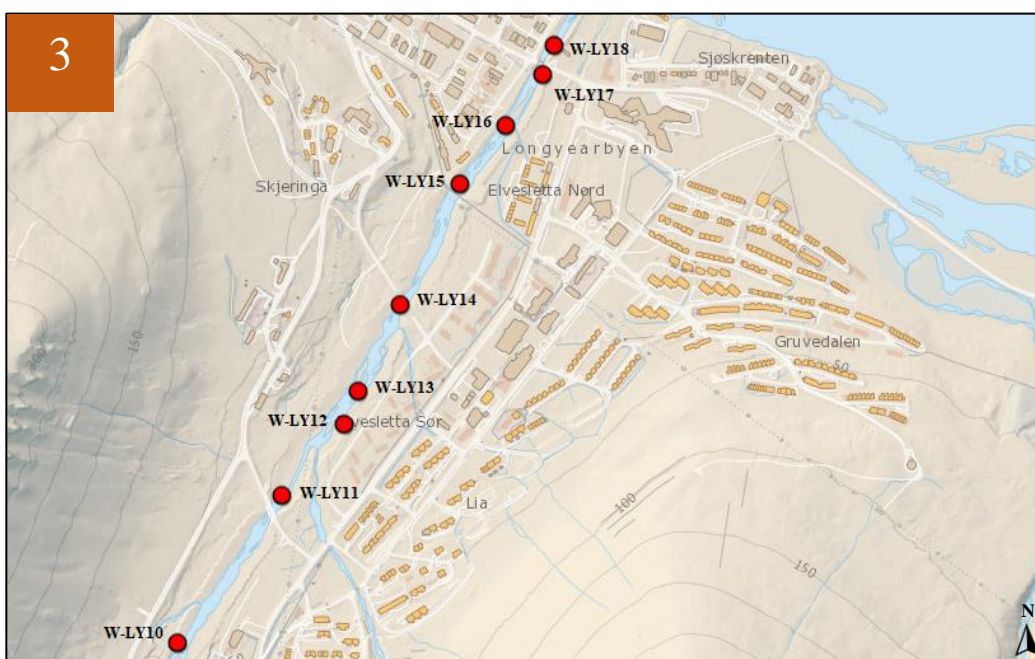
**Figura 2.4.** Mappa dell'area di studio; le aree nei riquadri vengono riprese nelle immagini successive (adattata da toposvalbard.npolar.no).



**Figura 2.5.** Mappa dei punti di campionamento sul ghiacciaio Longyearbreen (adattata da toposvalbard.npolar.no).



**Figura 2.6.** Mappa dei punti di campionamento lungo la valle Longyeardalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).



**Figura 2.7.** Mappa dei punti di campionamento lungo il fiume Longyearelva nei pressi di Longyearbyen (adattata da toposvalbard.npolar.no).

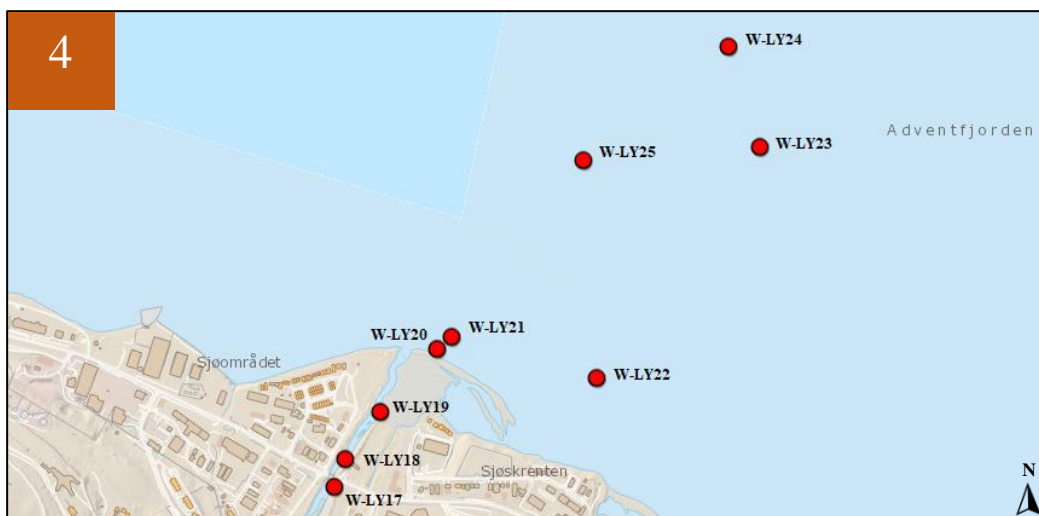


Figura 2.8. Mappa dei punti di campionamento nel fiordo Adventfjorden (adattata da toposvalbard.npolar.no).

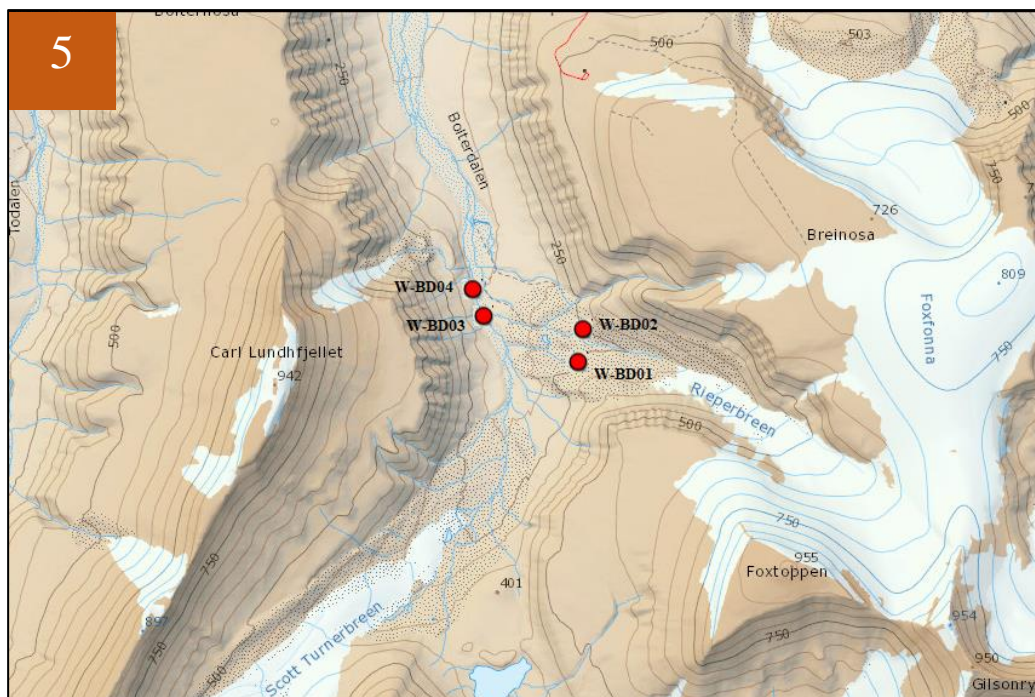


Figura 2.9. Mappa dei punti di campionamento nella valle Bolterdalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).

## 2.3 | Estrazione e purificazione

### 2.3.1 | *Accelerated Solvent Extraction (ASE)*



**Figura 2.10.** ASE™ 350 (*Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.*, Waltham, MA, USA).

L'estrazione accelerata con solvente è un processo automatizzato di estrazione solido-liquido che utilizza un solvente, o una miscela di solventi, in condizioni di alta temperatura ed alta pressione (1200 - 1700 psi). La temperatura elevata permette di aumentare la velocità di desorbimento degli analiti dalla matrice e la loro solubilità nel solvente di estrazione, mentre l'alta pressione consente di mantenere il solvente in fase liquida, impedendone la vaporizzazione. Lo strumento impiegato in questo lavoro di tesi è il modello ASE™ 350 della *Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.* (Fig. 2.10). Questo sistema di estrazione automatizzato lavora sotto pressione con flussi di aria ed azoto e permette l'impiego di tre solventi differenti nel medesimo processo, i quali possono essere utilizzati singolarmente o miscelati automaticamente una volta impostato il loro rapporto volumetrico. Le *vessels* in acciaio inossidabile, caricate con i campioni, sono poste sul comparto superiore, mentre in quello inferiore si inseriscono le *vials* in vetro di raccolta degli estratti. Lo strumento permette di impostare il metodo di estrazione in termini di temperatura del forno, durata del riscaldamento e numero dei cicli di estrazione, così come la sequenza di lavoro (numero e ordine delle *vessels* da trattare) prevedendo, inoltre, dei cicli di pulizia delle linee da alternare ai cicli di estrazione (*rinse*). Lo strumento è stato impiegato nella fase di estrazione dei campioni di particolato per la determinazione di PFASs.

### 2.3.2 | *Solid Phase Extraction (SPE)*



**Figura 2.11.** Collettore sottovuoto Visiprep™ per estrazione in fase solida (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA).

L'estrazione in fase solida (SPE – *Solid Phase Extraction*) è una tecnica di estrazione/purificazione del campione basata sull'interazione tra la miscela di estrazione o la matrice contenente gli analiti ed una fase solida adsorbente. Il principio cardine si pone a metà strada tra quello classico dell'estrazione solido-liquido degli analiti dal campione e quello della purificazione degli estratti mediante cromatografia liquida preparativa su colonna. La SPE prevede, infatti, l'impiego di cartucce contenenti una fase adsorbente nelle quali viene fatto passare o direttamente il campione in fase acquosa, o il solvente organico, contenente gli analiti, ottenuto da una precedente fase di estrazione. Nel primo caso, la maggiore affinità degli analiti per la fase adsorbente permette la loro ritenzione nella cartuccia ed il passaggio degli interferenti con la fase acquosa durante l'eluizione. Nel secondo caso, la maggiore affinità degli interferenti per la fase adsorbente comporterà la loro ritenzione ed il passaggio degli analiti con il solvente organico di eluizione. Laddove gli analiti vengano trattenuti dalla fase adsorbente si rende necessaria una successiva fase di eluizione degli stessi mediante un solvente organico a loro affine. La SPE permette di ridurre la quantità di solvente utilizzata rispetto ad altre tecniche di *clean-up* e di ottenere estratti altamente purificati. È una tecnica selettiva, in quanto è possibile scegliere tra un'ampia gamma di meccanismi di ritenzione, fasi adsorbenti e solventi di eluizione. Inoltre, consente di estrarre analiti entro un più ampio *range* di polarità rispetto ad altre tecniche (Moret *et al.*, 2014). In questo lavoro di tesi, la SPE è stata impiegata come tecnica di estrazione per i campioni di acqua e come tecnica di purificazione per i campioni di particolato per la determinazione di PFASs, utilizzando il sistema a vuoto Visiprep™ SPE *Vacuum Manifold* (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA; Fig. 2.11).

## 2.4 | Riduzione di volume: TurboVap® II



**Figura 2.12.** TurboVap® II (*Caliper Life Science Inc.*, Hopkinton, MA, USA).

Il sistema TurboVap® II della *Caliper Life Science Inc.* (Fig. 2.12) è stato impiegato per ridurre in maniera ripetibile il volume degli estratti dei campioni in fase particolata e per pre-concentrare gli analiti dei campioni di acqua e particolato per la determinazione di PFASs. Lo strumento presenta sei postazioni, ciascuna dotata di un ugello che eroga azoto, su di un bagno termostato ad acqua, la cui temperatura può essere impostata dall'operatore. Il campione viene posto in appositi ditali di vetro da 200 mL con peduncolo finale del volume di 500  $\mu$ L. Il sistema impiega un meccanismo di miscelazione a vortice (*Gas Vortex Shearing Action*), in cui il flusso di azoto percorre il ditale con movimento ad elica. Grazie ad un microprocessore integrato, lo strumento regola automaticamente il tempo di concentrazione, la temperatura del bagno termostato e il flusso di gas. Inoltre, è possibile attivare un sensore ottico che permette l'interruzione automatica dello strumento una volta che il campione raggiunge il volume finale di 500  $\mu$ L.

## 2.5 | Analisi strumentale

### 2.5.1 | Cromatografia liquida ad alte prestazioni

La cromatografia liquida ad alte prestazioni è la tecnica di separazione analitica più usata; questo è dato dal fatto che ha elevata sensibilità e accuratezza, permette di separare specie non volatili e termicamente labili e, inoltre, può essere applicata ad un cospicuo numero di sostanze di interesse per la ricerca e l'industria, ogni qualvolta sia necessaria la separazione di una miscela complessa di analiti d'interesse (Skoog *et al.*, 2009).

Le componenti principali che costituiscono un cromatografo liquido ad alte prestazioni sono: recipienti per le fasi mobili, degassatore, sistema di pompaggio, autocampionatore, sistema di iniezione, vano termostato, pre-colonna e colonna cromatografica, rivelatore, *software* per l'integrazione dei dati. La fase mobile può essere costituita da un solo solvente o da una miscela di più solventi la cui composizione viene mantenuta costante (eluizione isocratica) oppure varia durante l'analisi (eluizione a gradiente). Per evitare il possibile danneggiamento del sistema di pompe o della colonna cromatografica da parte di possibili gas disciolti in soluzione, è presente un sistema per la loro eliminazione. Attraverso il sistema di iniezione (valvola a sei vie) il campione viene fatto entrare nel flusso dell'eluente e portato alla colonna cromatografica dove avviene la separazione cromatografica. La pre-colonna ha la funzione di rimuovere eventuali impurezze e materiale particolato che potrebbero danneggiare la colonna posta a valle.

La parte fondamentale dello strumento è costituita da delle pompe che hanno lo scopo di spingere l'eluente in cui sono dispersi gli analiti attraverso la colonna cromatografica (generalmente costituita di un tubo in acciaio o PEEK – *PolyEther Ether Ketone*) impaccata con la fase stazionaria. Gli analiti sono caratterizzati da un'affinità più o meno marcata per la fase stazionaria e, interagendo con essa, sono ritenuti e quindi rallentati in modo diverso fra loro, lungo la colonna. Il risultato di questa diversa interazione porta ad un'eluizione per gli analiti che avviene con tempi di ritenzione diversi e, quindi, alla separazione cromatografica dei diversi costituenti della miscela in esame.

### **2.5.2 | Cromatografia a scambio ionico**

Il principio di funzionamento di un cromatografo a scambio ionico è il medesimo della cromatografia liquida ad alte prestazioni, con la differenza che tale strumentazione permette l'analisi di composti ionici o ionizzabili.

Un tipico cromatografo a scambio ionico è costituito dalle seguenti componenti: recipienti per le fasi mobili, sistema di pompaggio, sistema di iniezione, vano termostato, pre-colonna e colonna cromatografica, soppressore, rivelatore, *software* per l'integrazione dei dati. Usualmente, il rivelatore utilizzato è di tipo conduttimetrico, in grado di misurare la conduttanza delle soluzioni eluite dalla colonna. Si tratta di rivelatori sensibili alle variazioni di concentrazione e sono universali per le specie cariche. La principale limitazione legata a questo tipo di rivelatori riguarda le interferenze provocate dalla fase mobile, costituita, generalmente, da una soluzione di idrossido di sodio a concentrazione variabile. Per evitare che questa soluzione interferisca con la rivelazione



conduttimetrica degli analiti, la colonna a scambio ionico è seguita da un soppressore che converte l'eluente ionico in una specie non ionica (Skoog *et al.*, 2009). Quando come rivelatore si utilizza la spettrometria di massa, l'eliminazione della soda impiegata come eluente, che interferisce nel corso della ionizzazione degli analiti studiati, avviene mediante il soppressore ionico. In questo dispositivo si ha una membrana che separa un flusso di acqua ultra-pura da quello dell'eluente in uscita dalla colonna cromatografica; mediante un potenziale applicato si ha la sostituzione degli ioni Na<sup>+</sup> con ioni H<sup>+</sup>. L'eluente basico, pertanto, si trasforma in acqua ultra-pura contenente gli analiti ricercati.

### 2.5.3 | Spettrometria di massa *tandem* a triplo quadrupolo

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che permette la conversione all'interno della sorgente ionica delle molecole degli analiti presenti in un campione in ioni gassosi e di separarli, poi, sulla base del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ) nell'analizzatore. L'ifenzione dello spettrometro di massa alla cromatografia liquida permette di abbinare la separazione in soluzione dell'analita, condotta mediante cromatografo, con la sua successiva identificazione in spettrometria di massa.

Lo spettrometro di massa è costituito da diverse componenti: sistema di introduzione del campione, sorgente di ionizzazione, analizzatore di massa (o più d'uno in caso di spettrometria di massa *tandem*), rivelatore di ioni, *software* per l'elaborazione dei dati. In questo lavoro di tesi sono stati impiegati spettrometri di massa *tandem* con analizzatore a triplo quadrupolo e sorgente ESI.

Per la determinazione di PFASs è stato utilizzato un cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC – *High Performance Liquid Chromatograph*) Agilent 1100 *Series HPLC Value System* (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) accoppiato ad uno spettrometro di massa *tandem* (MS/MS – *tandem Mass Spectrometer*) a triplo quadrupolo API 4000™ LC-MS/MS System (Fig. 2.13) con sorgente ionizzante ESI Turbo V™ (*ElectroSpray Ionization*; Applied Biosystems/MDS SCIEX Pte. Ltd., Toronto, ON, Canada).



**Figura 2.13.** Cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC – *High Performance Liquid Chromatograph*) Agilent 1100 Series HPLC Value System (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) accoppiato allo spettrometro di massa *tandem* (MS/MS – *tandem Mass Spectrometer*) API 4000™ LC-MS/MS System (Applied Biosystems/MDS SCIEX Pte. Ltd., Toronto, ON, Canada).

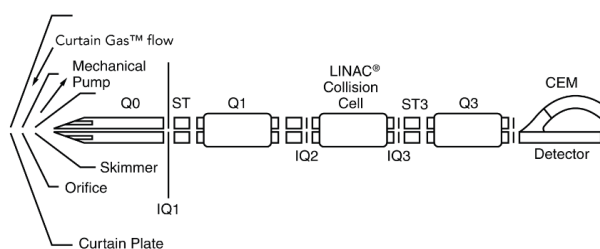
Per la determinazione di pesticidi polari anionici è stato impiegato un cromatografo a scambio anionico ad alte prestazioni (HPAEC – *High Performance Anion Exchange Chromatograph*) Dionex ICS-5000+ *Ion Chromatography System* accoppiato ad uno spettrometro di massa *tandem* a triplo quadrupolo TSQ Altis™ (Fig. 2.14) con sorgente ionizzante H-ESI (Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.).



**Figura 2.14.** Cromatografo a scambio anionico ad alte prestazioni (HPAEC – *High Performance Anion Exchange Chromatograph*) Dionex ICS-5000+ *Ion Chromatography System* accoppiato allo spettrometro di massa *tandem* a triplo quadrupolo TSQ Altis™ (Thermo Fisher Scientific Dionex Inc. Waltham, MA, USA).

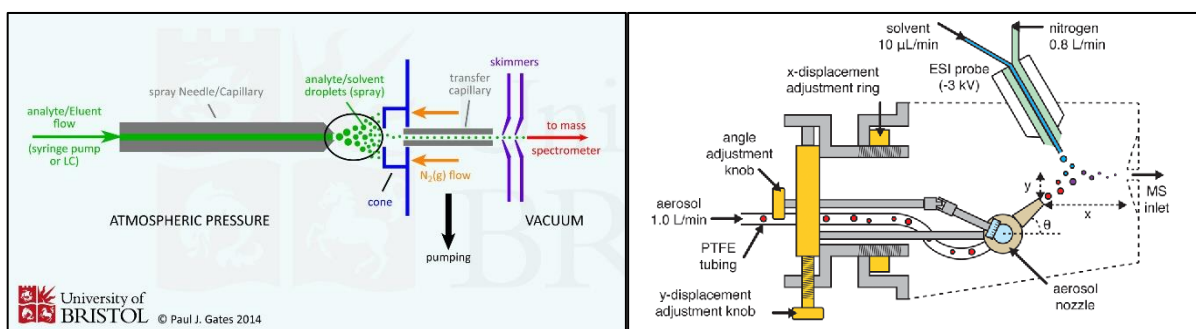
Per la ionizzazione delle specie disciolte in fase liquida è necessaria la nebulizzazione e desolvatazione dell'eluato in uscita dalla colonna cromatografica, al fine di eliminare il solvente poiché l'analizzatore dello spettrometro di massa richiede che le specie siano ioni in fase gassosa.

La soluzione in uscita dal cromatografo viene, quindi, introdotta nella sorgente ESI attraverso un capillare metallico cui è applicato un alto voltaggio, che serve alla produzione di uno spray di goccioline cariche. La desolvatazione dello spray carico avviene ad opera di un flusso di gas ausiliario ad alta temperatura, che porta ad una progressiva diminuzione del volume di ogni gocciolina di solvente contenente l'analita, con conseguente aumento di densità di carica. Quest'ultima aumenta fino a quando la tensione superficiale non riesce più a sopportare la carica (limite di Rayleigh) e si verifica l'esplosione coulombiana, che porta all'espulsione degli ioni dalle goccioline di campione. Gli ioni generati vengono attratti verso l'orifizio e attraverso una serie di lenti focalizzatrici costituito da quadrupoli vengono accelerati verso gli analizzatori di massa, costituiti da una serie di tre quadrupoli. Nello spettrometro di massa API 4000™ (ABI SCIEX, Toronto) (Fig. 2.15), l'ottica ionica prevede un quadrupolo (Q0) che ha una funzione accessoria di focalizzazione degli ioni verso il triplo quadrupolo analizzatore: il quadrupolo Q1 e il quadrupolo Q3 fungono da analizzatori di massa, mentre il quadrupolo Q2 opera come cella di collisione. Operando in modalità di acquisizione degli ioni MRM (*Multiple Reaction Monitoring*), il quadrupolo Q1 seleziona gli ioni precursori lavorando in modalità di acquisizione SIM (*Selected Ion Monitoring*), la cella di collisione frammenta lo ione selezionato per collisione con il gas CAD (*Collisionally Activated Dissociation*), mentre il quadrupolo Q3 seleziona, lavorando in modalità SIM, la transizione di interesse (Skoog *et al.*, 2009). Gli ioni selezionati sono, infine, immessi nel rivelatore CEM (*Channel Electron Multiplier*) che converte la corrente ionica in ingresso in un impulso di tensione, convertito a sua volta in un segnale in uscita al *software* strumentale (AB SCIEX, 2010).



**Figura 2.15.** Rappresentazione schematica dei filtri di massa di uno spettrometro di massa *tandem* a triplo quadrupolo (AB SCIEX, 2010).

Nel presente lavoro di tesi, gli spettrometri di massa impiegati divergono per la geometria strutturale della sorgente di ionizzazione: nel modello API 4000™ LC-MS/MS System, il capillare a cui è applicato il voltaggio di ionizzazione del flusso di campione è posizionato perpendicolarmente all'orifizio di entrata e il flusso di ioni in ingresso è in linea con la sequenza di filtri di massa; nel modello TSQ Altis™, il capillare di iniezione è orientato a 45° rispetto alla sequenza di filtri di massa (Fig. 2.16).



