



Determinazione analitica degli idrocarburi nell'ambiente: problematiche e risposte

26 novembre 2014

ISPRA

**Il controllo e il monitoraggio ambientale degli
idrocarburi: l'esperienza in ARPA Toscana**

Patrizia Bolletti
Resp Laboratorio ARPAT

AVS Siena



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Nella definizione dei limiti di legge per un parametro generico come “idrocarburi”

è necessario tenere conto del metodo di prova

per garantire la confrontabilità dei risultati



Acque destinate al consumo umano : DPR 236/88
“Attuazione della direttiva CEE n. 80/778
concernente la qualità delle acque destinate al
consumo umano”

Acque minerali : Decreto 542/92 e Decreto 31/05/
2001

Metodo previsto IR
Valore limite 10 ug/L



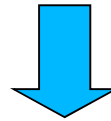
ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Idrocarburi come “indicatore” di contaminazione di origine petrolifera



D. lgs. 31/01 ha eliminato il parametro
sostituendolo con altre sostanze contaminanti
(benzene e benzo(a)pirene) pericolosi per la
salute umana



D.M. 471/99

criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati

Definisce i "valori limite di concentrazione per il suolo/sottosuolo e per le acque"

gli idrocarburi non sono contemplati dalla normativa, si fa riferimento al D.P.R. 236 del 24 maggio 1988, prassi confermata ed dall'Istituto Superiore della Sanità e dal Ministero dell'Ambiente.

N-esano : VL 350 ug/L



D.Lvo 152/2006 testo unico delle leggi ambientali 152/06

Tab. 2 all V parte IV

Idrocarburi totali (n-esano) VL 350 ug/L



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Vantaggi metodo IR

facilità di esecuzione

Rapidità della risposta

Svantaggi metodo IR

solo frazione estraibile

Pericolosità dei solventi (freon CCl₄)

In generale sovrastima rispetto GC



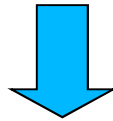
ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Metodo IRSA 5160 B - DETERMINAZIONE MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA (estraibili)



**EPA 5021A 2003 + EPA 8015D 2003 ESTRAZIONE DI
COMPOSTI ORGANICI VOLATILI ED IDROCARBURI IN
ACQUA CON SPAZIO DI TESTA STATICO(frazione volatile)**

+

**UNI EN ISO 9377-2 2002 Water quality -- Determination of
hydrocarbon oil index -- Part 2: Method using solvent
extraction and gas chromatography (frazione estraibile)**



idrocarburi totali (espressi come n-esano)

**Bonifiche / acque sotterranee : EPA 5021A 2003 +
EPA 8015D 2003 + UNI EN ISO 9377**

**Idrocarburi origine petrolifera e idrocarburi disciolti
acque superficiali di monitoraggio: UNI EN ISO 9377**

Idrocarburi totali

**acque reflue : APAT CNR IRSA 5160 B2 MAN 29
(gravimetrico) e UNI EN ISO 9377**