**Figura 2.16.** Rappresentazione schematica della sorgente ESI Turbo V™ dello spettrometro di massa API 4000™ LC-MS/MS System (a sinistra) e della sorgente H-ESI dello spettrometro di massa TSQ Altis™ (a destra; Gallimore e Kalberer, 2013).

## 2.6 | Preparazione del campione per la determinazione di PFASs

Durante la preparazione del campione per la determinazione di PFASs si è posta particolare attenzione nell'evitare l'utilizzo di materiale di laboratorio a base di polimeri fluorurati, al fine di ridurre possibili contaminazioni, sostituendo tutte le parti in Teflon® e altri fluoropolimeri, come tappi e setti di *vials*, con alluminio o polietilene. Un'accurata decontaminazione della vetreria e dei materiali da utilizzare ha preceduto ogni fase di preparazione del campione. La determinazione degli analiti è stata effettuata sia sulla fase disciolta sia sulla fase particolata dei campioni di acqua, ottenute mediante la filtrazione dei campioni acquosi iniziali; questo ha reso necessario l'impiego di differenti procedure preparative per le due distinte matrici, che vengono spiegate di seguito in dettaglio.

### 2.6.1 | Filtrazione

Al momento della filtrazione, tutti campioni sono stati lasciati stemperare a temperatura ambiente per una notte e poi portati in *cleanroom* (classe 10.000). La filtrazione è stata effettuata sotto cappa chimica aspirante impiegando una beuta in vetro collegata ad una pompa da vuoto e filtri in fibra di quarzo Whatman® GF/F (*Glass Fiber Filters*) da 0,7 µm (*Sigma-Aldrich Co.*), precedentemente decontaminati in muffola a 450 °C per quattro ore, filtrando un'aliquota da 1 L

di campione a più riprese (Fig. 2.17). I filtri sono stati poi conservati in fogli di alluminio e riposti in cella frigo a -20 °C fino al momento dell'analisi, insieme ai campioni di acqua salata filtrata; i campioni di acqua dolce filtrata sono stati, invece, subito trattati come spiegato in dettaglio nel Paragrafo 2.6.2. La medesima procedura è stata eseguita per i bianchi di campo ripresi acqua ultra-pura LC-Pak® (Par. 2.2), filtrandone un'aliquota da 1 L di volume. Per la determinazione di PFASs sono stati analizzati i campioni di acqua dolce e acqua di fusione in fase disciolta, i campioni di acqua salata in fase disciolta e tutti i campioni in fase particolata.

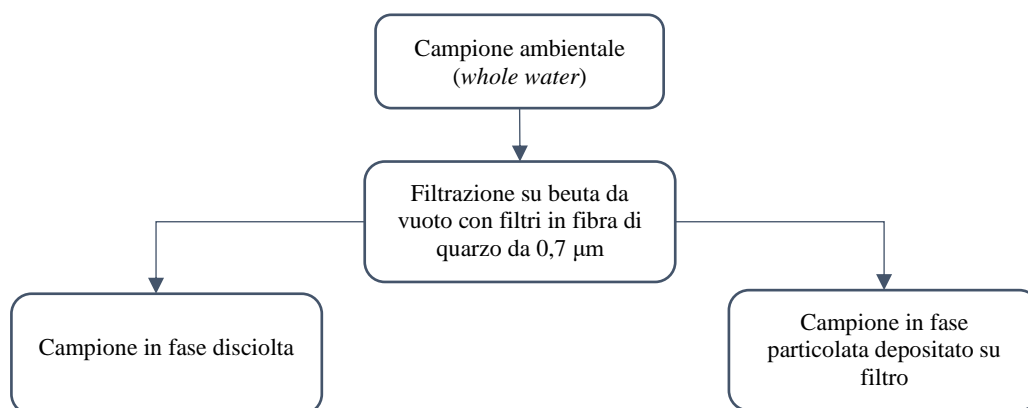
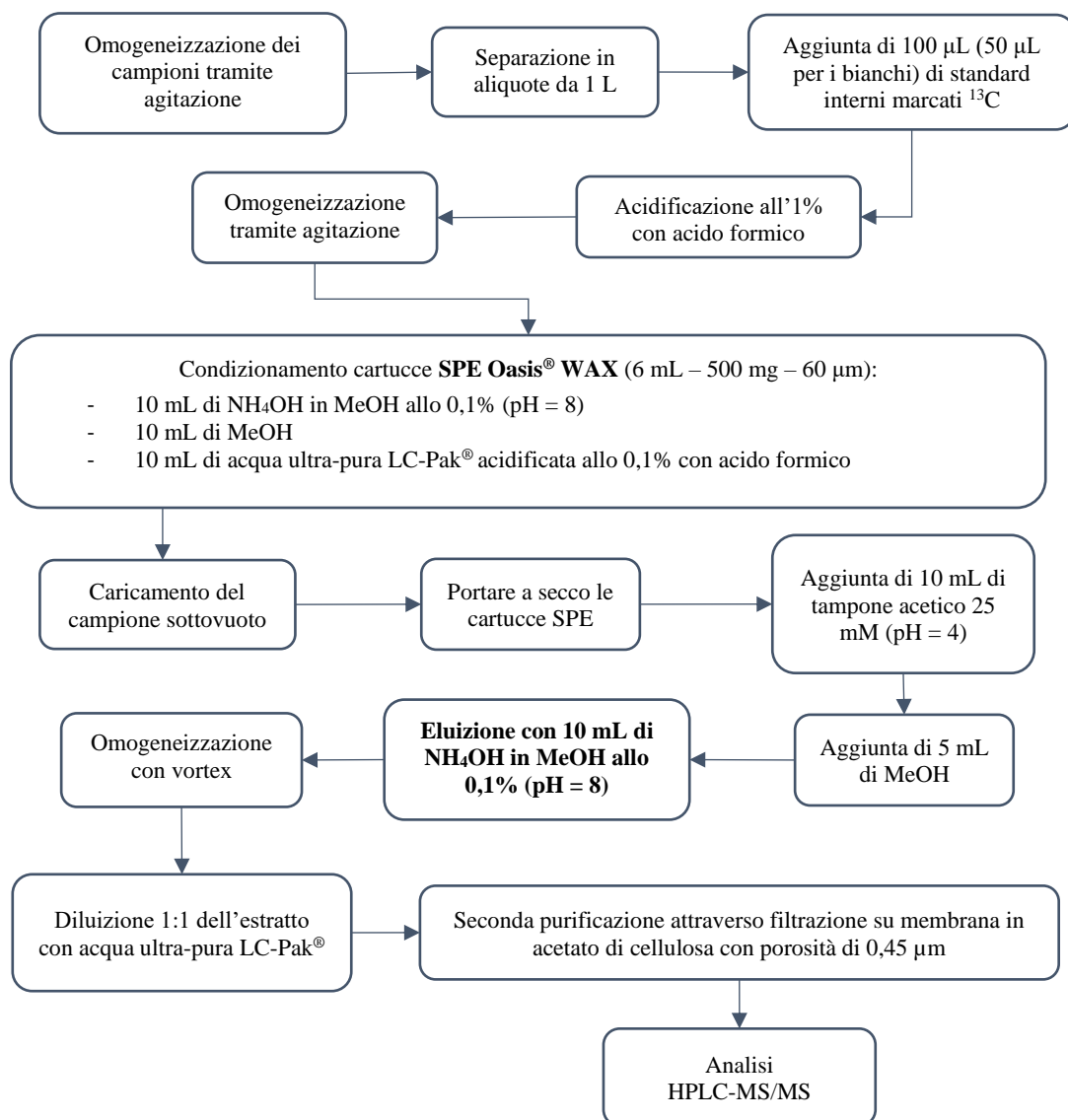


Figura 2.17. Schema di filtrazione.

## 2.6.2 | Fase disciolta: acqua dolce

Dopo la loro filtrazione, bianchi e campioni sono stati omogeneizzati per agitazione e, successivamente, suddivisi in aliquote da 1 L ciascuna in matracci tarati di classe A. Sono stati aggiunti a ciascuno dei campioni 100 µL (50 µL per i bianchi) di standard interni marcati isotopicamente  $^{13}\text{C}$  in metanolo ( $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA\*,  $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA\*,  $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA\*,  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA\*,  $^{13}\text{C}_9$ -PFNA\*,  $^{13}\text{C}_6$ -PFDA\*,  $^{13}\text{C}_7$ -PFUnA\*,  $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA\*,  $^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA\*,  $^{13}\text{C}_3$ -PFBS\*,  $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS\*,  $^{13}\text{C}_8$ -PFOS\*,  $^{13}\text{C}_3$ -GenX\* e  $^{13}\text{C}_2$ , D<sub>4</sub>-6:2 FTS\*) a concentrazione nota. Si è proceduto poi all'acidificazione all'1% dei bianchi e dei campioni con acido formico (10 mL). L'estrazione è stata effettuata tramite cartucce SPE Oasis® WAX (*Mixed-Mode Weak Anion-eXchange*) a fase inversa da 6 mL di volume (Waters Corp., Milford, MA, USA), con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60 µm. Le cartucce SPE WAX sono state condizionate con 10 mL di idrossido d'ammonio (NH<sub>4</sub>OH) in metanolo (MeOH) allo 0,1% (pH = 8), 10 mL di metanolo e, successivamente, 10 mL di acqua ultra-pura LC-Pak® acidificata allo 0,1% con acido formico. Bianchi e campioni sono stati caricati nella cartuccia SPE, attivando il sistema a vuoto Visiprep™, e fatti eluire ad un flusso di 5 mL min<sup>-1</sup>, scartando l'eluato. Dopo aver lasciato andare a secco la

fase stazionaria, sono stati aggiunti 10 mL di tampone acetico 25 mM (acetato di sodio/acido acetico) in acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> (pH = 4) e 5 mL di metanolo per eluire gli interferenti. Gli analiti sono poi stati eluiti con 10 mL di idrossido d'ammonio in metanolo allo 0,1% (pH = 8) e raccolti in *vial*. La fase di estrazione mediante SPE, in questo caso, opera anche come *step* di purificazione del campione, eluendo parte degli interferenti durante la fase di carico del campione in cartuccia. A seguito di omogeneizzazione mediante vortex, 750 µL di bianco e campione sono stati diluiti 1:1 (v/v) con acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> ottenendo un volume finale di 1,5 mL, poi filtrato su membrana in acetato di cellulosa da 13 mm di diametro e 0,45 µm di *pore size* (FilterBio Syringe Filter CA, Nantong FilterBio Membrane Co. Ltd, Nantong, Cina), mediante l'utilizzo di siringhe *cut-off* (Vetrotecnica S.r.l., Padova, Italia) per un'ulteriore purificazione (Fig. 2.18). I campioni così preparati sono stati analizzati via HPLC-MS/MS.



**Figura 2.18.** Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua dolce (fase disciolta).

### 2.6.3 | Fase disciolta: acqua salata

I bianchi e i campioni di acqua salata campionati nel fiordo Avenfjorden sono stati prelevati dalla cella frigo a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e lasciati stemperare per una notte a temperatura ambiente. Il giorno successivo sono stati portati in *cleanroom* (classe 10.000) per avviare la procedura pre-analitica (Fig. 2.19). Dopo la loro omogeneizzazione, bianchi e campioni sono stati suddivisi in aliquote da 1 L ciascuno in matracci tarati classe A. Sono stati aggiunti a ciascuno dei campioni 100  $\mu\text{L}$  (50  $\mu\text{L}$  per i bianchi) di standard interni marcati isotopicamente  $^{13}\text{C}$  in metanolo ( $^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_5\text{-PFHxA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_4\text{-PFHpA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_6\text{-PFDA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_7\text{-PFUnA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{-PFD}_0\text{A}^*$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{-PFTeDA}^*$ ,  $^{13}\text{C}_3\text{-PFBS}^*$ ,  $^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}^*$ ,  $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}^*$ ,  $^{13}\text{C}_3\text{-GenX}^*$  e  $^{13}\text{C}_2$ ,  $\text{D}_4\text{-6:2 FTS}^*$ ) a concentrazione nota. Si è proceduto poi all'acidificazione all'1% dei bianchi e dei campioni con acido formico (10 mL). Per l'estrazione sono state impiegate cartucce SPE Oasis<sup>®</sup> HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) a fase inversa da 6 mL di volume (*Waters Corp.*), con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60  $\mu\text{m}$ , composta da 1-vinil-2-pirrolidone (fase idrofila) e divinilbenzene (fase lipofila). Le cartucce SPE HLB sono state condizionate con 10 mL di metanolo e, successivamente, con 10 mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> acidificata allo 0,1% con acido formico. Bianchi e campioni sono stati caricati nella cartuccia SPE, attivando il sistema a vuoto Visiprep<sup>™</sup>, e fatti eluire ad un flusso di  $5\text{ mL min}^{-1}$ , scartando l'eluato. Dopo aver caricato 10 mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> acidificata, per eliminare gli eventuali residui di sale, e aver lasciato asciugare la fase stazionaria, gli analiti sono stati eluiti con 10 mL di metanolo e raccolti in *vial*.

L'estratto ottenuto, raccolto in *vials* da 10 mL, è stato diluito con 25 mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup>, ottenendo un volume finale di 35 mL. La purificazione è stata effettuata con cartucce SPE Oasis<sup>®</sup> WAX a fase inversa da 6 mL di volume (*Waters Corp.*), con 150 mg di fase stazionaria ad una porosità di 30  $\mu\text{m}$ . Le cartucce SPE WAX sono state condizionate con 4 mL di idrossido d'ammonio in metanolo allo 0,1% (pH = 8), 4 mL di metanolo e, successivamente, 4 mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> acidificata allo 0,1% con acido formico. Bianchi e campioni sono stati caricati nella cartuccia SPE, attivando il sistema a vuoto Visiprep<sup>™</sup>, e fatti eluire ad un flusso di  $5\text{ mL min}^{-1}$ , scartando l'eluato. Dopo aver lasciato andare a secco la fase stazionaria, sono stati aggiunti 4 mL di tampone acetico 25 mM (acetato di sodio/acido acetico) in acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> (pH = 4) e 2 mL di metanolo per eluire gli interferenti. Gli analiti sono poi stati eluiti con 4 mL di idrossido d'ammonio in metanolo allo 0,1% (pH = 8) e raccolti in *vial*. A seguito di omogeneizzazione mediante vortex, 750  $\mu\text{L}$  di bianco e campione sono stati diluiti 1:1 (v/v) con acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> ottenendo un volume finale di 1,5 mL, poi filtrato su membrana in



acetato di cellulosa da 13 mm di diametro e 0,45  $\mu\text{m}$  di *pore size* mediante l'utilizzo di siringhe *cut-off* per un'ulteriore purificazione. I campioni così preparati sono stati analizzati via HPLC-MS/MS.

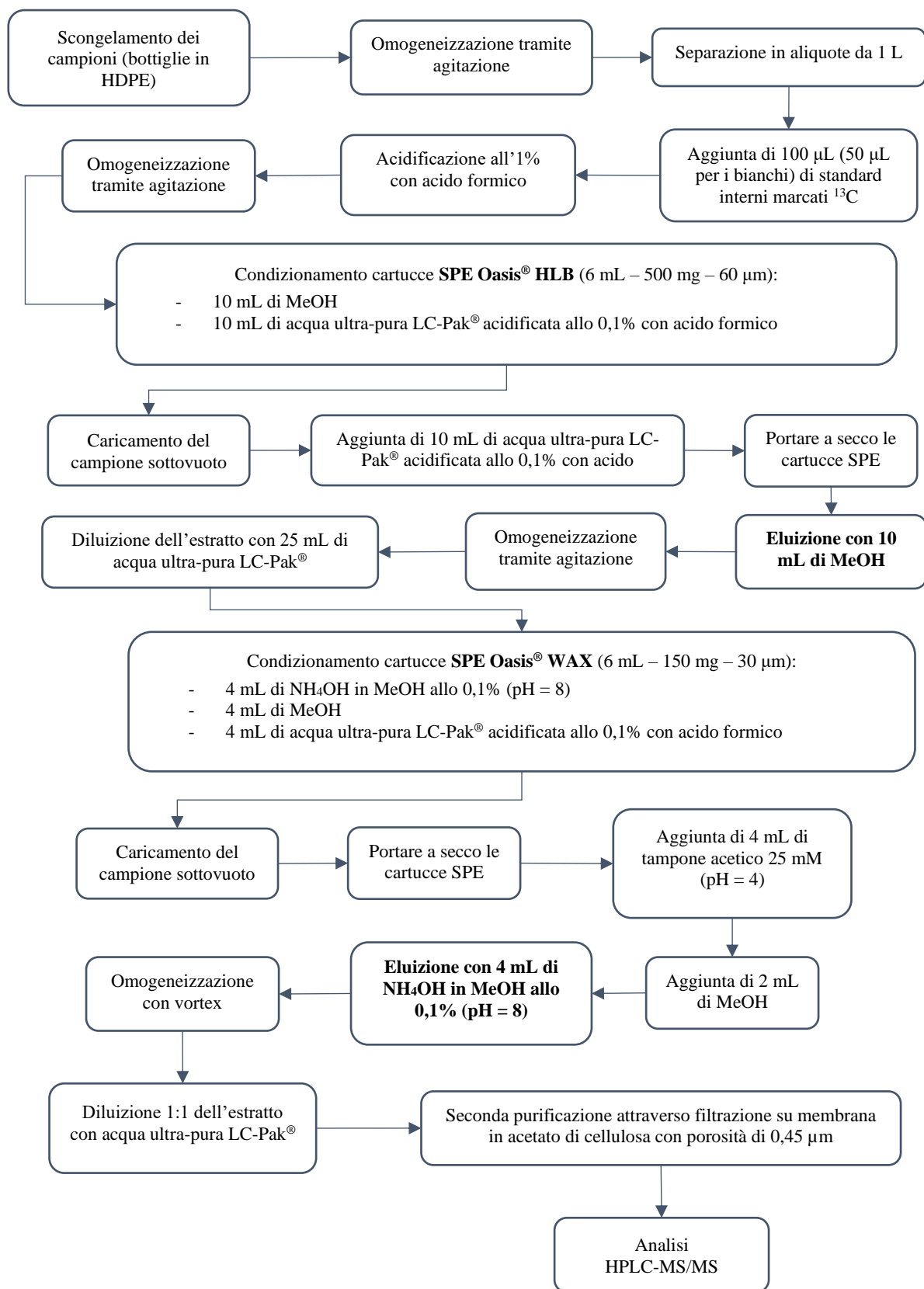


Figura 2.19. Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua salata (fase disciolta).

#### 2.6.4 | Fase particolata: acqua dolce e acqua salata

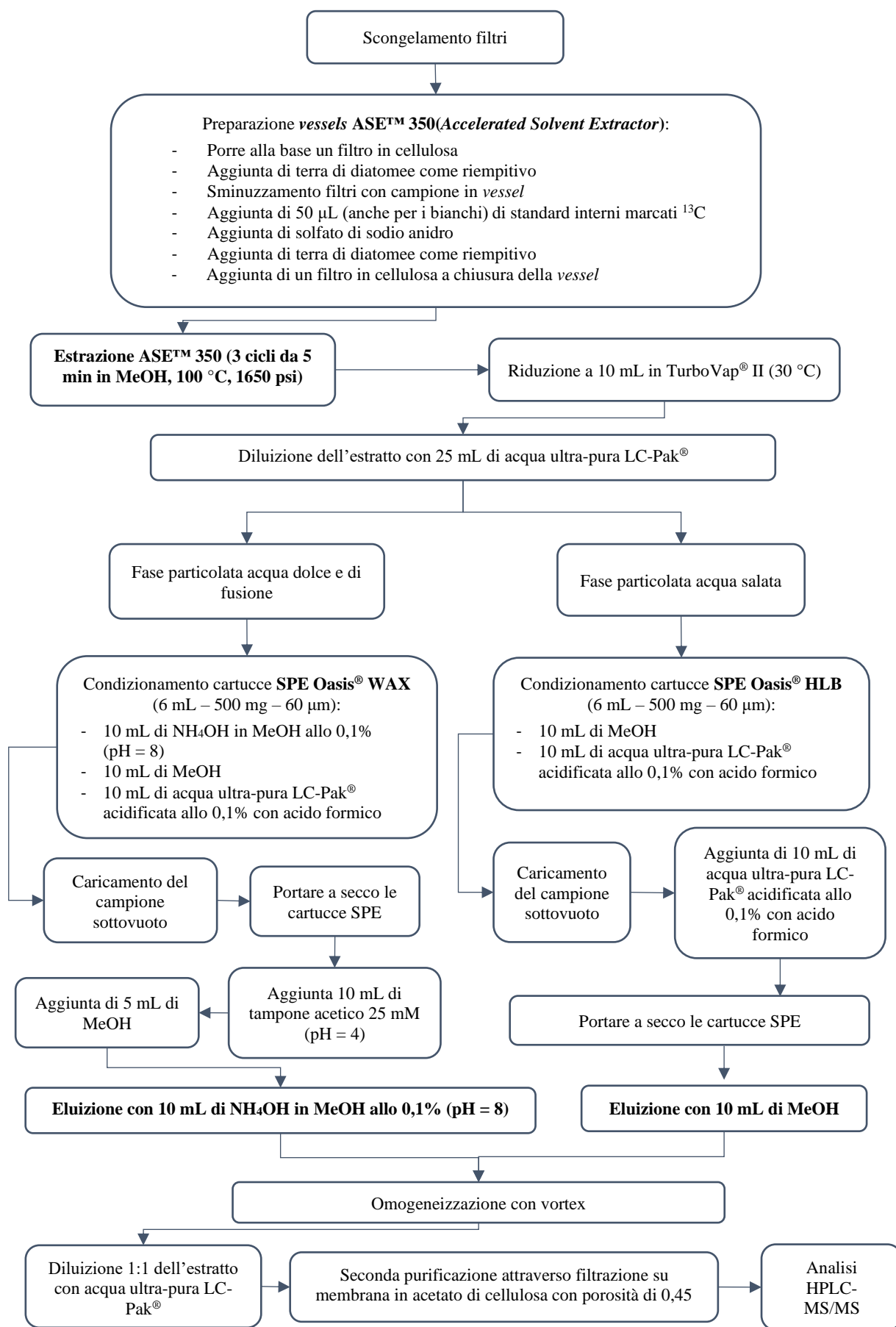
I filtri prelevati dalla cella frigo a -20 °C e lasciati stemperare per una notte a temperatura ambiente, sono stati estratti mediante ASE™ 350. I filtri sminuzzati sono stati caricati in *vessels* da 22 mL di volume, a cui sono stati aggiunti 50 µL di standard interni marcati isotopicamente <sup>13</sup>C in metanolo (<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFPeA\*, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFHxA\*, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFHpA\*, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA\*, <sup>13</sup>C<sub>9</sub>-PFNA\*, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PFDA\*, <sup>13</sup>C<sub>7</sub>-PFUnA\*, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDoA\*, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFTeDA\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFBS\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFHxS\*, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-GenX\* e <sup>13</sup>C<sub>2</sub>, D<sub>4</sub>-6:2 FTS\*) a concentrazione nota. La preparazione delle *vessels* ha previsto l'aggiunta ai campioni, dopo accurata decontaminazione, di solfato di sodio anidro, per eliminare l'umidità residua dei filtri, e di terra di diatomee come materiale riempitivo. Le linee dell'ASE™ 350 sono state pulite eseguendo 6 cicli di lavaggio da 15 mL di solvente ciascuno (3 cicli in miscela diclorometano/*n*-esano 1:1 (v/v) e 3 cicli in metanolo) da eseguire tra una sequenza analitica e la successiva. L'estrazione è stata eseguita con 3 cicli della durata di 5 minuti ciascuno in metanolo, alla temperatura di 100 °C e alla pressione di 1650 psi (60% *refill* e 90 secondi di *purge*). Gli estratti sono stati raccolti in *vials* e sottoposti a riduzione di volume in TurboVap® II a 30 °C, fino ad un volume di 10 mL. Per quanto concerne la successiva fase di purificazione, sono state adottate due differenti procedure per la fase particolata della matrice acqua dolce e la fase particolata della matrice acqua salata (Fig. 2.20). I bianchi sono stati sottoposti alla stessa procedura prevista per i relativi campioni.

I bianchi e i campioni di particolato della matrice acqua dolce sono stati purificati mediante cartucce SPE Oasis® WAX a fase inversa da 6 mL di volume con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60 µm. Le cartucce SPE WAX sono state condizionate con 10 mL di idrossido d'ammonio in metanolo allo 0,1% (pH = 8), 10 mL di metanolo e, successivamente, 10 mL di acqua ultra-pura LC-Pak® acidificata allo 0,1% con acido formico. Bianchi e campioni, dopo omogeneizzazione, sono stati caricati nella cartuccia SPE, attivando il sistema a vuoto Visiprep™, e fatti eluire ad un flusso di 5 mL min<sup>-1</sup>, scartando l'eluato. Dopo aver lasciato andare a secco la fase stazionaria, sono stati aggiunti 10 mL di tampone acetico 25 mM (acetato di sodio/acido acetico) in acqua ultra-pura LC-Pak® (pH = 4) e 5 mL di metanolo per eluire gli interferenti. Gli analiti sono poi stati eluiti con 10 mL di idrossido d'ammonio in metanolo allo 0,1% (pH = 8) e raccolti in *vial*.

I bianchi e i campioni di particolato della matrice acqua salata sono stati purificati mediante cartucce SPE Oasis® HLB a fase inversa da 6 mL di volume con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60 µm, composta da 1-vinil-2-pirrolidone (fase idrofila) e divinilbenzene (fase lipofila). Le cartucce SPE HLB sono state condizionate con 10 mL di metanolo e, successivamente, con 10

mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> acidificata allo 0,1% con acido formico. Bianchi e campioni, dopo omogeneizzazione, sono stati caricati nella cartuccia SPE, attivando il sistema a vuoto Visiprep<sup>™</sup>, e fatti eluire ad un flusso di 5 mL min<sup>-1</sup>, scartando l'eluato. Dopo aver caricato 10 mL di acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> acidificata, per eliminare gli eventuali residui di sale, e aver lasciato asciugare la fase stazionaria, gli analiti sono stati eluiti con 10 mL di metanolo e raccolti in *vial*.

A seguito di omogeneizzazione mediante vortex, 750 µL di bianco e campione sono stati diluiti 1:1 (v/v) con acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> ottenendo un volume finale di 1,5 mL, poi filtrato su membrana in acetato di cellulosa da 13 mm di diametro e 0,45 µm di *pore size* mediante l'utilizzo di siringhe *cut-off* per un'ulteriore purificazione. I campioni così preparati sono stati analizzati via HPLC-MS/MS.



**Figura 2.20.** Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua dolce e acqua salata (fase particolata).

## 2.7 | Metodo di analisi strumentale per determinazione di PFASs

La determinazione strumentale e successiva quantificazione di PFASs è stata eseguita mediante un cromatografo liquido ad alte prestazioni Agilent 1100 *Series HPLC Value System* (Agilent Technologies Inc.) accoppiato ad uno spettrometro di massa *tandem* a triplo quadrupolo API 4000™ LC-MS/MS *System* con sorgente ionizzante ESI Turbo V™ (Applied Biosystems/MDS SCIEX Pte. Ltd.). Come colonna cromatografica è stata impiegata una colonna Poroshell 120 SB-C18 a fase inversa (Agilent Technologies Inc.) da 2,1 mm di diametro e 150 mm di lunghezza (120 Å di *pore size* e 2,7 µm di *particle size*). Allo scopo di ridurre le possibili interferenze prodotte da eventuali tracce di sostanze perfluoroalchiliche presenti negli eluenti o rilasciate da materiali fluorurati presenti nelle linee dello strumento, prima della valvola d'iniezione è stata posta una colonna cromatografica Luna C18 a fase inversa (Phenomenex Inc., Torrance, CA, USA) da 2,0 mm di diametro e 20 mm di lunghezza (100 Å di *pore size* e 3,0 µm di *particle size*).

Il flusso di eluizione impostato è di 120 µL min<sup>-1</sup>, con un volume di iniezione di 20 µL e una durata della corsa cromatografica di 42 min. La fase mobile è costituita da acqua ultra-pura LC-Pak® (A) e metanolo (B), entrambi acidificati con acido formico allo 0,1%. Il gradiente di eluizione delle fasi mobili impiegato è il seguente: step isocratico 0-1 min, 80% eluente A; 1-3 min, 30% eluente A; 3-6 min, 100% eluente B; step isocratico 6-32 min, 100% eluente B; 32-32,5 min, 80% eluente A; 32,5-42 min step di equilibratura ad una percentuale dell'eluente A dell'80%.

L'acquisizione è stata effettuata con la sorgente ESI Turbo V™ operante in modalità negativa, ad una temperatura di 400 °C (gas CAD a 8 psi; *curtain gas* a 25 psi; *ion source gas 1* a 40 psi; *ion source gas 2* a 60 psi; *ion spray voltage* a -4500 V) e l'analizzatore in modalità di acquisizione MRM.

Tramite l'iniezione di una soluzione standard contenente tutti i composti surrogati e marcati isotopicamente <sup>13</sup>C, sono stati individuati gli ioni precursori nel quadrupolo Q1 e i relativi ioni frammento nel quadrupolo Q2 per ciascun composto. Per la quantificazione sono state scelte le transizioni più intense. Per i dettagli relativi ai parametri ottimizzati dello spettrometro di massa e per le transizioni scelte per ogni analita considerato, consultare l'elaborato di tesi di Jessica Da Ruos (Anno Accademico 2021/2022).

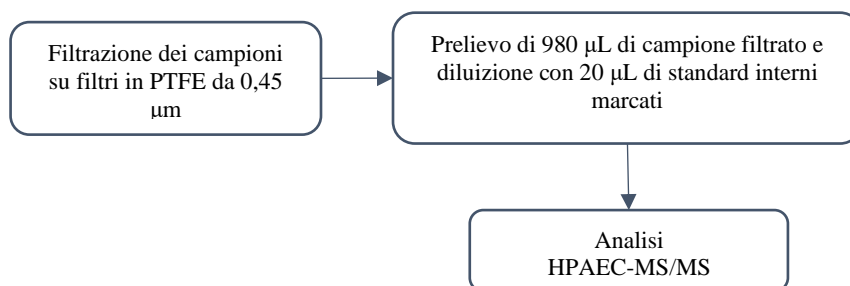
## 2.8 | Preparazione del campione per la determinazione di pesticidi polari anionici

### 2.8.1 | Filtrazione

Al momento della filtrazione, tutti i campioni sono stati lasciati stemperare a temperatura ambiente per circa due ore. La filtrazione è stata effettuata sotto cappa a flusso laminare impiegando filtri in PTFE (PoliTetraFluoroEtilene) da 0,45  $\mu\text{m}$  (*Nantong FilterBio Membrane Co. Ltd*), precedentemente attivati con metanolo e risciacquati con acqua ultra-pura, e siringhe monouso (*Vetrotecnica S.r.l.*), filtrando direttamente in provette per centrifuga Falcon<sup>®</sup> da 15 mL di volume. La medesima procedura è stata eseguita per i bianchi di campo ripresi acqua ultra-pura LC-Pak<sup>®</sup> (Par. 2.2). Per la determinazione di pesticidi polari anionici sono stati analizzati i campioni di acqua dolce e acqua di fusione in fase disciolta.

### 2.8.2 | Fase disciolta: acqua dolce

La frazione disciolta di bianchi e campioni, precedentemente filtrati, è stata diluita in *vial* aggiungendo 20  $\mu\text{L}$  di standard interni marcati isotopicamente (glifosato <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, AMPA-<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N e fosetil-Al D<sub>15</sub>) a concentrazione nota e portando ad un volume finale di 1 mL (Fig. 2.21).



**Figura 2.21.** Schema della procedura analitica per la determinazione dei pesticidi polari anionici in campioni di acqua dolce (fase disciolta).

## 2.9 | Metodo di analisi strumentale per la determinazione di pesticidi polari anionici

La determinazione strumentale e successiva quantificazione di pesticidi polari anionici è stata eseguita impiegando il metodo messo a punto da Feltracco *et al.* (2022) utilizzando un cromatografo a scambio anionico ad alte prestazioni Dionex ICS-5000<sup>+</sup> *Ion Chromatography*

*System* accoppiato ad uno spettrometro di massa *tandem* a triplo quadrupolo TSQ Altis™ con sorgente ionizzante H-ESI (*Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.*), operante in modalità negativa. Come colonna cromatografica è stata impiegata una colonna Dionex IonPAC™ AS19 a fase inversa (*Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.*) da 2,0 mm di diametro e 250 mm di lunghezza (2000 Å di *pore size* e 7,5 µm di *particle size*), dotata di una pre-colonna Dionex IonPAC™ AG19 (*Thermo Fisher Scientific Dionex Inc.*) da 2,0 mm di diametro e 50 mm di lunghezza (11 µm di *particle size*).

Il flusso di eluizione impostato è di 0,25 mL min<sup>-1</sup>, con un volume di iniezione di 50 µL. La fase mobile è costituita da idrossido di sodio, generato elettroliticamente dalle cartucce *Eluent Generation* (EG). Il gradiente impiegato è il seguente: 0-5 min, 12 mM; 5-22 min, da 12 a 75 mM; *step* isocratico 22-25 min, 100 mM; 25-45 min *step* di equilibratura ad una concentrazione dell'eluente di 12 mM.

Per la quantificazione è stato utilizzato il metodo dello standard interno. I dettagli relativi alla validazione del metodo strumentale sono disponibili in Feltracco *et al.* (2022).

## 2.10 | Quantificazione

La quantificazione degli analiti è stata eseguita utilizzando il metodo degli standard interni e la tecnica della diluizione isotopica. Entrambi consentono di ottenere la più alta precisione possibile nell'analisi quantitativa, poiché si evita l'imprecisione dovuta all'iniezione del campione. Il metodo dello standard interno prevede che si introduca in ciascun campione una quantità accuratamente nota di standard interno; in questo modo è il rapporto delle aree dei picchi di analita e standard interno a fungere da parametro analitico. Per essere efficace è necessario che il picco dello standard interno sia ben separato dagli altri picchi; il picco dello standard dovrebbe, nello stesso tempo, cadere in prossimità del picco dell'analita. Usando uno standard interno adatto si può raggiungere una precisione relativa migliore dell'1%.

Nella tecnica della diluizione isotopica gli standard interni sono composti marcati isotopicamente <sup>13</sup>C il cui comportamento è del tutto analogo ai corrispondenti composti nativi/surrogati durante tutte le fasi di trattamento del campione (Skoog *et al.*, 2009).

Per ogni analita è necessario calcolare il fattore di risposta strumentale per correggere eventuali fluttuazioni nella risposta dello strumento che, a causa della sua sensibilità, può mostrare delle variazioni nei confronti dei singoli composti. A questo scopo si preparano delle soluzioni



standard contenenti sia i composti surrogati sia gli standard interni marcati isotopicamente  $^{13}\text{C}$  a concentrazione nota, che vengono iniettate utilizzando lo stesso metodo analitico strumentale adoperato per i campioni. Confrontando poi le aree dei rispettivi picchi, si ottengono i valori di concentrazione corretti secondo la seguente formula:

$$FR_i = \frac{A_i C_{si}}{A_{si} C_i} \quad (1)$$

dove:

$FR_i$ : fattore di risposta dell' $i$ -esimo analita;

$A_i$ : area del picco dell' $i$ -esimo analita;

$A_{si}$ : area del picco dello standard interno;

$C_i$ : concentrazione dell' $i$ -esimo analita;

$C_{si}$ : concentrazione dello standard interno.

### 3 | Risultati e discussione

#### 3.1 | Validazione del metodo analitico per la determinazione di PFASs

La validazione del metodo analitico è stata condotta mediante la stima dei valori di bianco procedurale, della precisione, dell'accuratezza, della resa, dei limiti di rivelabilità e di quantificazione metodologici (MDL – *Method Detection Limit*, MQL – *Method Quantification Limit*) e strumentali (IDL – *Instrumental Detection Limit*, IQL – *Instrumental Quantification Limit*) e della linearità della risposta strumentale. Quest'ultima è stata ricavata tramite rette di calibrazione costruite per tutti gli analiti considerati e ottenute iniettando soluzioni contenenti tutti i loro standard surrogati, in un *range* di concentrazione crescente compreso tra 0,005 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e tutti gli standard interni marcati isotopicamente  $^{13}\text{C}$  impiegati per la loro quantificazione, ad una concentrazione costante di 0,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  (3  $\mu\text{g L}^{-1}$  per il solo  $^{13}\text{C}_3\text{-GenX}^*$ ). Riportando in grafico il rapporto tra le aree dello standard surrogato/marcato sul rapporto di concentrazione dello standard surrogato/marcato, mediante regressione lineare è stato calcolato il coefficiente di determinazione ( $R^2$ ) della retta così ottenuta. MDL e MQL sono stati calcolati, rispettivamente, come 3 e 10 volte la deviazione standard dei valori ottenuti dall'analisi dei bianchi procedurali. IDL e IQL corrispondono, invece, alla concentrazione delle soluzioni per le quali si ha un rapporto segnale su rumore (S/N – *Signal to Noise*) rispettivamente di 3 e 10.

Le validazioni dei metodi analitici per la determinazione di PFASs nelle matrici particolato e acqua dolce sono state sviluppate precedentemente alla realizzazione di questo lavoro di tesi dal gruppo di ricerca di Chimica Analitica Ambientale del DAIS dell'Università Ca' Foscari Venezia (Par. 3.1.1). La validazione del metodo analitico per la determinazione di PFASs nella matrice acqua salata rappresenta, invece, parte integrante di questo lavoro di tesi e le sue modalità di svolgimento, corredate dai risultati ottenuti, vengono riportate nel Paragrafo 3.1.2.

### 3.1.1 | Matrici acqua dolce e particolato

La Tabella 3.1 mostra i risultati della validazione del metodo analitico per la determinazione e quantificazione di PFASs nella fase disciolta dell'acqua dolce. Il *range* di linearità identificato è compreso tra 0,005 e 75 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  per tutti gli analiti, tranne ADONA, per il quale si attesta nell'intervallo 0,010 - 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . La linearità della risposta strumentale risulta buona per tutti i composti, mostrando un  $R^2$  superiore a 0,99 per tutti gli analiti considerati ad eccezione di PFPeA (0,988).

La stima della precisione, espressa come ripetibilità, presenta valori di Coefficiente di Variazione percentuale (CV%) generalmente inferiori al 10%, ad eccezione di PFNA per il quale il CV% si attesta al 16%; l'accuratezza, stimata come Errore Relativo percentuale ( $E_R\%$ ), è pari o inferiore al 12% in sovrastima e al 2% in sottostima; la resa percentuale è compresa nel *range* 73% - 140%.

**Tabella 3.1.** Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase disciolta della matrice acqua dolce. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale;  $B_M$ : bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione;  $E_R$ : errore relativo.

Dati validazione fase disciolta matrice acqua dolce										
Analita	Range di linearità ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	IDL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	IQL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	$B_M$ (ng)	MDL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	MQL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	CV (%)	$E_R$ (%)	Resa (%)
<b>PFPeA</b>	0,005 - 75	0,988	5	18	17,05	3,217	10,72	3	11	110
<b>PFHxA</b>	0,005 - 75	0,992	5	16	7,892	0,865	2,885	4	10	99
<b>PFHpA</b>	0,005 - 75	0,992	1	2	8,309	2,032	6,772	3	11	88
<b>PFOA</b>	0,005 - 75	0,996	2	7	4,943	0,726	2,419	7	9	86
<b>PFNA</b>	0,005 - 100	0,998	1	4	39,20	2,790	9,310	16	-2	140
<b>PFDA</b>	0,005 - 100	0,993	1	5	1,818	0,578	1,927	4	12	87
<b>PFUnA</b>	0,005 - 75	0,996	1	4	7,349	1,109	3,697	3	2	101
<b>PFDoA</b>	0,005 - 100	0,990	13	42	0,801	0,555	1,850	4	0,02	73
<b>PFBS</b>	0,005 - 100	0,992	2	8	1,122	0,408	1,361	3	4	101
<b>PFHxS</b>	0,005 - 100	0,995	2	7	0,554	0,754	2,512	2	4	103
<b>PFOS</b>	0,005 - 100	0,998	5	18	0,528	0,441	1,471	2	4	96
<b>GenX</b>	0,005 - 100	0,993	2	6	0,315	0,400	1,333	3	-0,3	100
<b>ADONA</b>	0,010 - 10	0,999	1	2	0,075	0,047	0,158	3	9	105
<b>6:2 FTS</b>	0,005 - 75	0,992	2	7	0,512	0,540	1,799	3	6	105

La Tabella 3.2 mostra i risultati della validazione del metodo analitico per la determinazione e quantificazione di PFASs nella fase particolata dell'acqua dolce. Il *range* di linearità identificato è compreso tra 0,005  $\mu\text{g L}^{-1}$  ed un valore massimo variabile, a seconda degli analiti considerati, tra 1 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . La linearità della risposta strumentale risulta buona per tutti i composti, mostrando un  $R^2$  superiore a 0,99 per tutti gli analiti considerati.

La stima della precisione, espressa come ripetibilità, presenta valori di CV% generalmente inferiori al 10%; l' $E_R$ % massimo in sovrastima è pari all'11%, in sottostima al 13%; la resa percentuale compresa nel *range* 32% - 151% (valori ottenuti per PFDoA e Me-FOSAA rispettivamente).

**Tabella 3.2.** Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase particolata della matrice acqua dolce. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale;  $B_M$ : bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione;  $E_R$ : errore relativo.

Dati validazione fase particolata matrice acqua dolce										
Analita	Range di linearità ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	IDL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	IQL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	$B_M$ (ng)	MDL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	MQL ( $\text{ng L}^{-1}$ )	CV (%)	$E_R$ (%)	Resa (%)
<i>PFPeA</i>	0,005 - 1	1,000	5	18	40,80	8,055	26,85	5	-6	61
<i>PFHxA</i>	0,005 - 50	0,998	5	16	12,62	0,639	2,129	4	-13	49
<i>PFHpA</i>	0,005 - 50	0,999	1	2	12,92	2,980	9,930	8	-2	36
<i>PFOA</i>	0,005 - 75	0,996	2	7	5,558	0,816	2,721	13	-11	55
<i>PFNA</i>	0,005 - 100	0,999	1	4	5,602	1,114	3,714	13	-6	58
<i>PFDA</i>	0,005 - 100	0,995	1	5	1,667	0,376	1,252	12	-5	53
<i>PFUnA</i>	0,005 - 75	0,996	1	4	2,131	0,226	0,754	14	-8	41
<i>PFDoA</i>	0,005 - 75	0,997	13	42	1,059	0,278	0,928	16	-3	32
<i>PFBS</i>	0,005 - 100	0,992	2	8	0,756	0,767	2,556	3	2	58
<i>PFHxS</i>	0,005 - 100	0,995	2	7	0,047	0,060	0,201	2	1	58
<i>PFOS</i>	0,005 - 100	0,998	5	18	0,083	0,082	0,272	3	3	59
<i>GenX</i>	0,005 - 100	0,997	2	6	0,186	0,170	0,568	4	-7	47
<i>ADONA</i>	0,005 - 10	0,999	1	2	0,021	0,011	0,038	2	6	98
<i>6:2 FTS</i>	0,005 - 50	0,999	2	7	0,114	0,136	0,453	5	-3	57
<i>8:2 FTS</i>	0,005 - 100	0,996	0,2	0,5	0,821	1,604	5,345	3	-13	55
<i>Me-FOSAA</i>	0,005 - 50	0,991	5	16	0,320	0,629	2,096	8	8	151
<i>Et-FOSAA</i>	0,005 - 50	0,991	5	16	0,406	0,399	1,329	7	11	141

La Tabella 3.3 mostra i risultati della validazione del metodo analitico per la determinazione e quantificazione di PFASs nella fase particolata dell'acqua salata. Il *range* di linearità identificato è compreso tra 0,005 e 75 - 100 µg L<sup>-1</sup> per tutti gli analiti tranne ADONA, per il quale si attesta nell'intervallo 0,010 - 10 µg L<sup>-1</sup>. La linearità della risposta strumentale risulta buona per tutti i composti, mostrando un R<sup>2</sup> superiore a 0,99 per tutti gli analiti considerati.

La stima della precisione, espressa come ripetibilità, presenta valori di CV% in genere inferiori all'11%; l'E<sub>R</sub>% massimo in sovrastima è dell'8% e del 14% in sottostima; la resa percentuale è compresa nel *range* compreso tra 58% e 102%.

**Tabella 3.3.** Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase particolata della matrice acqua salata. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B<sub>M</sub>: bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione; E<sub>R</sub>: errore relativo.

Dati validazione fase particolata matrice acqua salata										
Analita	Range di linearità (µg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	IDL (ng L <sup>-1</sup> )	IQL (ng L <sup>-1</sup> )	B <sub>M</sub> (ng)	MDL (ng L <sup>-1</sup> )	MQL (ng L <sup>-1</sup> )	CV (%)	E <sub>R</sub> (%)	Resa (%)
<b>PFHxA</b>	0,005 - 75	0,995	5	16	1,230	0,290	0,968	10	-14	58
<b>PFHpA</b>	0,005 - 75	0,998	1	2	0,499	0,455	1,517	10	-10	68
<b>PFOA</b>	0,005 - 75	0,996	2	7	0,894	0,532	1,774	10	-12	76
<b>PFNA</b>	0,005 - 100	0,999	1	4	0,335	0,308	1,028	9	0,2	84
<b>PFDA</b>	0,005 - 100	0,995	1	5	0,310	0,122	0,407	10	6	82
<b>PFUnA</b>	0,005 - 75	0,998	1	4	0,369	0,775	2,583	3	4	68
<b>PFDoA</b>	0,005 - 75	0,996	13	42	0,194	0,174	0,581	11	3	82
<b>PFBS</b>	0,005 - 100	0,991	2	8	0,726	2,741	9,137	5	3	83
<b>PFHxS</b>	0,005 - 100	0,995	2	7	0,443	1,211	4,037	3	2	85
<b>PFOS</b>	0,005 - 100	0,998	5	18	0,282	0,614	2,047	3	4	84
<b>GenX</b>	0,005 - 100	0,993	2	6	2,619	1,754	5,846	8	8	71
<b>ADONA</b>	0,010 - 10	0,999	1	2	0,469	0,567	1,889	6	3	78
<b>6:2 FTS</b>	0,005 - 75	0,992	2	7	0,081	0,076	0,254	5	5	88
<b>8:2 FTS</b>	0,005 - 100	0,993	0,2	0,5	0,919	0,610	2,035	10	1	81
<b>PFOSA</b>	0,005 - 100	0,992	6	21	3,808	8,688	28,96	9	-3	72
<b>Me-FOSAA</b>	0,005 - 100	0,994	5	16	0,522	0,941	3,137	7	-4	102
<b>Et-FOSAA</b>	0,005 - 75	0,995	5	16	0,516	0,998	3,326	5	-2	101

### 3.1.2 | Validazione del metodo analitico per la determinazione di PFASs nella matrice acqua salata

Il metodo analitico adottato per l'analisi di campioni di acqua salata è stato sviluppato a partire da un precedente metodo analitico validato dal gruppo di ricerca di Chimica Analitica Ambientale del DAIS dell'Università Ca' Foscari Venezia, in uso per la determinazione e quantificazione di PFASs in campioni di acqua di laguna. Tale validazione si è però dimostrata poco robusta a causa di interferenze dovute alla presenza di sali disciolti; per questo motivo è stato necessario eseguire delle modifiche al protocollo analitico.

Il metodo analitico di partenza prevedeva l'uso, per l'estrazione degli analiti dalla matrice, di cartucce SPE Oasis® WAX a fase inversa da 6 mL di volume, con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60 µm. Nel presente lavoro di tesi, per ridurre le interferenze dovute ai cloruri presenti nell'acqua di mare (So *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2016; Ali *et al.*, 2021), per l'estrazione degli analiti dalla matrice sono state adoperate cartucce SPE Oasis® HLB a fase inversa da 6 mL di volume, con 500 mg di fase stazionaria ad una porosità di 60 µm, composta da 1-vinil-2-pirrolidone (fase idrofila) e divinilbenzene (fase lipofila); successivamente, l'estratto è stato pre-concentrato con cartucce SPE Oasis® WAX a fase inversa da 6 mL di volume, con 150 mg di fase stazionaria ad una porosità di 30 µm.

Data l'assenza di materiale certificato per la matrice e gli analiti oggetto d'indagine, la validazione del metodo analitico è stata eseguita impiegando una matrice reale fortificata. Un volume di 15 L di acqua salmastra è stato campionato nella Laguna di Venezia. Il campione, previa omogeneizzazione, è stato filtrato e la frazione disciolta è stata suddivisa in aliquote da 1 L secondo la seguente ripartizione: cinque repliche per la valutazione dei valori di PFASs determinati nella matrice reale, da sottrarre poi come valore di bianco analitico, cinque repliche per stimare l'accuratezza e la ripetibilità della misura e cinque repliche per valutare la resa della procedura analitica. Per il dettaglio delle varie fasi procedurali, fare riferimento alla Figura 2.19.

Per la stima dell'accuratezza e della ripetibilità della misura, alle cinque repliche sono stati aggiunti, oltre ai 100 µL di standard interni marcati isotopicamente <sup>13</sup>C in metanolo (<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFPeA\*, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFHxA\*, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFHpA\*, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA\*, <sup>13</sup>C<sub>9</sub>-PFNA\*, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PFDA\*, <sup>13</sup>C<sub>7</sub>-PFUnA\*, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDoA\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFBS\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFHxS\*, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS\*, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-GenX\* e <sup>13</sup>C<sub>2</sub>, D<sub>4</sub>-6:2 FTS\*), 100 µL di standard surrogati (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFBS, PFHxS, PFOS, GenX, ADONA, 6:2 FTS, 8:2 FTS, Me-FOSAA, Et-FOSAA).

Per la valutazione della resa del metodo analitico sono stati aggiunti, all'inizio della procedura, 100 µL di standard surrogati e, a seguito della pre-concentrazione su cartucce SPE WAX, 100 µL di standard interni marcati isotopicamente <sup>13</sup>C.

La Tabella 3.4 mostra i risultati della validazione del metodo analitico per la determinazione e quantificazione di PFASs nella fase disciolta dell'acqua salata. Il *range* di linearità identificato è compreso tra 0,005 e 75 - 100 µg L<sup>-1</sup> per la maggior parte degli analiti con alcune eccezioni, in cui l'intervallo di linearità si riduce a 0,005 - 50 µg L<sup>-1</sup> (PFHxA), 0,005 - 75 µg L<sup>-1</sup> (PFHpA, PFOA, 6:2 FTS, 8:2 FTS, MeFOSAA, EtFOSAA), 0,010 - 75 µg L<sup>-1</sup> (ADONA) e 0,010 - 100 µg L<sup>-1</sup> (PFUnA). La linearità della risposta strumentale risulta buona per la maggior parte dei composti, mostrando un R<sup>2</sup> superiore a 0,98 per tutti gli analiti considerati ad eccezione di ADONA (0,969).

La stima della precisione, espressa come ripetibilità, presenta valori di CV% massimi del 12%; l'ER% massimo in sovrastima è dell'11% e del 12% in sottostima; la resa percentuale è compresa nel *range* tra 60% e 132% ad eccezione di PFUnA, per il quale si attesta al 48%.

**Tabella 3.4.** Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase disciolta della matrice acqua salata. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità procedurale; MQL: limite di quantificazione procedurale; CV: coefficiente di variazione; E<sub>R</sub>: errore relativo.

Dati validazione fase disciolta matrice acqua salata										
Analita	Range di linearità (µg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	IDL (ng L <sup>-1</sup> )	IQL (ng L <sup>-1</sup> )	B <sub>M</sub> (ng)	MDL (ng L <sup>-1</sup> )	MQL (ng L <sup>-1</sup> )	CV (%)	E <sub>R</sub> (%)	Resa (%)
<b>PFPeA</b>	0,005 - 100	0,988	5	18	0,965	0,393	1,310	2	5	100
<b>PFHxA</b>	0,005 - 50	0,985	5	16	1,313	0,285	0,949	2	-1	104
<b>PFHpA</b>	0,005 - 75	0,991	1	2	0,550	0,202	0,672	1	2	99
<b>PFOA</b>	0,005 - 75	0,996	2	7	2,998	0,545	1,817	2	3	91
<b>PFNA</b>	0,005 - 100	0,999	1	4	0,555	0,181	0,603	11	-2	73
<b>PFDA</b>	0,005 - 100	0,991	1	5	0,470	0,167	0,558	6	3	69
<b>PFUnA</b>	0,010 - 100	0,995	1	4	0,226	0,124	0,412	12	-9	48
<b>PFBS</b>	0,005 - 100	0,992	2	8	0,134	0,147	0,491	3	6	132
<b>PFHxS</b>	0,005 - 100	0,995	2	7	0,096	0,109	0,362	2	-3	93
<b>PFOS</b>	0,005 - 100	0,998	5	18	0,029	0,045	0,150	1	6	87
<b>GenX</b>	0,005 - 100	0,993	2	6	0,258	0,278	0,927	2	-2	80
<b>ADONA</b>	0,010 - 75	0,969	1	2	0,003	0,006	0,019	12	-1	89
<b>6:2 FTS</b>	0,005 - 75	0,992	2	7	0,939	0,572	1,905	2	0,1	94
<b>8:2 FTS</b>	0,005 - 75	0,990	0,2	0,5	0,005	0,012	0,040	10	-12	70
<b>Me-FOSAA</b>	0,005 - 75	0,991	5	16	0,034	0,066	0,219	1	11	83
<b>Et-FOSAA</b>	0,005 - 75	0,990	5	16	0,036	0,136	0,454	6	-4	60

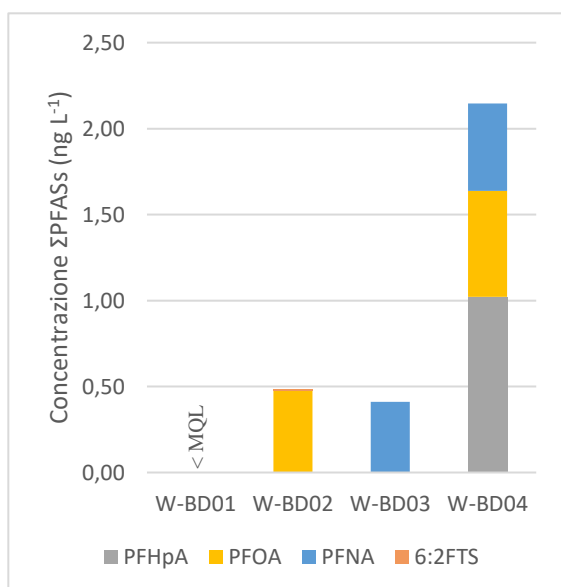
## 3.2 | Campioni artici

### 3.2.1 | PFASs

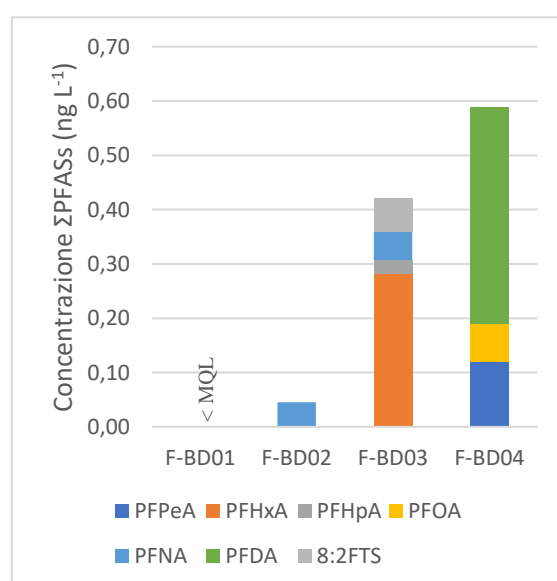
In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti dall'analisi dei campioni provenienti dalle Isole Svalbard per la classe delle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche nelle differenti matrici ambientali indagate.

#### Valori di *background*: valle Bolterdalen

La valle Bolterdalen è una zona priva di insediamenti umani, in cui non sono presenti potenziali fonti di contaminazione diretta. Essa presenta delle condizioni ambientali simili a quelle della maggior sorgente di acqua potabile per la popolazione di Longyearbyen, il ghiacciaio Bogerbreen. Come atteso, i campioni prelevati in questa località si sono rivelati i meno contaminati tra quelli analizzati (Tab. 3.6 e Tab. 3.7). Nei campioni in fase disciolta la somma degli analiti analizzati varia da valori inferiori al MQL ad un massimo di 2,15 ng L<sup>-1</sup> (Fig. 3.1). Gli analiti rilevati sono PFHpA, PFOA, PFNA e 6:2 FTS. Nella fase particolata dei campioni della valle Bolterdalen (Fig. 3.2) i valori della somma di PFASs analizzati si attestano in un *range* inferiore, compreso tra valori inferiori al MQL e 0,59 ng L<sup>-1</sup>. Nonostante i valori più bassi, in questi campioni sono stati rilevati altri analiti oltre a quelli identificati nella relativa fase disciolta, quali PFPeA, PFHxA, PFDA e 8:2 FTS. La presenza di PFASs in questa località lascia presupporre una contaminazione derivante da deposizioni atmosferiche, data l'assenza di fonti di contaminazione diretta nelle vicinanze. Inoltre, la presenza di analiti appartenenti alla classe dei FTSs è indice di



**Figura 3.1.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen (fase disciolta).



**Figura 3.2.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen (fase particolata).



una contaminazione recente, sia in quanto si tratta di analiti precursori di altri PFASs indagati, sia poiché il loro uso nell'industria è incrementato solo nel corso dell'ultimo decennio in sostituzione di PFASs a catena lunga, in particolare di PFOS.

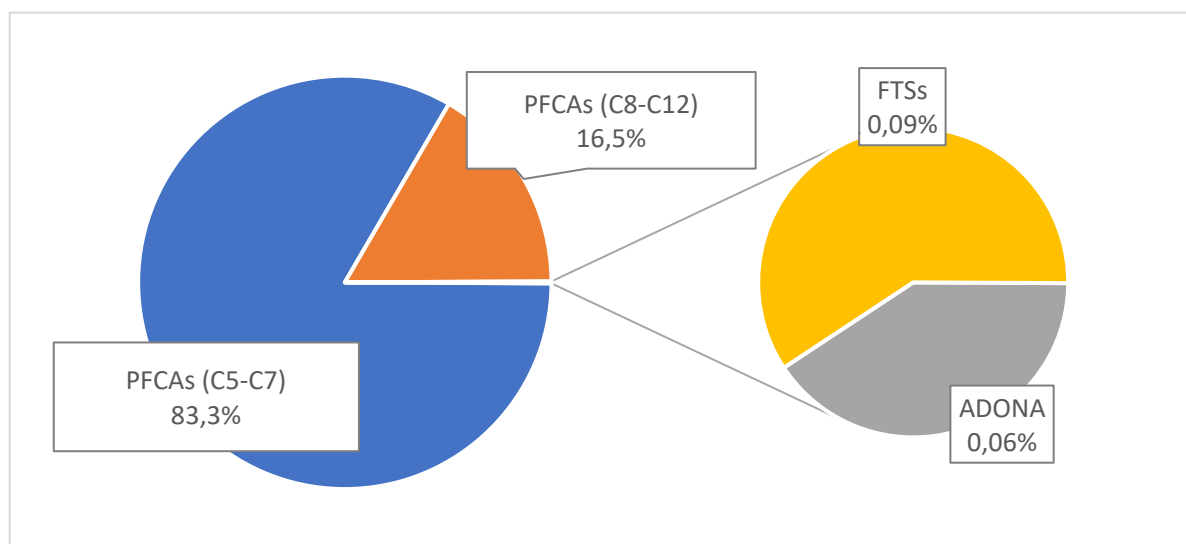
### **Transetto lungo la valle Longyeardalen**

La concentrazione massima rilevata per un singolo composto nella fase disciolta dei campioni di acqua dolce e di fusione è di 20,75 ng L<sup>-1</sup> (PFPeA). Il campione più contaminato risulta essere il campione di neve superficiale (S-LY) con una sommatoria di PFASs pari a 52,36 ng L<sup>-1</sup>, seguito da W-LY02 ( $\Sigma_{\text{PFASs}} = 47,99$  ng L<sup>-1</sup>) e da W-LY03 ( $\Sigma_{\text{PFASs}} = 47,01$  ng L<sup>-1</sup>), entrambi corrispondenti alle acque di fusione del ghiacciaio Longyearbreen.

La composizione in analiti del campione di neve superficiale rispecchia quella dei campioni di acqua di fusione, presentando composti della classe dei PFCAs con catene carboniose comprese tra 5 e 9 atomi di carbonio, ma diverge da essi per la presenza di due altri analiti, GenX e 6:2 FTS. L'analita GenX è presente unicamente nel campione di neve ed è assente in tutti i restanti campioni di acqua dolce prelevati lungo il transetto. Trattandosi di un composto di ultima generazione e in uso nell'industria da meno di dieci anni, la sua presenza denota una contaminazione recente e derivante da deposizione atmosferica, in quanto l'analita non risulta presente in nessuno dei campioni prelevati lungo la valle e nella cittadina. L'analita 6:2 FTS è invece stato rilevato lungo il transetto in soli cinque campioni, ma a concentrazioni molto basse (0,01 - 0,21 ng L<sup>-1</sup>)

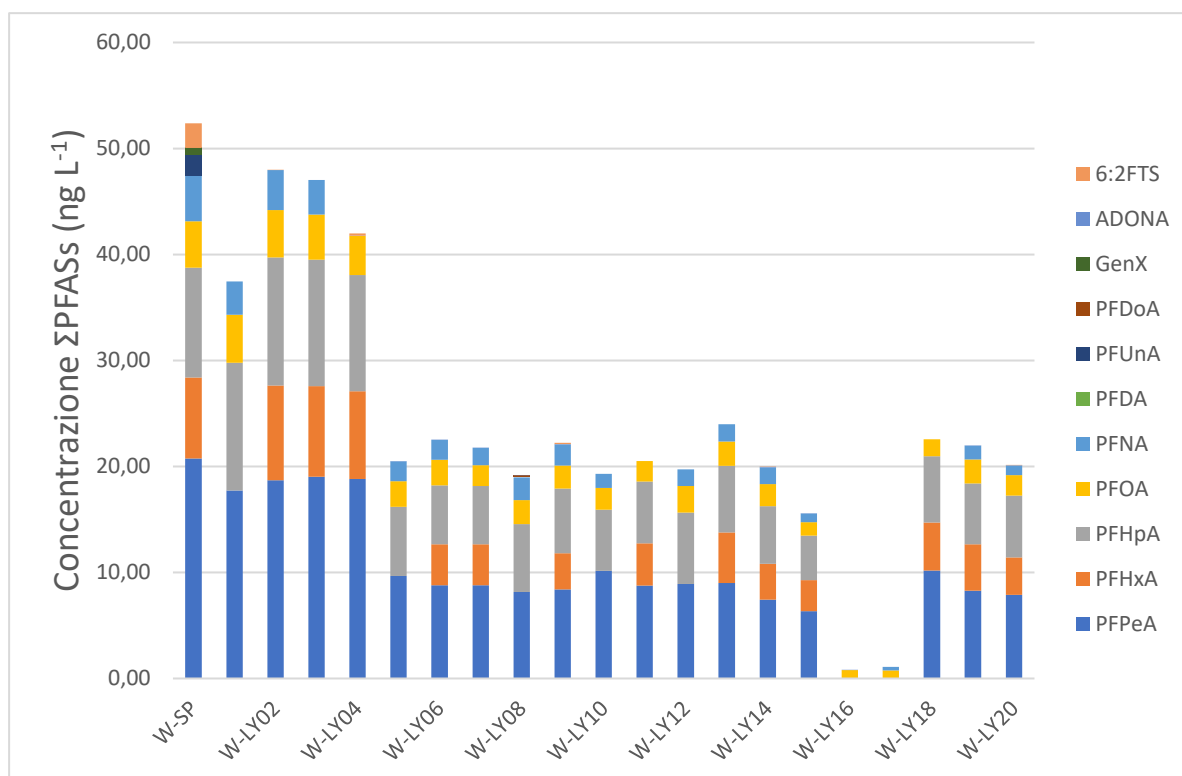
I valori di PFASs rilevati nel presente studio ( $\Sigma_{\text{PFASs}}$ : 0,82 - 47,99 ng L<sup>-1</sup>; Tab. 3.5) risultano mediamente superiori a quelli riportati da Skaar *et al.* (2019), dove la sommatoria di PFASs analizzati rientra, per le acque dolci, nel *range* 2,7 - 13 ng L<sup>-1</sup>. Osservando la distribuzione percentuale delle varie classi di analiti (Fig. 3.3), si può affermare che, per la matrice in oggetto, la classe predominante sia quella dei PFCAs, in particolare i composti a catena corta (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; 83,3%); la classe dei PFSAs risulta totalmente assente, mentre, viene rilevata la presenza di 6:2 FTS in basse concentrazioni per ogni area campionata (ghiacciaio Longyearbreen, valle Longyeardalen, città di Longyearbyen). PFPeA viene rilevato in tutti i campioni e risulta il composto presente in concentrazione maggiore. Il secondo composto individuato in concentrazione maggiore è PFHpA, seguito da PFHxA e PFOA. PFDA non è stato rilevato, mentre PFUnA e PFDoA sono stati rilevati ciascuno in solo un campione. Nel complesso si denota la prevalenza di composti a catena corta o con catena inferiore a 10 atomi di carbonio. Questo può essere legato alla loro maggior solubilità rispetto ai composti a catena lunga e, inoltre, questi ultimi sono in grado di degradare in composti a catena corta, sommandosi a quelli già presenti in ambiente

(Dalahmeh *et al.*, 2018). I composti a catena lunga sono stati abbandonati ormai da diversi anni dall'industria per favorire l'uso di composti a catena più corta perché meno persistenti. Quanto osservato in questo lavoro è in accordo con quanto riscontrato in altri studi nella medesima area, dove i composti a catena corta sono stati rilevati in percentuale maggiore rispetto alle altre classi di PFASs nelle acque di fusione (Kwok *et al.*, 2012; Skaar *et al.*, 2019).



**Figura 3.3.** Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua dolce (fase disciolta).

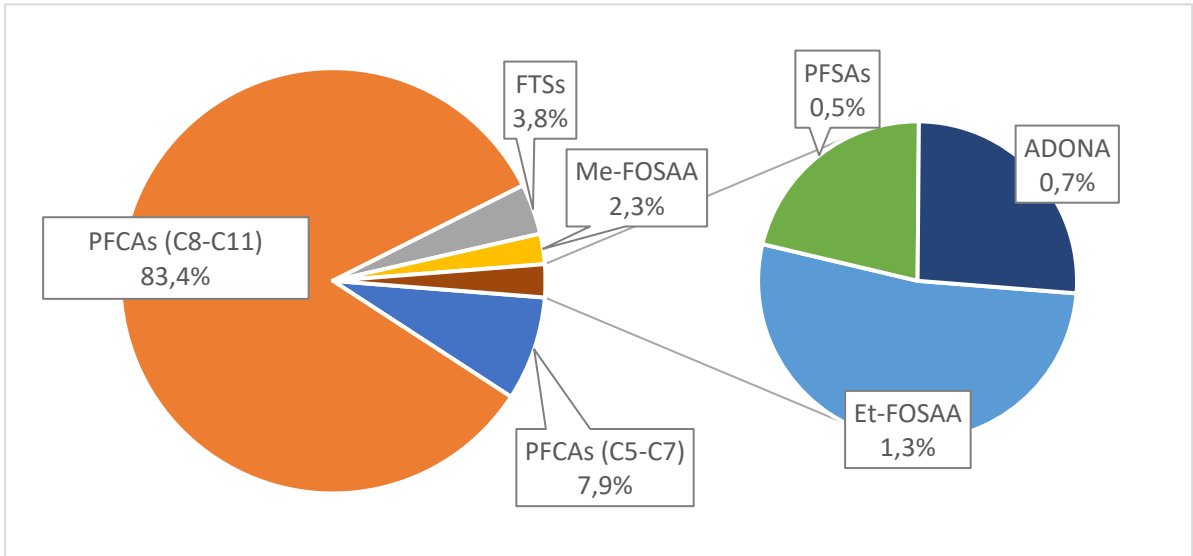
Osservando la Figura 3.4, lungo il transetto che parte dal ghiacciaio Longyearbreen per arrivare alla città di Longyearbyen si denota una diminuzione della contaminazione, interrotta da un rapido aumento a partire dal campione W-LY18, prelevato nell'area della cittadina. Nella Tabella 3.8 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi della fase disciolta dei campioni di acqua dolce e di fusione.



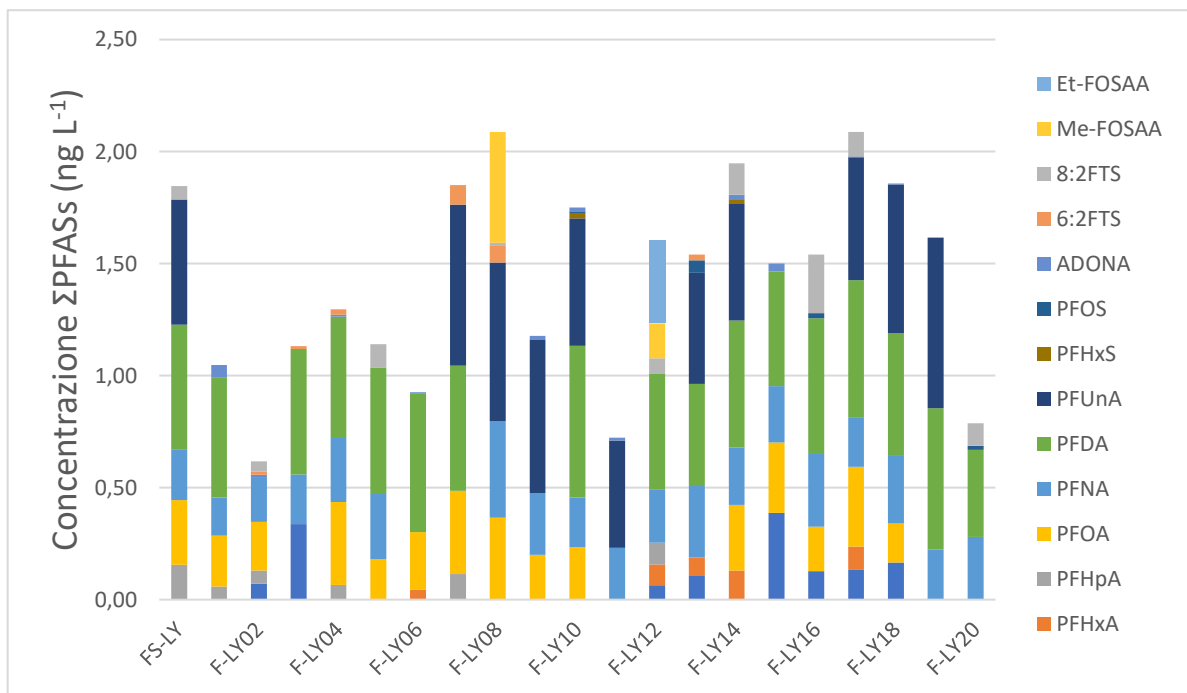
**Figura 3.4.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato: dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen (fase disciolta).

I campioni più contaminati della fase particolata dei campioni di acqua dolce e di fusione risultano F-LY08 e F-LY17 con una sommatoria di PFASs pari a 2,09 ng L<sup>-1</sup> ciascuno. PFNA è il composto rilevato nel maggior numero di campioni, mentre PFDoA, PFBS e GenX non sono stati rilevati in nessun campione. Il valore di concentrazione più elevato rilevato in un singolo campione è stato 0,76 ng L<sup>-1</sup> (PFUnA in F-LY19), seguito da 0,72 ng L<sup>-1</sup> (PFUnA in F-LY07) e 0,62 ng L<sup>-1</sup> (PFDA in F-LY06 e F-LY17).

Generalmente, le concentrazioni totali rilevate risultano inferiori a quelle individuate nella fase disciolta di un ordine di grandezza, ma risulta evidente una differenza nella tipologia di composti presenti. Rispetto ai campioni in fase disciolta si denota una riduzione della presenza di composti a catena corta (Fig. 3.5), bilanciata da una marcata preponderanza di composti a catena lunga (C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>; 83,4%), meno solubili e, quindi, più facilmente ritenuti nella fase particolata. In diversi campioni sono stati rilevati anche i composti appartenenti alla classe dei FTSS, presenti a concentrazione minore in fase disciolta. Inoltre, in alcuni campioni è stato rilevato PFOS, seppur a basse concentrazioni. Osservando l'andamento della contaminazione lungo il transetto campionato, non è riconoscibile una tendenza, infatti, i valori rimangono mediamente costanti (Fig. 3.6). Nella Tabella 3.9 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi della fase particolata dei campioni di acqua dolce e di fusione.

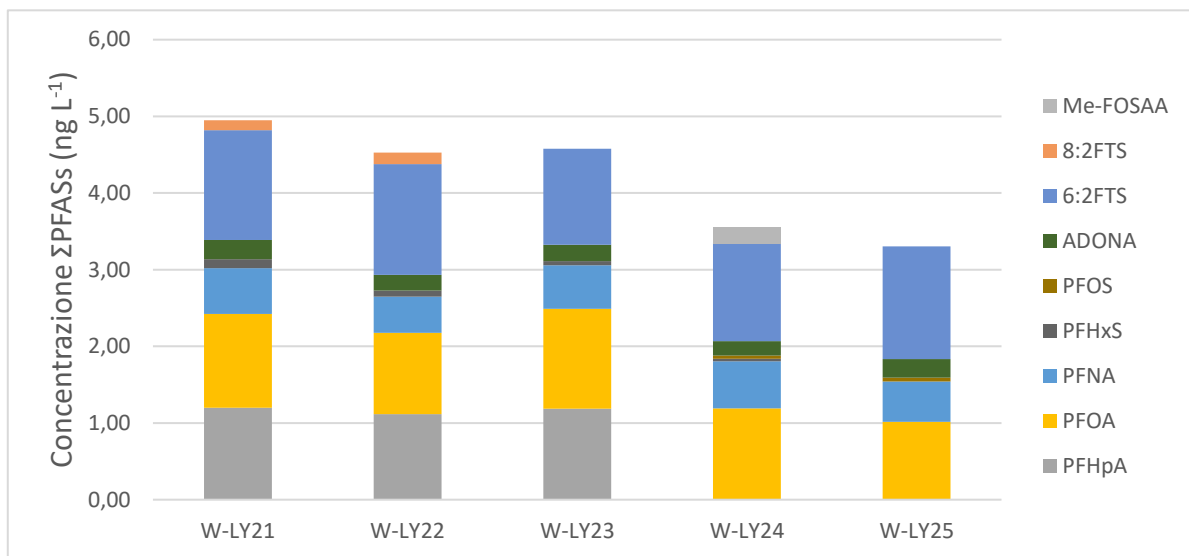


**Figura 3.5.** Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua dolce (fase particolata).

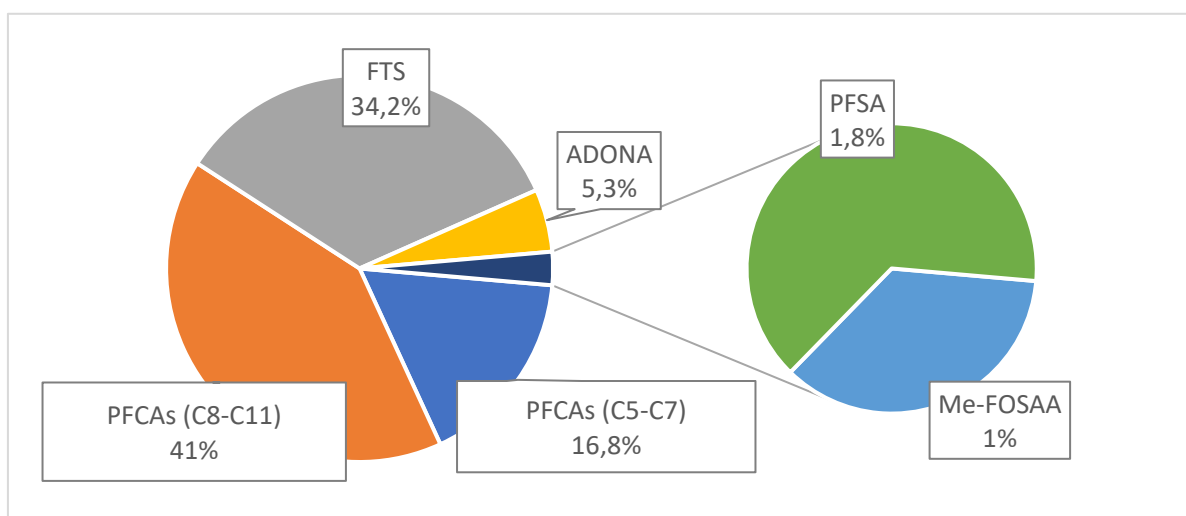


**Figura 3.6.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato: dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen (fase particolata).

Nella Tabella 3.10 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi della fase disciolta dei campioni di acqua marina prelevati nel fiordo Adventfjorden. La concentrazione massima rilevata per un singolo composto è di 1,47 ng L<sup>-1</sup> (6:2 FTS). 6:2 FTS risulta anche il composto presente in concentrazione maggiore, seguito da PFOA e PFHpA (Fig. 3.7). Della classe dei PFSA sono stati rilevati PFHxS e PFOS, mentre della classe dei PFCAs composti con catena alchilica compresa tra 7 e 9 atomi di carbonio (Fig. 3.8). È stata rilevata anche la presenza di Me-FOSAA. PFOA, PFNA, 6:2 FTS e ADONA sono stati rilevati in tutti i cinque campioni analizzati.



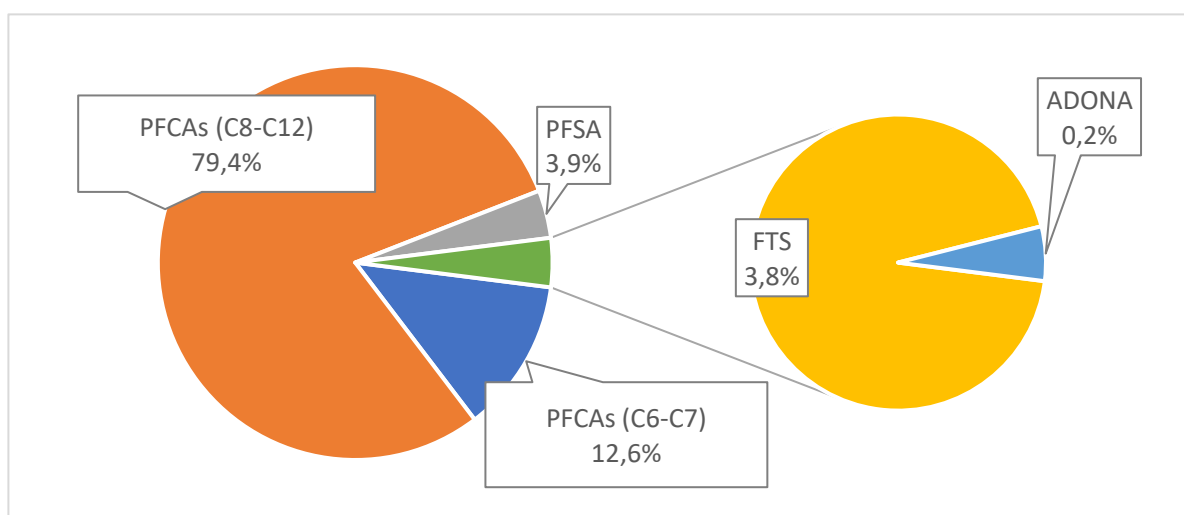
**Figura 3.7.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nel fiordo Adventfjorden (fase disciolta).



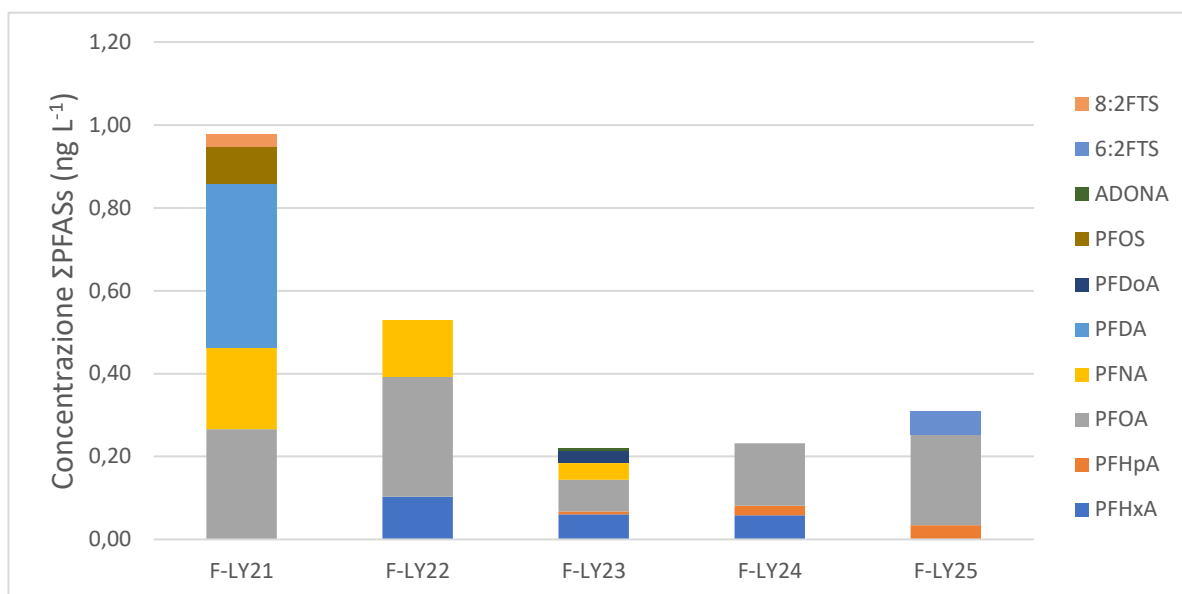
**Figura 3.8.** Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua salata (fase disciolta).

Skaar *et al.* (2019) hanno rilevato un *range* di concentrazione pari a 0,2 - 1,60 ng L<sup>-1</sup> per la sommatoria di PFASs analizzati nelle acque salate di Ny-Ålesund e di 5 - 6 ng L<sup>-1</sup> nelle acque salate di Longyearbyen. Nel presente studio le concentrazioni rilevate nel fiordo Adventfjorden presentano valori intermedi, con un *range* di 3,30 - 4,95 ng L<sup>-1</sup> (Tab. 3.5). Nello studio di Skaar *et al.* (2019), i campioni prelevati a Longyearbyen sono stati prelevati nei pressi della stazione di addestramento antincendio, allo scopo di verificare se essa potesse rappresentare una possibile fonte di contaminazione puntuale; la concentrazione riscontrata in letteratura, maggiore di quanto rilevato in questo lavoro di tesi, può dunque essere riconducibile alle emissioni della stazione stessa. Gli analiti rilevati nel fiordo differiscono da quelli rilevati in acqua di fusione campionata lungo la valle Longyeardalen e la presenza di FTSs e ADONA denota una contaminazione recente: ciò può essere riconducibile ad una contaminazione locale da scarichi diretti, per la presenza nel fiordo dell'effluente delle acque di scarico della cittadina, oppure a contaminazione remota per trasporto di tali analiti attraverso le correnti oceaniche.

Nella Tabella 3.11 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi della fase particolata dei campioni di acqua marina prelevati nel fiordo Adventfjorden. La concentrazione massima rilevata per un singolo composto è di 0,40 ng L<sup>-1</sup> (PFDA). La classe dei PFCAAs è rappresentata da composti con catena alchilica compresa tra 6 e 10 atomi di carbonio (Fig. 3.9). Risultano quasi assenti i composti solfonati e le sostanze solfonammidiche. Come già evidenziato per la fase disciolta, PFOA è stato rilevato in tutti i cinque campioni analizzati (Fig. 3.10).



**Figura 3.9.** Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua salata (fase particolata).



**Figura 3.10.** Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nel fiordo Adventfjorden (fase particolata).

**Tabella 3.5.** Range di concentrazione di  $\Sigma$ PFASs nelle diverse matrici analizzate; n: numero di campioni.

<i>Località</i>	<i>Matrice</i>	<i>Range <math>\Sigma</math>PFASs</i>
<i>Bolterdalen</i>	Acqua dolce (n = 4)	< MQL - 2,15 ng L <sup>-1</sup>
	Fase particolata (n = 4)	< MQL - 0,59 ng L <sup>-1</sup>
<i>Longyearbreen</i>	Neve superficiale (n = 1)	52,36 ng L <sup>-1</sup>
	Fase particolata della neve (n = 1)	1,85 ng L <sup>-1</sup>
	Acqua di fusione (n = 4)	37,46 - 47,99 ng L <sup>-1</sup>
	Fase particolata (n = 4)	0,62 - 1,30 ng L <sup>-1</sup>
<i>Longyeardalen</i>	Acqua dolce (n = 16)	0,82 - 23,99 ng L <sup>-1</sup>
	Fase particolata (n = 16)	0,62 - 2,09 ng L <sup>-1</sup>
<i>Adventfjorden</i>	Acqua salata (n = 5)	3,30 - 4,95 ng L <sup>-1</sup>
	Fase particolata (n = 5)	0,22 - 0,98 ng L <sup>-1</sup>

**Tabella 3.6.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua dolce della valle Bolterdalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. BM: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS	GenX	ADONA	6:2 FTS
	BM	0,23	0,41	0,11	0,00	0,00	0,16	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	1,99	0,00	0,00
	MDL	0,26	1,01	0,60	0,00	0,00	0,83	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00
	MQL	0,43	1,68	0,99	0,00	0,00	1,38	1,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00
	IDL	5	5	1	2	1	1	1	13	2	2	5	2	1	2
	IQL	18	16	2	7	4	5	4	42	8	7	18	6	2	7
Campione	W-BD01	<MQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	W-BD02	<MQL	<MQL	<MQL	<b>0,47</b>	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,01</b>
	W-BD03	<MQL	<MQL	<MQL	<IQL	<b>0,41</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	W-BD04	<MQL	<MQL	<b>1,02</b>	<b>0,62</b>	<b>0,51</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL

**Tabella 3.7.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua dolce della valle Bolterdalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. BM: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS	GenX	ADONA	6:2 FTS	8:2 FTS	Me-FOSAA	Et-FOSAA
	BM	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	MDL	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	MQL	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	IDL	5	5	1	2	1	1	1	13	2	2	5	2	1	2	0,2	5	5
	IQL	18	16	2	7	4	5	4	42	8	7	18	6	2	7	0,5	16	16
Campione	F-BD01	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-BD02	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	0,05	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-BD03	<MQL	<b>0,28</b>	<b>0,02</b>	<IQL	<b>0,05</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,06</b>	<IQL	<IQL
	F-BD04	<b>0,12</b>	<IQL	<IQL	<b>0,07</b>	<IQL	<b>0,39</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL



**Tabella 3.8.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua dolce nel transetto lungo la valle Longyeardalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. BM: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS	GenX	ADONA	6:2 FTS	
	<i>B<sub>M</sub></i>	0,23	0,41	0,11	0,00	0,00	0,16	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	1,99	0,00	0,00	
	<i>MDL</i>	0,26	1,01	0,60	0,00	0,00	0,83	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	
	<i>MQL</i>	0,43	1,68	0,99	0,00	0,00	1,38	1,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	
	<i>IDL</i>	5	5	1	2	1	1	1	13	2	2	5	2	1	2	
	<i>IQL</i>	18	16	2	7	4	5	4	42	8	7	18	6	2	7	
<i>Campione</i>	<i>S-LY</i>	<b>20,75</b>	<b>7,65</b>	<b>10,36</b>	<b>4,39</b>	<b>4,29</b>	<MQL	<b>1,94</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,67</b>	<b>0,01</b>	<b>2,32</b>	
	<i>W-LY01</i>	<b>17,74</b>	<MQL	<b>12,05</b>	<b>4,54</b>	<b>3,13</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	
	<i>W-LY02</i>	<b>18,69</b>	<b>8,96</b>	<b>12,07</b>	<b>4,47</b>	<b>3,78</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,01</b>	
	<i>W-LY03</i>	<b>19,04</b>	<b>8,55</b>	<b>11,91</b>	<b>4,27</b>	<b>3,24</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	
	<i>W-LY04</i>	<b>18,81</b>	<b>8,29</b>	<b>10,95</b>	<b>3,71</b>		<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,02</b>	<b>0,21</b>
	<i>W-LY05</i>	<b>9,66</b>	<MQL	<b>6,54</b>	<b>2,40</b>	<b>1,89</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<IQL
	<i>W-LY06</i>	<b>8,81</b>	<b>3,86</b>	<b>5,55</b>	<b>2,42</b>	<b>1,88</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,04</b>	<IQL
	<i>W-LY07</i>	<b>8,80</b>	<b>3,87</b>	<b>5,50</b>	<b>1,97</b>	<b>1,63</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<IQL
	<i>W-LY08</i>	<b>8,17</b>	<MQL	<b>6,40</b>	<b>2,27</b>	<b>2,14</b>	<MQL	<MQL	<b>0,18</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<IQL
	<i>W-LY09</i>	<b>8,40</b>	<b>3,43</b>	<b>6,10</b>	<b>2,18</b>	<b>1,97</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<b>0,15</b>
	<i>W-LY10</i>	<b>10,15</b>	<MQL	<b>5,76</b>	<b>2,07</b>	<b>1,31</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY11</i>	<b>8,77</b>	<b>3,98</b>	<b>5,84</b>	<b>1,91</b>		<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY12</i>	<b>8,93</b>	<MQL	<b>6,72</b>	<b>2,51</b>	<b>1,57</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY13</i>	<b>9,01</b>	<b>4,78</b>	<b>6,27</b>	<b>2,31</b>	<b>1,63</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY14</i>	<b>7,43</b>	<b>3,39</b>	<b>5,43</b>	<b>2,09</b>	<b>1,55</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>
	<i>W-LY15</i>	<b>6,36</b>	<b>2,91</b>	<b>4,22</b>	<b>1,26</b>	<b>0,81</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<IQL
	<i>W-LY16</i>	<MQL	<MQL	<MQL	<b>0,79</b>		<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<IQL
	<i>W-LY17</i>	<MQL	<MQL	<MQL	<b>0,77</b>	<b>0,33</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY18</i>	<b>10,20</b>	<b>4,52</b>	<b>6,23</b>	<b>1,62</b>		<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>W-LY19</i>	<b>8,28</b>	<b>4,38</b>	<b>5,72</b>	<b>2,28</b>	<b>1,29</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,002</b>	<IQL
<i>W-LY20</i>	<b>7,90</b>	<b>3,53</b>	<b>5,84</b>	<b>1,90</b>	<b>0,93</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	

**Tabella 3.9.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua dolce nel transetto lungo la valle Longyear dalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. Bm: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS	GenX	ADONA	6:2 FTS	8:2 FTS	Me-FOSAA	Et-FOSAA
	Bm	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	MDL	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	MQL	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
	IDL	5	5	1	2	1	1	1	13	2	2	5	2	1	2	0,2	5	5
	IQL	18	16	2	7	4	5	4	42	8	7	18	6	2	7	0,5	16	16
Campione	FS-LY	<MQL	<IQL	<b>0,16</b>	<b>0,29</b>	<b>0,23</b>	<b>0,56</b>	<b>0,56</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,06</b>	<IQL	<IQL
	F-LY01	<MQL	<IQL	<b>0,06</b>	<b>0,23</b>	<b>0,17</b>	<b>0,54</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,05</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY02	<b>0,07</b>	<IQL	<b>0,06</b>	<b>0,22</b>	<b>0,20</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<IQL	<IQL
	F-LY03	<b>0,34</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,22</b>	<b>0,56</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,01</b>	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY04	<MQL	<IQL	<b>0,07</b>	<b>0,37</b>	<b>0,29</b>	<b>0,54</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY05	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,18</b>	<b>0,29</b>	<b>0,56</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,11</b>	<IQL	<IQL
	F-LY06	<MQL	<b>0,04</b>	<IQL	<b>0,26</b>	<IQL	<b>0,62</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY07	<MQL	<IQL	<b>0,11</b>	<b>0,37</b>	<IQL	<b>0,56</b>	<b>0,72</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,09</b>	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY08	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,37</b>	<b>0,43</b>	<MQL	<b>0,71</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,07</b>	<b>0,01</b>	<b>0,49</b>	<IQL
	F-LY09	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,20</b>	<b>0,28</b>	<MQL	<b>0,68</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,02</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY10	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,23</b>	<b>0,22</b>	<b>0,68</b>	<b>0,57</b>	<IQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<MQL	<b>0,02</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY11	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,23</b>	<MQL	<b>0,48</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY12	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>0,10</b>	<IQL	<b>0,24</b>	<b>0,52</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,07</b>	<b>0,16</b>	<b>0,37</b>
	F-LY13	<b>0,11</b>	<b>0,08</b>	<IQL	<IQL	<b>0,32</b>	<b>0,45</b>	<b>0,50</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,06</b>	<MQL	<IQL	<b>0,03</b>	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY14	<MQL	<b>0,13</b>	<IQL	<b>0,29</b>	<b>0,26</b>	<b>0,57</b>	<b>0,52</b>	<IQL	<IQL	<b>0,02</b>	<IQL	<MQL	<b>0,02</b>	<MQL	<b>0,14</b>	<IQL	<IQL
	F-LY15	<b>0,39</b>	<IQL	<IQL	<b>0,31</b>	<b>0,25</b>	<b>0,51</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,04</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY16	<b>0,13</b>	<IQL	<IQL	<b>0,20</b>	<b>0,33</b>	<b>0,60</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,02</b>	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,26</b>	<IQL	<IQL
	F-LY17	<b>0,13</b>	<b>0,10</b>	<IQL	<b>0,36</b>	<b>0,22</b>	<b>0,62</b>	<b>0,55</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,004</b>	<MQL	<b>0,001</b>	<MQL	<b>0,11</b>	<IQL	<IQL
	F-LY18	<b>0,17</b>	<IQL	<IQL	<b>0,17</b>	<b>0,30</b>	<b>0,55</b>	<b>0,66</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,004</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	F-LY19	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,22</b>	<b>0,63</b>	<b>0,76</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
F-LY20	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,28</b>	<b>0,39</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,02</b>	<MQL	<b>0,001</b>	<MQL	<b>0,10</b>	<IQL	<IQL	

**Tabella 3.10.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua salata nel fiordo Adventfjorden. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. BM: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

		<i>PFPeA</i>	<i>PFHxA</i>	<i>PFHpA</i>	<i>PFOA</i>	<i>PFNA</i>	<i>PFDA</i>	<i>PFUnA</i>	<i>PFBS</i>	<i>PFHxS</i>	<i>PFOS</i>	<i>GenX</i>	<i>ADONA</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>8:2 FTS</i>	<i>Me-FOSAA</i>	<i>Et-FOSAA</i>
	<i>B<sub>M</sub></i>	0,23	0,41	0,11	0,00	0,00	0,16	0,21	0,00	0,00	0,00	1,99	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
	<i>MDL</i>	0,26	1,01	0,60	0,00	0,00	0,83	1,10	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	<i>MQL</i>	0,43	1,68	0,99	0,00	0,00	1,38	1,83	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
	<i>IDL</i>	5	5	0,7	2	1,1	1,4	1,3	2	2	5	1,7	0,6	2	0,4	5	5
	<i>IQL</i>	18	16	2	7	4	5	4	8	7	18	6	1,9	7	0,4	16	16
<i>Campione</i>	<i>W-LY21</i>	<MQL	<MQL	<b>1,20</b>	<b>1,22</b>	<b>0,60</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<b>0,12</b>	<IQL	<MQL	<b>0,25</b>	<b>1,43</b>	<b>0,13</b>	<MQL	<MQL
	<i>W-LY22</i>	<MQL	<MQL	<b>1,12</b>	<b>1,06</b>	<b>0,47</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<b>0,08</b>	<IQL	<MQL	<b>0,20</b>	<b>1,44</b>	<b>0,15</b>	<MQL	<MQL
	<i>W-LY23</i>	<MQL	<MQL	<b>1,19</b>	<b>1,30</b>	<b>0,57</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<b>0,05</b>	<IQL	<MQL	<b>0,21</b>	<b>1,25</b>	<IQL	<MQL	<MQL
	<i>W-LY24</i>	<MQL	<MQL	<MQL	<b>1,19</b>	<b>0,62</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<MQL	<b>0,19</b>	<b>1,28</b>	<IQL	<b>0,21</b>	<MQL
	<i>W-LY25</i>	<MQL	<MQL	<MQL	<b>1,02</b>	<b>0,52</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<MQL	<b>0,24</b>	<b>1,47</b>	<IQL	<MQL	<MQL

**Tabella 3.11.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua salata nel fiordo Adventfjorden. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. BM: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

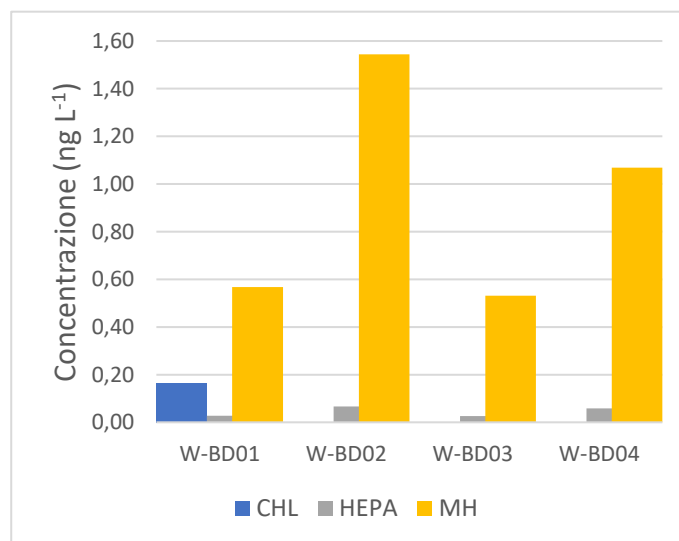
		<i>PFHxA</i>	<i>PFHpA</i>	<i>PFOA</i>	<i>PFNA</i>	<i>PFDA</i>	<i>PFUnA</i>	<i>PFDoA</i>	<i>PFBS</i>	<i>PFHxS</i>	<i>PFOS</i>	<i>GenX</i>	<i>ADONA</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>8:2 FTS</i>	<i>PFOSA</i>	<i>Me-FOSAA</i>	<i>Et-FOSAA</i>
	<i>B<sub>M</sub></i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>MDL</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	<i>MQL</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
	<i>IDL</i>	5	1	2	1	1	1	13	2	2	5	2	1	2	0,2	6	5	5
	<i>IQL</i>	16	2	7	4	5	4	42	8	7	18	6	2	7	0,5	21	16	16
<i>Campione</i>	<i>F-LY21</i>	<IQL	<IQL	<b>0,27</b>	<b>0,20</b>	<b>0,40</b>	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,09</b>	<MQL	<IQL	<MQL	<b>0,03</b>	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>F-LY22</i>	<b>0,10</b>	<IQL	<b>0,29</b>	<b>0,14</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>F-LY23</i>	<b>0,06</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>	<b>0,04</b>	<MQL	<MQL	<b>0,03</b>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,01</b>	<MQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>F-LY24</i>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	<b>0,15</b>	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL
	<i>F-LY25</i>	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,22</b>	<IQL	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<b>0,06</b>	<MQL	<MQL	<IQL	<IQL

### 3.2.2 | Pesticidi polari anionici

Nella Tabella 3.12 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi della fase disciolta dei campioni di acqua dolce e di fusione per la classe dei pesticidi polari anionici. La maggior parte degli analiti ha una concentrazione inferiore al MQL nella totalità dei campioni presi in esame; fanno eccezione idrazide maleica (MH – *Maleic Hydrazide*), HEPA, cloruro (CHL) e acido cianurico (CyA – *Cyanuric Acid*). Gli ultimi due analiti sono presenti in un unico campione ciascuno (rispettivamente W-BD01 e W-LY19), in entrambi i casi ad una concentrazione di 0,16 ng L<sup>-1</sup>.

Nella valle Bolterdalen (Fig. 3.11), gli analiti individuati la cui concentrazione è superiore al MQL sono MH (0,53 - 1,54 ng L<sup>-1</sup>), HEPA (0,03 - 0,07 ng L<sup>-1</sup>) e CHL (0,16 ng L<sup>-1</sup>). HEPA (0,01 - 0,07 ng L<sup>-1</sup>) e MH (0,3 - 0,8 ng L<sup>-1</sup>) sono stati rilevati anche lungo il transetto campionato nella valle Longyeardalen, cui, come accennato in precedenza, si somma CyA, rilevato in un unico campione alla concentrazione di 0,16 ng L<sup>-1</sup>. MH viene impiegata come fitoregolatore, mentre HEPA è il principale prodotto di degradazione di ethephon, anch'esso utilizzato come fitoregolatore. Il fatto che quest'ultimo non sia stato rilevato nei campioni può essere giustificato dal fatto che ethephon può essere degradato durante il trasporto atmosferico in HEPA o altri sottoprodotti, con un suo conseguente esaurimento (Feltracco *et al.*, 2022).

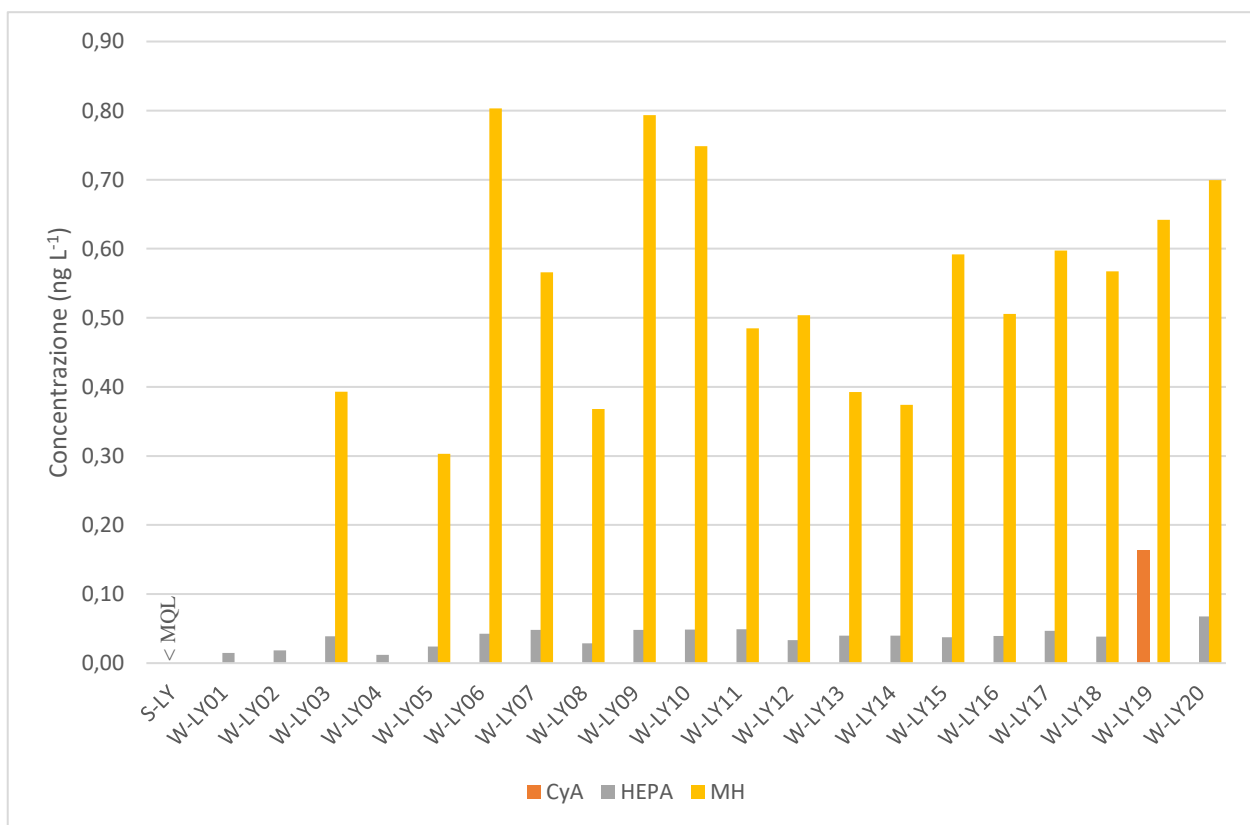
Osservando l'andamento della concentrazione di MH lungo il transetto (Fig. 3.12), si nota come nei campioni di neve (S-LY) e del ghiacciaio Longyearbreen (W-LY 1-3) i valori siano al di sotto del MQL. Lungo la valle Longyeardalen la turbolenza del corso d'acqua aumenta,



**Figura 3.11.** Livelli di concentrazione di pesticidi polari anionici in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen.

provocando una risospensione del sedimento, visibile anche dalla torbidità dell'acqua del fiume Longyearrelva. Essendo MH un composto altamente idrosolubile, il suo leggero aumento di concentrazione lungo la valle potrebbe essere riconducibile ad una sua possibile risolubilizzazione come conseguenza della risospensione del sedimento. Tale ipotesi necessita di ulteriori verifiche da attuare con studi futuri.

La presenza di questi analiti, seppure a basse concentrazioni, nell'arcipelago delle Isole Svalbard dimostra che tali sostanze possono andare incontro a trasporto a lungo raggio; infatti, non sono riscontrabili fonti di contaminazione da pesticidi di natura locale. Come provato in uno studio condotto sull'aerosol campionato in alta quota sulle Dolomiti, HEPA può raggiungere zone remote ad alte altitudini e lontane da fonti di contaminazione attraverso il trasporto atmosferico (Feltracco *et al.*, 2022). Sarebbe opportuno condurre ulteriori indagini per valutare il comportamento di tali analiti in atmosfera e nell'interazione con e tra le altre matrici come neve, acqua e sedimento.



**Figura 3.12.** Livelli di concentrazione di pesticidi polari anionici in ciascun sito campionato dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen.

**Tabella 3.12.** Risultati della determinazione di pesticidi polari anionici nella fase disciolta di campioni di acqua dolce e di fusione. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità procedurale; MQL: limite di quantificazione procedurale; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.

	AMPA	AMPAC	BIA	CHL	CyA	ETH	FOS	GLUF	GLUFAC	GLY	GLYAC	HEPA	MH	MPPA	PHA
<i>B<sub>M</sub></i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
<i>MDL</i>	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05
<i>MQL</i>	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,08
<i>IDL</i>	13	2	4	242	4	0,4	2	6	14	5	4	5	50	1	6
<i>IQL</i>	43	6	13	805	14	1	5	20	46	17	13	18	166	4	21
<i>Campione</i>	<i>S-LY</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<MQL
	<i>W-LY01</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,01</b>	<IQL	<MQL
	<i>W-LY02</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,02</b>	<IQL	<MQL
	<i>W-LY03</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,39</b>	<MQL
	<i>W-LY04</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,01</b>	<IQL	<MQL
	<i>W-LY05</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,02</b>	<b>0,30</b>	<MQL
	<i>W-LY06</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,80</b>	<MQL
	<i>W-LY07</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<b>0,57</b>	<MQL
	<i>W-LY08</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,37</b>	<MQL
	<i>W-LY09</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<b>0,79</b>	<MQL
	<i>W-LY10</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<b>0,75</b>	<MQL
	<i>W-LY11</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<b>0,48</b>	<MQL
	<i>W-LY12</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,50</b>	<MQL
	<i>W-LY13</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,39</b>	<MQL
	<i>W-LY14</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,37</b>	<MQL
	<i>W-LY15</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,59</b>	<MQL
	<i>W-LY16</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,51</b>	<MQL
	<i>W-LY17</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,05</b>	<b>0,60</b>	<MQL
	<i>W-LY18</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,04</b>	<b>0,57</b>	<MQL
	<i>W-LY19</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<b>0,16</b>	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,64</b>	<MQL
	<i>W-LY20</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,07</b>	<b>0,70</b>	<MQL
	<i>W-BD01</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<b>0,16</b>	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,57</b>	<MQL
	<i>W-BD02</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,07</b>	<b>1,54</b>	<MQL
	<i>W-BD03</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,03</b>	<b>0,53</b>	<MQL
<i>W-BD04</i>	<IQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<MQL	<IQL	<MQL	<IQL	<IQL	<b>0,06</b>	<b>1,07</b>	<MQL	



## 4 | Conclusioni

Nonostante la scarsa presenza antropica e la quasi totale assenza di sorgenti di emissione di inquinanti, l'Artico può essere considerato una sorta di “deposito” dell'inquinamento globale, per via dei meccanismi di trasporto atmosferici e marini che i contaminanti emessi alle medie latitudini subiscono. Inoltre, la fusione dei ghiacciai a seguito del riscaldamento globale in atto provoca il rischio che essi si trasformino in potenziali sorgenti secondarie di emissione di tutti gli inquinanti che, nel tempo, sono stati intrappolati al loro interno.

A partire da tali premesse si è sviluppato il presente lavoro di tesi, nel corso del quale sono stati valutati i livelli di concentrazione di PFASs e pesticidi polari anionici in campioni di acqua di fusione e acqua marina prelevati nelle Isole Svalbard.

Nella fase iniziale del lavoro è stata validata una metodologia analitica per la determinazione di PFASs in acqua salata attraverso l'impiego di una matrice reale fortificata. I buoni risultati ottenuti in sede di validazione hanno permesso l'analisi dei campioni reali prelevati nel fiordo Adventfjorden su cui affaccia la cittadina di Longyearbyen.

In seguito alle analisi svolte è stato possibile evidenziare come, nonostante la posizione geografica isolata dell'arcipelago, composti di interesse emergente come PFASs e pesticidi polari anionici, siano stati rilevati a livello tracce nelle acque di fusione nella zona di Longyearbyen e nella valle Bolterdalen, così come nelle acque salate del fiordo Adventfjorden.

La presenza di PFASs rilevata sul ghiacciaio Longyearbreen nella fase disciolta delle acque di fusione sembra essere il risultato di deposizioni atmosferiche. Le concentrazioni a valle e nei campioni prelevati nella cittadina di Longyearbyen sono risultate inferiori e, dunque, riconducibili all'apporto generato dalla fusione dei ghiacciai e non a fonti di contaminazione locale. Osservando l'andamento dei livelli di concentrazione rilevati lungo il transetto analizzato, si nota come a partire dal fronte del ghiacciaio si abbia un dimezzamento dei valori di concentrazione totale di PFASs nella fase disciolta dei campioni delle acque di fusione. Tale crollo dei valori di concentrazione potrebbe essere legato alla possibile capacità di assorbimento da parte del sedimento sottostante il fronte del ghiacciaio dei composti analizzati. La diminuzione di concentrazione rilevata non è infatti giustificabile con una ripartizione preferenziale degli analiti nella fase particolata, la cui analisi ha fornito valori troppo bassi per bilanciare quanto “perso” in fase disciolta. Tale ipotesi andrà verificata con futuri campionamenti del sedimento sottostante il fronte del ghiacciaio per verificarne la capacità di assorbimento di PFASs. È stato, inoltre, possibile identificare un frazionamento degli analiti tra le due fasi, disciolta e particolata, sulla



base della lunghezza della catena carboniosa degli analiti, con i composti a catena corta che si ripartiscono prevalentemente nella fase disciolta dei campioni, in quanto maggiormente solubili. Infine, la presenza di contaminanti di ultima generazione, come GenX, ADONA 6:2 FTS e 8:2 FTS, è indice di una contaminazione recente.

Per quanto riguarda l'analisi di pesticidi polari anionici, i risultati qui ottenuti risultano essere i primi riguardanti l'analisi di questa classe di sostanze alle Isole Svalbard. Tra gli analiti analizzati, gli unici composti rilevati in un numero consistente di campioni sono stati idrazide maleica ed HEPA. La presenza di questi analiti, seppure a basse concentrazioni, dimostra che tali sostanze possono subire trasporto a lungo raggio e raggiungere zone remote come l'Artico; infatti, non sono riscontrabili fonti di contaminazione locale da pesticidi nell'area di studio. Sarebbe opportuno condurre ulteriori indagini per valutare il comportamento di tali analiti in atmosfera e nell'interazione con e tra le altre matrici come neve, acqua e sedimento.

## | Bibliografia

AB SCIEX. (2010). API 4000 LC/MS/MS System Hardware Manual.

Ali, A. M., Higgins, C. P., Alarif, W. M., Al-Lihaibi, S. S., Ghandourah, M., & Kallenborn, R. (2021). Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in contaminated coastal marine waters of the Saudi Arabian Red Sea: a baseline study. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3), 2791-2803. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09897-5>

AMAP, 2017. Chemicals of Emerging Arctic Concern. Summary for Policy-makers. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. 16 pp

Amberger, M. A., Schröder, M., Kuballa, J., & Jantzen, E. (2023). Direct determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in food samples with ion chromatography coupled to electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1687, 463631. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463631>

An, H., Liu, J., Li, X., Yang, Q., Wang, D., Xie, T., ... & Zeng, G. (2018). The fate of cyanuric acid in biological wastewater treatment system and its impact on biological nutrient removal. *Journal of environmental management*, 206, 901-909. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.073>

Aris, A., & Leblanc, S. (2011). Maternal and fetal exposure to pesticides associated to genetically modified foods in Eastern Townships of Quebec, Canada. *Reproductive Toxicology*, 31(4), 528–533. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2011.02.004>

Audley, B. G., Archer, B. L., & Carruthers, I. B. (1976). Metabolism of ethephon (2-chloroethylphosphonic acid) and related compounds in Hevea Brasiliensis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 4(1), 183-200. <https://doi.org/10.1007/BF02221023>

Audley, B. G., Archer, B. L., & Carruthers, I. B. (1976). Metabolism of ethephon (2-chloroethylphosphonic acid) and related compounds in Hevea Brasiliensis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 4(1), 183-200. <https://doi.org/10.1007/BF02221023>

Bauer, A., Luetjohann, J., Rohn, S., Kuballa, J., & Jantzen, E. (2018). Ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) multimethod for the determination of highly polar

pesticides in plant-derived commodities. *Food Control*, 86, 71-76.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.11.007>

Benford, D., De Boer, J., Carere, A., Di Domenico, A., Johansson, N., Schrenk, D., Schoeters, G., de Voogt, P., & Dellatte, E. (2008). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *EFSA Journal*, (653), 1-131.  
[http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa\\_locale1178620753812\\_1211902012410.htm](http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale1178620753812_1211902012410.htm)

Bhandari, G., Atreya, K., Scheepers, P. T., & Geissen, V. (2020). Concentration and distribution of pesticide residues in soil: Non-dietary human health risk assessment. *Chemosphere*, 253, 126594. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126594>

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4), 513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

Buiarelli, F., Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D., Marsiglia, R., Console, C., & Puri, D. (2018). Hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of fosetyl-aluminum in airborne particulate matter. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8792085>

Butt, C. M., Berger, U., Bossi, R., & Tomy, G. T. (2010). Levels and trends of poly-and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Science of the total environment*, 408(15), 2936-2965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.015>

Cabrerizo, A., Muir, D. C., De Silva, A. O., Wang, X., Lamoureux, S. F., & Lafrenière, M. J. (2018). Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high Arctic: sorption and secondary sources. *Environmental science & technology*, 52(24), 14187-14197. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05011>

Carlisle, S. M., & Trevors, J. T. (1988). Glyphosate in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 39(3), 409-420. <https://doi.org/10.1007/BF00279485>

Carson, R. (2009). *Silent spring*. 1962.

Chamkasem, N. (2017). Determination of glyphosate, maleic hydrazide, fosetyl aluminum, and ethephon in grapes by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(34), 7535-7541. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02419>

Chen, H., Sun, R., Zhang, C., Han, J., Wang, X., Han, G., & He, X. (2016). Occurrence, spatial and temporal distributions of perfluoroalkyl substances in wastewater, seawater and sediment from Bohai Sea, China. *Environmental pollution*, 219, 389-398. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.017>

Claassen, L., Hartmann, J., & Wuijts, S. (2021). How to address consumers' concerns and information needs about emerging chemical and microbial contaminants in drinking water; the case of GenX in the Netherlands. *International journal of environmental research and public health*, 18(20), 10615. <https://doi.org/10.3390/ijerph182010615>

Coupe, R. H., Kalkhoff, S. J., Capel, P. D., & Gregoire, C. (2012). Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest management science*, 68(1), 16-30. <https://doi.org/10.1002/ps.2212>

Covaci, A. (2014). Environmental Fate and Behavior. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 372-374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01041-1>

Dalahmeh, S., Tirgani, S., Komakech, A. J., Niwagaba, C. B., & Ahrens, L. (2018). Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water, soil and plants in wetlands and agricultural areas in Kampala, Uganda. *Science of the Total Environment*, 631, 660-667. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.024>

Dasu, K., Nakayama, S. F., Yoshikane, M., Mills, M. A., Wright, J. M., & Ehrlich, S. (2017). An ultra-sensitive method for the analysis of perfluorinated alkyl acids in drinking water using a column switching high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1494, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.006>

Dasu, K., Xia, X., Siriwardena, D., Klupinski, T. P., & Seay, B. (2022). Concentration profiles of per-and polyfluoroalkyl substances in major sources to the environment. *Journal of Environmental Management*, 301, 113879. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113879>

de Wit, C., Vorkamp, K., & Muir, D. C. (2022). Influence of climate change on persistent organic pollutants and chemicals of emerging concern in the Arctic: state of knowledge and recommendations for future research. *Environmental Science: Processes & Impacts*. <https://doi.org/10.1039/D1EM00531F>

Deknock, A., De Troyer, N., Houbraken, M., Dominguez-Granda, L., Nolivos, I., Van Echelpoel, W., ... & Goethals, P. (2019). Distribution of agricultural pesticides in the freshwater environment of the Guayas river basin (Ecuador). *Science of the Total Environment*, 646, 996-1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.185>

Dill, G. M., Sammons, R. D., Feng, P. C., Kohn, F., Kretzmer, K., Mehrsheikh, A., ... & Hauptfear, E. A. (2010). Glyphosate: discovery, development, applications, and properties. *Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development, and management*, 1-33.

Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., & Ebinghaus, R. (2010). Wet deposition of poly-and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environmental Pollution*, 158(5), 1221-1227. EEA (2019), European Environment Agency. Emerging chemical risks in Europe – ‘PFAS’. Briefing no. 12/2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.030>

EFSA (2011), European Food Safety Authority. Results of the monitoring of perfluoroalkylated substances in food in the period 2000-2009. *EFSA Journal*, 9(2), 2016. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2016>

El-Okazy, A. M. (2008). The effects of combination of gibberellic acid-3 (GA3) and ethephon (2-chloroethyl phosphonic acid)(plant growth regulators) on some physiological parameters in mice. *J Egypt Public Health Assoc*, 83(1-2), 67-86.

European Food Safety Authority (EFSA). (2016). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance maleic hydrazide. *EFSA Journal*, 14(6), e04492. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4492>

Evenset, A., Christensen, G. N., Carroll, J., Zaborska, A., Berger, U., Herzke, D., & Gregor, D. (2007). Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. *Environmental Pollution*, 146(1), 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.038>

Feltracco, M., Barbaro, E., Maule, F., Bortolini, M., Gabrieli, J., De Blasi, F., Warren, C. RL., Dallo, F., Zangrando, R., Barbante, C., & Gambaro, A. (2022). Airborne polar pesticides in rural and mountain sites of North-Eastern Italy: An emerging air quality issue. *Environmental Pollution*, 308, 119657.

Fenn, M. A., & Coffey, M. D. (1984). Studies on the in vitro and in vivo antifungal activity of fosetyl-Al and phosphorous acid. *Phytopathology* 74: 606-611. <http://doi.org/10.1094/Phyto-74-606>

Fisk, A. T., Stern, G. A., Hobson, K. A., Strachan, W. J., Loewen, M. D., & Norstrom, R. J. (2001). Persistent organic pollutants (POPs) in a small, herbivorous, Arctic marine zooplankton (*Calanus hyperboreus*): trends from April to July and the influence of lipids and trophic transfer. *Marine Pollution Bulletin*, 43(1-6), 93-101. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00038-8)

Galíndez-Nájera, S. P., Llamas-Martínez, M. A., Ruiz-Ordaz, N., Juárez-Ramírez, C., Mondragón-Parada, M. E., Ahuatzí-Chacon, D., & Galíndez-Mayer, J. (2009). Cyanuric acid biodegradation by a mixed bacterial culture of *Agrobacterium tumefaciens* and *Acinetobacter* sp. in a packed bed biofilm reactor. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36(2), 275-284. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0496-5>

Gallimore, P. J., & Kalberer, M. (2013). Characterizing an extractive electrospray ionization (EESI) source for the online mass spectrometry analysis of organic aerosols. *Environmental science & technology*, 47(13), 7324-7331. <https://doi.org/10.1021/es305199h>

Gannon, S. A., Fasano, W. J., Mawn, M. P., Nabb, D. L., Buck, R. C., Buxton, L. W., ... & Frame, S. R. (2016). Absorption, distribution, metabolism, excretion, and kinetics of 2, 3, 3, 3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy) propanoic acid ammonium salt following a single dose in rat, mouse, and cynomolgus monkey. *Toxicology*, 340, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2015.12.006>

Granberg, M. E., Ask, A., & Gabrielsen, G. W. (2017). *Local contamination in Svalbard: overview and suggestions for remediation actions*. Norsk Polarinstitutt.

Halsall, C. J. (2004). Investigating the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the arctic: their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 163-175. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.026>

Hartz, W. F., Björnsdotter, M. K., Yeung, L. W., Hodson, A., Thomas, E. R., Humby, J. D., Day, C., Jogsten, I. E., Kärrman, A., & Kallenborn, R. (2023). Levels and distribution profiles of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in a high Arctic Svalbard ice core. *Science of the Total Environment*, 161830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161830>

Hsiao, J. T., Pan, H. Y., Kung, C. T., Cheng, F. J., & Chuang, P. C. (2021). Assessment of glufosinate-containing herbicide exposure: A multi-center retrospective study. *The American Journal of Emergency Medicine*, 50, 232-236. <https://doi.org/10.1016/j.ajem.2021.08.017>

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 3-24, <https://doi.org/10.1017/9781009157940.001>

Isaksson, E., Hermanson, M., Hicks, S., Igarashi, M., Kamiyama, K., Moore, J., ... & Watanabe, O. (2003). Ice cores from Svalbard—useful archives of past climate and pollution history. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/b/c*, 28(28-32), 1217-1228. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2003.08.053>

Jackson, W. A., Davila, A. F., Estrada, N., Lyons, W. B., Coates, J. D., & Priscu, J. C. (2012). Perchlorate and chlorate biogeochemistry in ice-covered lakes of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98, 19-30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.014>

Jeon, J., Kannan, K., Lim, B. J., An, K. G., & Kim, S. D. (2011). Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), 1803-1810. <https://doi.org/10.1039/C0EM00791A>

Jia, G., Xu, J., Long, X., Ge, S., Chen, L., Hu, D., & Zhang, Y. (2019). Enantioselective degradation and chiral stability of glufosinate in soil and water samples and formation of 3-methylphosphinopropionic acid and N-acetyl-glufosinate metabolites. *Journal of agricultural and food chemistry*, 67(41), 11312-11321.

Kaczyński, P., Łozowicka, B., Perkowski, M., & Szabuńko, J. (2017). Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 179-189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.040>

Knutsen, H., Mæhlum, T., Haarstad, K., Slinde, G. A., & Arp, H. P. H. (2019). Leachate emissions of short-and long-chain per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from various Norwegian landfills. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21(11), 1970-1979. <https://doi.org/10.1039/C9EM00170K>

Kobusińska, M. E., Lewandowski, K. K., Panasiuk, A., Łęczyński, L., Urbaniak, M., Ossowski, T., & Niemirycz, E. (2020). Precursors of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Arctic and Antarctic marine sediments: environmental concern in the face of climate change. *Chemosphere*, 260, 127605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127605>

Krippner, J., Brunn, H., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., & Stahl, T. (2014). Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere*, 94, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.018>

Kwok, K. Y., Yamazaki, E., Yamashita, N., Taniyasu, S., Murphy, M. B., Horii, Y., ... & Lam, P. K. (2013). Transport of perfluoroalkyl substances (PFAS) from an arctic glacier to downstream locations: implications for sources. *Science of the total environment*, 447, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.091>

Lacorte, S., Quintana, J., Tauler, R., Ventura, F., Tovar-Sánchez, A., & Duarte, C. M. (2009). Ultra-trace determination of Persistent Organic Pollutants in Arctic ice using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(49), 8581-8589. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.029>

Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of emerging contaminants and associated human health effects. *BioMed research international*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/404796>

Macdonald, R. W., Harner, T., & Fyfe, J. (2005). Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the total environment*, 342(1-3), 5-86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.059>

Mesnage, R., Defarge, N., De Vendômois, J. S., & Séralini, G. E. (2015). Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. *Food and Chemical Toxicology*, 84, 133-153. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.08.012>

Moret S., Purcaro G., Conte L. S. (2014). Il campione per l'analisi chimica. Tecniche innovative e applicazioni nei settori agroalimentare e ambientale. Springer-Verlag Mailand. ISBN 978-88-470-5738-8.



Müller, B. P., Zumdick, A., Schuphan, I., & Schmidt, B. (2001). Metabolism of the herbicide glufosinate-ammonium in plant cell cultures of transgenic (rhizomania-resistant) and non-transgenic sugarbeet (*Beta vulgaris*), carrot (*Daucus carota*), purple foxglove (*Digitalis purpurea*) and thorn apple (*Datura stramonium*). *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 57(1), 46-56.

Nørskov, N. P., Jensen, S. K., & Sørensen, M. T. (2019). Robust and highly sensitive micro liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for analyses of polar pesticides (glyphosate, aminomethylphosphonic acid, N-acetyl glyphosate and N-acetyl aminomethylphosphonic acid) in multiple biological matrices. *Journal of Chromatography A*, 1605, 360343. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.064>

Nowak, Aga & Hodson, Andy. (2013). The water supply to Longyearbyen: understanding the present system and future uncertainties.

OECD (2013), Organization for Economic Co-operation and Development. OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD. [https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC\\_FINAL-Web.pdf](https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf)

OECD (2018), Organization for Economic Co-operation and Development. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.

Olsson, A. (2016). Local pollution and the risks of OPFR, PBDE and PFAS to the marine ecosystem outside Longyearbyen and Barentsburg in Svalbard.

Overpeck, J., Hughen, K., Hardy, D., Bradley, R., Case, R., Douglas, M., ... & Zielinski, G. (1997). Arctic environmental change of the last four centuries. *science*, 278(5341), 1251-1256. <https://doi.org/10.1126/science.278.5341.1251>

Panseri, S., Nobile, M., Arioli, F., Biolatti, C., Pavlovic, R., & Chiesa, L. M. (2020). Occurrence of perchlorate, chlorate and polar herbicides in different baby food commodities. *Food chemistry*, 330, 127205. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127205>

Pramanik, B. K. (2015). Occurrence of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the water environment and their removal in a water treatment process. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5(2), 196-210. <https://doi.org/10.2166/wrd.2014.068>

Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., & Korzeniowski, S. H. (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental science & technology*, 40(1), 32-44. <https://doi.org/10.1021/es0512475>

Rayne, S., & Forest, K. (2009). Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: a critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(12), 1145-1199. <https://doi.org/10.1080/10934520903139811>

Ribas, G., Surralles, J., Carbonell, E., Xamena, N., Creus, A., & Marcos, R. (1996). Genotoxicity of the herbicides alachlor and maleic hydrazide in cultured human lymphocytes. *Mutagenesis*, 11(3), 221-227. <https://doi.org/10.1093/mutage/11.3.221>

Ruggirello, R. M., Hermanson, M. H., Isaksson, E., Teixeira, C., Forsström, S., Muir, D. C., ... & Meijer, H. A. (2010). Current use and legacy pesticide deposition to ice caps on Svalbard, Norway. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D18). <https://doi.org/10.1029/2010JD014005>

Schuetze, A., Heberer, T., Effkemann, S., & Juergensen, S. (2010). Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish from Northern Germany. *Chemosphere*, 78(6), 647-652. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.015>

Schwartz, D., Berger, S., Heinzemann, E., Muschko, K., Welzel, K., & Wohlleben, W. (2004). Biosynthetic gene cluster of the herbicide phosphinothricin tripeptide from *Streptomyces viridochromogenes* Tu494. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(12), 7093-7102. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.12.7093-7102.2004>

She, D. M., Yu, H. L., Huang, Q. L., Li, F. M., & Li, C. J. (2010). Liquid-phase synthesis of cyanuric acid from urea. *Molecules*, 15(3), 1898-1902. <https://doi.org/10.3390/molecules15031898>

Siddiqui, S., Meghvansi, M. K., & Khan, S. S. (2012). Glyphosate, Alachor and Maleic Hydrazide have genotoxic effect on *Trigonella foenum-graecum* L. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88(5), 659-665. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0570-6>

Sijimol, M. R., Mohan, M., & Dineep, D. (2016). Perchlorate contamination in bottled and other drinking water sources of Kerala, southwest coast of India. *Energy, Ecology and Environment*, 1(3), 148e156. <https://doi.org/10.1007/s40974-016-0018-7>

Skaar, J. S., Ræder, E. M., Lyche, J. L., Ahrens, L., & Kallenborn, R. (2019). Elucidation of contamination sources for poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) on Svalbard (Norwegian Arctic). *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 7356-7363. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2162-4>

Skoog, D. A., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2009). *Chimica analitica strumentale II ed. EdiSES srl, Naples, Italy*, 20.

So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J. P., Zheng, J., Fang, Z., ... & Lam, P. K. (2004). Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environmental Science & Technology*, 38(15), 4056-4063. <https://doi.org/10.1021/es049441z>

Stahl, T., Mattern, D., & Brunn, H. (2011). Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe*, 23(1), 38. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-23-38>

Stewart, R. E., Leighton, H. G., Marsh, P., Moore, G. W. K., Ritchie, H., Rouse, W. R., ... & Kochtubajda, B. (1998). The Mackenzie GEWEX Study: The water and energy cycles of a major North American river basin. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(12), 2665-2684.

Szpyrka, E., Kurdziel, A., Matyaszek, A., Podbielska, M., Rupař, J., & Słowik-Borowiec, M. (2015). Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-eastern Poland. *Food Control*, 48, 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.05.039>

Takano, H. K., & Dayan, F. E. (2020). Glufosinate-ammonium: a review of the current state of knowledge. *Pest Management Science*, 76(12), 3911-3925. <https://doi.org/10.1002/ps.5965>

UNEP/POPS/POP/RC.11/5 (2015). Proposal to list pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

Vorkamp, K., & Rigét, F. F. (2014). A review of new and current-use contaminants in the Arctic environment: evidence of long-range transport and indications of

bioaccumulation. *Chemosphere*, *111*,

379-395.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.019>

Wang, F., Lin, Q., Shi, X., Li, Y., Deng, P., Zhang, Y., & Hu, D. (2022). Accumulation, metabolites formation and elimination behavior of rac-glufosinate-ammonium and glufosinate-P in zebrafish (*Danio rerio*). *Food chemistry*: *X*, *15*, 100383. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100383>

Wang, N., Liu, J., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., Wolstenholme, B. W., Folsom, P. W., & Sulecki, L. M. (2011). 6: 2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere*, *82*(6), 853-858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.003>

Watanabe, T., & Iwase, T. (1996). Developmental and dysmorphogenic effects of glufosinate ammonium on mouse embryos in culture. *Teratogenesis, carcinogenesis, and mutagenesis*, *16*(6), 287-299. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6866\(1996\)16:6%3C287::AID-TCM1%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6866(1996)16:6%3C287::AID-TCM1%3E3.0.CO;2-E)

Wielsøe, M., Kern, P., & Bonfeld-Jørgensen, E. C. (2017). Serum levels of environmental pollutants is a risk factor for breast cancer in Inuit: a case control study. *Environmental Health*, *16*(1), 1-16. <https://doi.org/10.1186/s12940-017-0269-6>

World Health Organization. (2010). *International code of conduct on the distribution and use of pesticides: Guidelines for the Registration of Pesticides* (No. WHO/HTM/NTD/WHOPES/2010.7). World Health Organization.

Yoo, H. J., Pyo, M. C., Park, Y., Kim, B. Y., & Lee, K. W. (2021). Hexafluoropropylene oxide dimer acid (GenX) exposure induces apoptosis in HepG2 cells. *Heliyon*, *7*(11), e08272. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08272>

Young, C. J., Furdui, V. I., Franklin, J., Koerner, R. M., Muir, D. C., & Mabury, S. A. (2007). Perfluorinated acids in arctic snow: new evidence for atmospheric formation. *Environmental science & technology*, *41*(10), 3455-3461. <https://doi.org/10.1021/es0626234>

Zhang, W., & Liang, Y. (2021). Interactions between *Lemna minor* (common duckweed) and PFAS intermediates: Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA) and 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTSA). *Chemosphere*, *276*, 130165.

## | **Indice delle figure**

<b>Figura 1.1.</b> Immagine satellitare Isole Svalbard (fonti: Google e Wikipedia).....	17
<b>Figura 1.2.</b> La cittadina di Longyearbyen, affacciata sul fiordo Adventfjorden, con il piccolo insediamento di Nybyen (crediti: Rolf Stange).....	18
<b>Figura 1.3.</b> Ghiacciaio Longyearbreen (crediti: Rolf Stange).....	19
<b>Figura 2.1.</b> Valle Longyeardalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).....	28
<b>Figura 2.2.</b> Valle Bolterdalen (adattata da toposvalbard.npolar.no).....	29
<b>Figura 2.3.</b> Campionamento della neve superficiale (foto di Sarah Pizzini). ....	30
<b>Figura 2.4.</b> Mappa dell'area di studio; le aree nei riquadri vengono riprese nelle immagini successive (adattata da toposvalbard.npolar.no). ....	31
<b>Figura 2.5.</b> Mappa dei punti di campionamento sul ghiacciaio Longyearbreen (adattata da toposvalbard.npolar.no). ....	31
<b>Figura 2.6.</b> Mappa dei punti di campionamento lungo la valle Longyeardalen (adattata da toposvalbard.npolar.no). ....	32
<b>Figura 2.7.</b> Mappa dei punti di campionamento lungo il fiume Longyearelva nei pressi di Longyearbyen (adattata da toposvalbard.npolar.no).....	32
<b>Figura 2.8.</b> Mappa dei punti di campionamento nel fiordo Adventfjorden (adattata da toposvalbard.npolar.no). ....	33
<b>Figura 2.9.</b> Mappa dei punti di campionamento nella valle Bolterdalen (adattata da toposvalbard.npolar.no). ....	33
<b>Figura 2.10.</b> ASE™ 350 (Thermo Fisher Scientific Dionex Inc., Waltham, MA, USA).....	34
<b>Figura 2.11.</b> Collettore sottovuoto Visiprep™ per estrazione in fase solida (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA).....	35
<b>Figura 2.12.</b> TurboVap® II (Caliper Life Science Inc., Hopkinton, MA, USA).....	36

<b>Figura 2.13.</b> Cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC – High Performance Liquid Chromatograph) Agilent 1100 Series HPLC Value System (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) accoppiato allo spettrometro di massa tandem (MS/MS – tandem Mass Spectrometer) API 4000™ LC-MS/MS System (Applied Biosystems/MDS SCIEX Pte. Ltd., Toronto, ON, Canada).....	39
<b>Figura 2.14.</b> Cromatografo a scambio anionico ad alte prestazioni (HPAEC – High Performance Anion Exchange Chromatograph) Dionex ICS-5000 <sup>+</sup> Ion Chromatography System accoppiato allo spettrometro di massa tandem a triplo quadrupolo TSQ Altis™ (Thermo Fisher Scientific Dionex Inc. Waltham, MA, USA). .....	39
<b>Figura 2.15.</b> Rappresentazione schematica dei filtri di massa di uno spettrometro di massa tandem a triplo quadrupolo (AB SCIEX, 2010). .....	40
<b>Figura 2.16.</b> Rappresentazione schematica della sorgente ESI Turbo V™ dello spettrometro di massa API 4000™ LC-MS/MS System (a sinistra) e della sorgente H-ESI dello spettrometro di massa TSQ Altis™ (a destra; Gallimore e Kalberer, 2013).....	41
<b>Figura 2.17.</b> Schema di filtrazione. ....	42
<b>Figura 2.18.</b> Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua dolce (fase disciolta). ....	44
<b>Figura 2.19.</b> Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua salata (fase disciolta).....	47
<b>Figura 2.20.</b> Schema della procedura analitica per la determinazione di PFASs in campioni di acqua dolce e acqua salata (fase particolata).....	50
<b>Figura 2.21.</b> Schema della procedura analitica per la determinazione dei pesticidi polari anionici in campioni di acqua dolce (fase disciolta). ....	52
<b>Figura 3.1.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen (fase disciolta).....	61
<b>Figura 3.2.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen (fase particolata). ....	61

<b>Figura 3.3.</b> Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua dolce (fase disciolta).....	63
<b>Figura 3.4.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato: dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen (fase disciolta).....	64
<b>Figura 3.5.</b> Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua dolce (fase particolata). ....	65
<b>Figura 3.6.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato: dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen (fase particolata). ....	65
<b>Figura 3.7.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nel fiordo Adventfjorden (fase disciolta).....	66
<b>Figura 3.8.</b> Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua salata (fase disciolta).....	66
<b>Figura 3.9.</b> Distribuzione media percentuale delle classi di analiti in campioni di acqua salata (fase particolata). ....	67
<b>Figura 3.10.</b> Livelli di concentrazione della sommatoria di PFASs in ciascun sito campionato nel fiordo Adventfjorden (fase particolata).....	68
<b>Figura 3.11.</b> Livelli di concentrazione di pesticidi polari anionici in ciascun sito campionato nella valle Bolterdalen. ....	73
<b>Figura 3.12.</b> Livelli di concentrazione di pesticidi polari anionici in ciascun sito campionato dal ghiacciaio Longyearbreen alla cittadina di Longyearbyen. ....	74
<b>Figura A.1.</b> Analiti target della classe delle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche: 1. PFPeA; 2. PFHxA; 3. PFHpA; 4. PFOA; 5. PFNA; 6. PFDA; 7. PFUnA; 8. PFDoA; 9. GenX; 10. ADONA; 11. PFBS; 12. PFHxS; 13. PFOS; 14. 6:2 FTS; 15. PFOSA; 16. Me-FOSAA; 17. Et-FOSAA; 18. 8:2 FTS. (PubChem) .....	97
<b>Figura A.2.</b> Analiti target della classe dei pesticidi polari anionici: 1. Glifosato; 2. N-acetil glifosato; 3. Glufosinato; 4. N-acetil glufosinato; 5.MPPA; 6. AMPA; 7. N-acetil AMPA; 8.	

Bialaphos; 9. Ethephon; 10. HEPA; 11. Acido cianurico; 12. Acido fosfonico; 13. Clorato; 14. Idrazide maleica; 15. Fosetil-Al. ....98



## | **Indice delle tabelle**

<b>Tabella 1.1.</b> Analiti target della classe delle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche.....	11
<b>Tabella 1.2.</b> Analiti target della classe dei pesticidi polari anionici.....	16
<b>Tabella 1.3.</b> Livelli di concentrazione di PFASs in diverse matrici ambientali delle Isole Svalbard. .....	21
<b>Tabella 2.1.</b> Composti standard impiegati per la determinazione e quantificazione di PFASs. Per gli standard forniti allo stato solido viene riportata la massa.....	26
<b>Tabella 2.2.</b> Composti standard impiegati per la determinazione e quantificazione di pesticidi polari anionici. Per gli standard forniti allo stato solido viene riportata la massa. ....	27
<b>Tabella 3.1.</b> Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase disciolta della matrice acqua dolce. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B <sub>M</sub> : bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione; E <sub>R</sub> : errore relativo. ....	56
<b>Tabella 3.2.</b> Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase particolata della matrice acqua dolce. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B <sub>M</sub> : bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione; E <sub>R</sub> : errore relativo.....	57
<b>Tabella 3.3.</b> Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase particolata della matrice acqua salata. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B <sub>M</sub> : bianco procedurale medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; CV: coefficiente di variazione; E <sub>R</sub> : errore relativo.....	58
<b>Tabella 3.4.</b> Dati ottenuti dalla validazione del metodo analitico per la fase disciolta della matrice acqua salata. IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale; B <sub>M</sub> : bianco medio; MDL: limite di rivelabilità procedurale; MQL: limite di quantificazione procedurale; CV: coefficiente di variazione; E <sub>R</sub> : errore relativo. ....	60
<b>Tabella 3.5.</b> Range di concentrazione di ΣPFASs nelle diverse matrici analizzate; n: numero di campioni.....	68

**Tabella 3.6.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua dolce della valle Bolterdalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....69

**Tabella 3.7.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua dolce della valle Bolterdalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....69

**Tabella 3.8.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua dolce nel transetto lungo la valle Longyeardalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....70

**Tabella 3.9.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua dolce nel transetto lungo la valle Longyeardalen. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....71

**Tabella 3.10.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase disciolta di campioni di acqua salata nel fiordo Adventfjorden. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....72

**Tabella 3.11.** Risultati della determinazione di PFASs nella fase particolata di campioni di acqua salata nel fiordo Adventfjorden. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità metodologico; MQL: limite di quantificazione metodologico; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....72

**Tabella 3.12.** Risultati della determinazione di pesticidi polari anionici nella fase disciolta di campioni di acqua dolce e di fusione. Concentrazioni in ng L<sup>-1</sup>. B<sub>M</sub>: bianco medio; MDL: limite di rivelabilità procedurale; MQL: limite di quantificazione procedurale; IDL: limite di rivelabilità strumentale; IQL: limite di quantificazione strumentale.....75

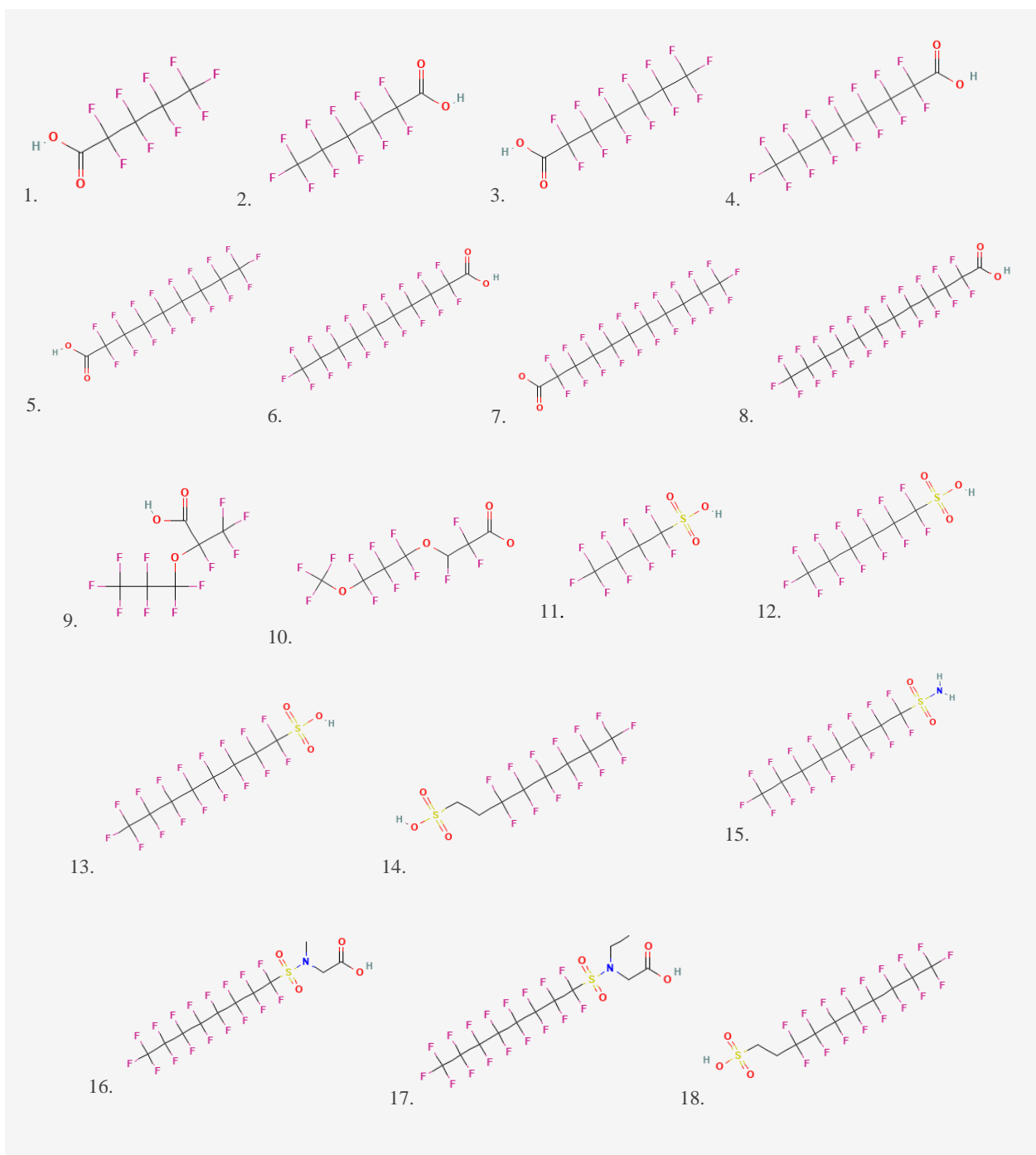
**Tabella A.1.** Descrizione dei punti di campionamento in Longyeardalen. I campioni in fase particolata derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta. ....99

**Tabella A.2.** Descrizione dei punti di campionamento in Adventfjorden. I campioni in fase particolare derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta... 100

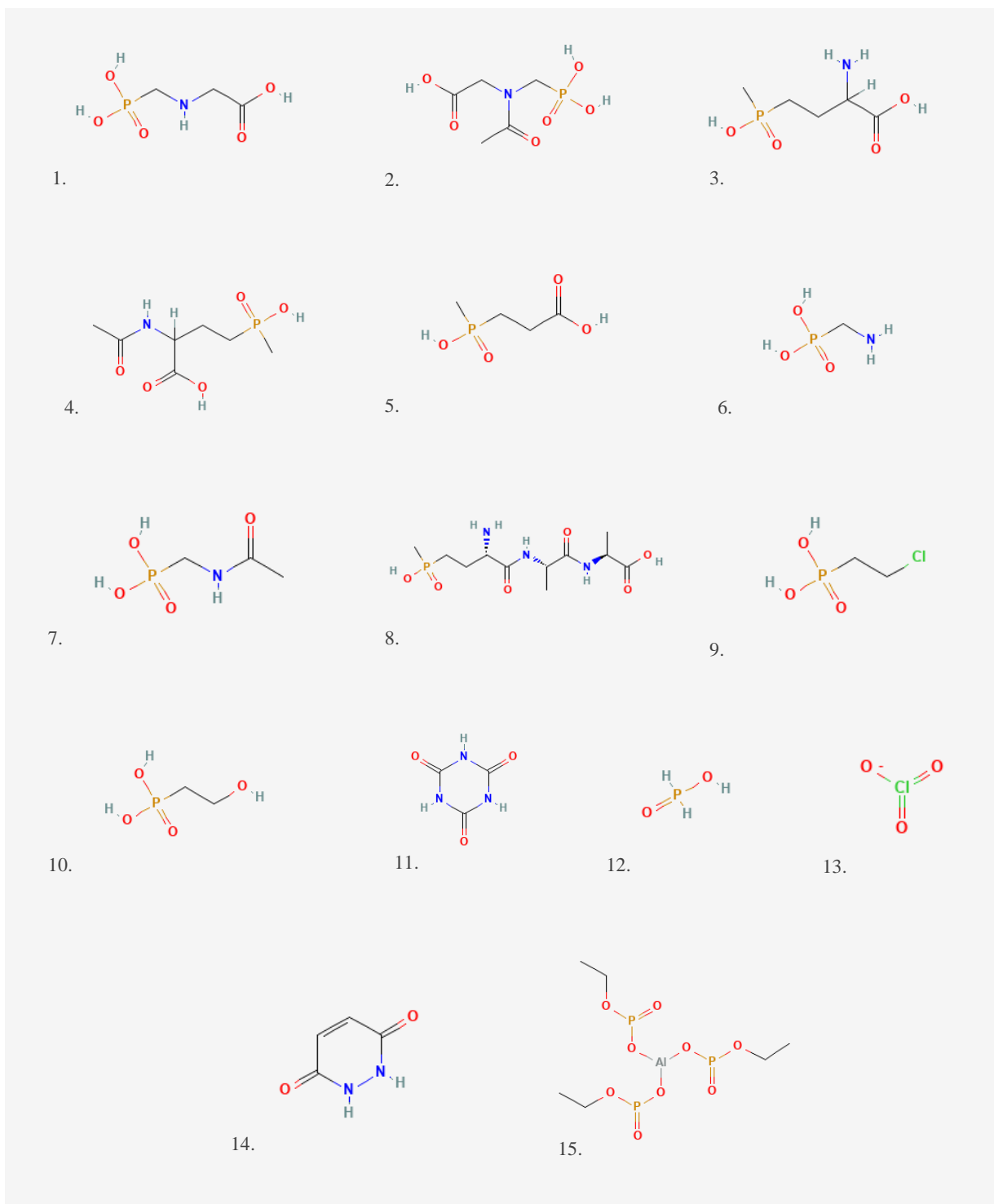
**Tabella A.3.** Descrizione dei punti di campionamento in Bolterdalen. I campioni in fase particolare derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta..... 100

**Tabella A.4.** Proprietà della neve..... 100

## A | Appendice



**Figura A.1.** Analiti target della classe delle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche: 1. PFPeA; 2. PFHxA; 3. PFHpA; 4. PFOA; 5. PFNA; 6. PFDA; 7. PFUnA; 8. PFDoA; 9. GenX; 10. ADONA; 11. PFBS; 12. PFHxS; 13. PFOS; 14. 6:2 FTS; 15. PFOSA; 16. Me-FOSAA; 17. Et-FOSAA; 18. 8:2 FTS. (Fonte immagini: PubChem)



**Figura A.2.** Analiti target della classe dei pesticidi polari anionici: 1. Glifosato; 2. N-acetil glifosato; 3. Glufosinato; 4. N-acetil glufosinato; 5.MPPA; 6. AMPA; 7. N-acetil AMPA; 8. Bialaphos; 9. Ethephon; 10. HEPA; 11. Acido cianurico; 12. Acido fosfonico; 13. Clorato; 14. Idrazide maleica; 15. Fosetil-Al (Fonte immagini: PubChem).

**Tabella A.1.** Descrizione dei punti di campionamento in Longyeardalen. I campioni in fase particolata derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta.

<b>Sigla</b>	<b>Matrice</b>	<b>Data</b>	<b>Orario</b>	<b>Coordinate GPS</b>	<b>Altitudine</b>	<b>T acqua</b>
<b>FB_Lybr</b>	Acqua ultra-pura	27/06/2021	13:43	78° 11,3021' N 15° 31,4947' E	284 m	
<b>W-LY01</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	13:43	78° 11,3021' N 15° 31,4947' E	284 m	0,0 °C
<b>W-LY02</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	14:33	78° 11,3514' N 15° 31,6030' E	265 m	0,0 °C
<b>W-LY03</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	14:46	78° 11,4020' N 15° 31,6330' E	258 m	0,0 °C
<b>W-LY04</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	15:34	78° 11,3911' N 15° 31,8610' E	254 m	0,0 °C
<b>W-LY05</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	16:06	78° 11,6468' N 15° 32,5547' E	176 m	0,3 °C
<b>W-LY06</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	17:26	78° 11,9813' N 15° 34,3063' E	119 m	1,0 °C
<b>W-LY07</b>	Acqua di fusione	27/06/2021	17:42	78° 12,0040' N 15° 34,6386' E	114 m	3,3 °C
<b>FB_Lyd</b>	Acqua ultra-pura	27/06/2021	18:15	78° 12,6226' N 15° 36,0704' E	64 m	
<b>W-LY08</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:01	78° 12,3614' N 15° 35,4602' E	90 m	2,1 °C
<b>W-LY09</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:15	78° 12,6226' N 15° 36,0704' E	64 m	2,7 °C
<b>W-LY10</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:25	78° 12,7741' N 15° 36,5240' E	52 m	2,7 °C
<b>W-LY11</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:36	78° 12,9371' N 15° 37,1043' E	40 m	2,7 °C
<b>FB_Lyby</b>	Acqua ultra-pura	27/06/2021	19:16	78° 13,1510' N 15° 37,7604' E	27 m	
<b>W-LY12</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:50	78° 13,0178' N 15° 37,4498' E	37 m	2,4 °C
<b>W-LY13</b>	Acqua dolce	27/06/2021	18:58	78° 13,0529' N 15° 37,5278' E	32 m	2,5 °C
<b>W-LY14</b>	Acqua dolce	27/06/2021	19:16	78° 13,1510' N 15° 37,7604' E	27 m	2,5 °C
<b>W-LY15</b>	Acqua dolce	27/06/2021	19:36	78° 13,2846' N 15° 38,0944' E	19 m	2,4 °C
<b>W-LY16</b>	Acqua dolce	27/06/2021	19:48	78° 13,3487' N 15° 38,3474' E	19 m	2,4 °C
<b>W-LY17</b>	Acqua dolce	27/06/2021	20:04	78° 13,4067' N 15° 38,5574' E	17 m	2,4 °C
<b>W-LY18</b>	Acqua dolce	27/06/2021	20:11	78° 13,4386' N 15° 38,6197' E	12 m	2,3 °C
<b>W-LY19</b>	Acqua dolce	27/06/2021	20:21	78° 13,4934' N 15° 38,8276' E	13 m	2,3 °C
<b>W-LY20</b>	Acqua dolce	27/06/2021	20:31	78° 13,5662' N 15° 39,1572' E	8 m	2,6 °C

**Tabella A.2.** Descrizione dei punti di campionamento in Adventfjorden. I campioni in fase particolata derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta.

Sigla	Matrice	Data	Orario	Coordinate GPS	T acqua	Altitudine	T aria	Marea	Direzione del vento	Velocità del vento
FB_Adv	Acqua ultra-pura	29/06/2021	13:46	78° 13,5306' N 15° 40,0791' E		- 4 m	6,6 °C			
W-LY21	Acqua salata	29/06/2021	13:39	78° 13,5809' N 15° 39,2446' E	3,2 °C	- 4 m	6,6 °C	bassa	308,9° NW	5,7, folate a 7,5 m s <sup>-1</sup>
W-LY22	Acqua salata	29/06/2021	13:46	78° 13,5306' N 15° 40,0791' E	4,5 °C	- 4 m	6,6 °C	bassa	308,9° NW	5,7, folate a 7,5 m s <sup>-1</sup>
W-LY23	Acqua salata	29/06/2021	14:00	78° 13,7992' N 15° 41,0306' E	4,5 °C	- 5 m	6,6 °C	bassa	308,9° NW	5,7, folate a 7,5 m s <sup>-1</sup>
W-LY24	Acqua salata	29/06/2021	14:08	78° 13,9179' N 15° 40,8613' E	3,9 °C	- 3 m	6,6 °C	bassa	308,9° NW	5,7, folate a 7,5 m s <sup>-1</sup>
W-LY25	Acqua salata	29/06/2021	14:15	78° 13,7869' N 15° 40,0122' E	3,6 °C	- 3 m	6,6 °C	bassa	308,9° NW	5,7, folate a 7,5 m s <sup>-1</sup>

**Tabella A.3.** Descrizione dei punti di campionamento in Bolterdalen. I campioni in fase particolata derivano dai medesimi punti di campionamento qui elencati per la fase disciolta.

Sigla	Matrice	Data	Orario	Coordinate GPS	T acqua	Altitudine	O <sub>2</sub>	T aria
FB_Bolt	Acqua ultra-pura	02/07/2021	11:57	78° 07,6168' N 16° 02,0922' E		100 m		3,2 °C
W-BD01	Acqua dolce	02/07/2021	11:57	78° 07,6168' N 16° 02,0922' E	0,1 °C	100 m	12,42 mg L <sup>-1</sup>	3,2 °C
W-BD02	Acqua dolce	02/07/2021	12:17	78° 07,6216' N 16° 02,1616' E	0,7 °C	98 m	11,99 mg L <sup>-1</sup>	3,2 °C
W-BD03	Acqua dolce	02/07/2021	12:45	78° 07,7040' N 16° 00,0400' E	1,7 °C	19 m	12,56 mg L <sup>-1</sup>	3,2 °C
W-BD04	Acqua dolce	02/07/2021	12:53	78° 07,7192' N 16° 00,0415' E	1,1 °C	16 m	12,79 mg L <sup>-1</sup>	3,2 °C

**Tabella A.4.** Proprietà della neve.

	S-LY
Data	27/06/2021
Orario	14:06
Coordinate GPS	78° 11,3044' N 15° 31,4825' E
Altitudine	286 ± 5 m
Manto nevoso isoteramico	0,0 °C
T aria	+5,4 °C
T aria al sole	+10,4 °C
Granulometria	Grani grossi di neve in fusione
h neve	11 cm
Densità	480 ± 15 g cm <sup>-3</sup>





## | Glossario

AMAP	<i>Arctic Monitoring and Assessment Programme</i>
API	<i>Atmospheric Pressure Ionisation</i>
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction/Extractor</i>
CAD	<i>Collisionally Activated Dissociation</i>
CEAC	<i>Contaminants of Emerging Arctic Concern</i>
CEM	<i>Channel Electron Multiplier</i>
DAIS	Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica
ECHA	<i>European CHemicals Agency</i>
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EFSA	<i>European Food and Safety Authority</i>
EG	<i>Eluent Generation</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FFTS	<i>Fire Fighting Training Station</i>
FTOHs	<i>FluoroTelomer alcohols</i>
GF/F	<i>Glass Fiber Filters</i>
HDPE	<i>High Density PolyEthylene</i>
H-ESI	<i>Heated Electrospray Ionization</i>
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>
HPAEC	<i>High Performance Anion Exchange Chromatograph</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography/Chromatograph</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IDL	<i>Instrumental Detection Limit</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IQL	<i>Instrumental Quantification Limit</i>
LC	<i>Liquid Chromatography/Chromatograph</i>
LRT	<i>Long Range Transport</i>
m/z	Rapporto massa/carica
MDL	<i>Method Detection Limit</i>
MQL	<i>Method Quantification Limit</i>
MRM	<i>Multiple Reaction Monitoring</i>
MS	<i>Mass Spectrometry/Spectrometer</i>

MS/MS	<i>Tandem Mass Spectrometry/Spectrometer</i>
OECD	<i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i>
PEEK	<i>PolyEther Ether Ketone</i>
PFASs	<i>Per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances</i>
POPs	<i>Persistent Organic Pollutants</i>
PTFE	<i>Politetrafluoroetilene</i>
S/N	<i>Signal to Noise</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SVHC	<i>Substances of Very High Concern</i>
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
UPW	<i>Ultra Pure Water</i>
WAX	<i>Weak Anion eXchange</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>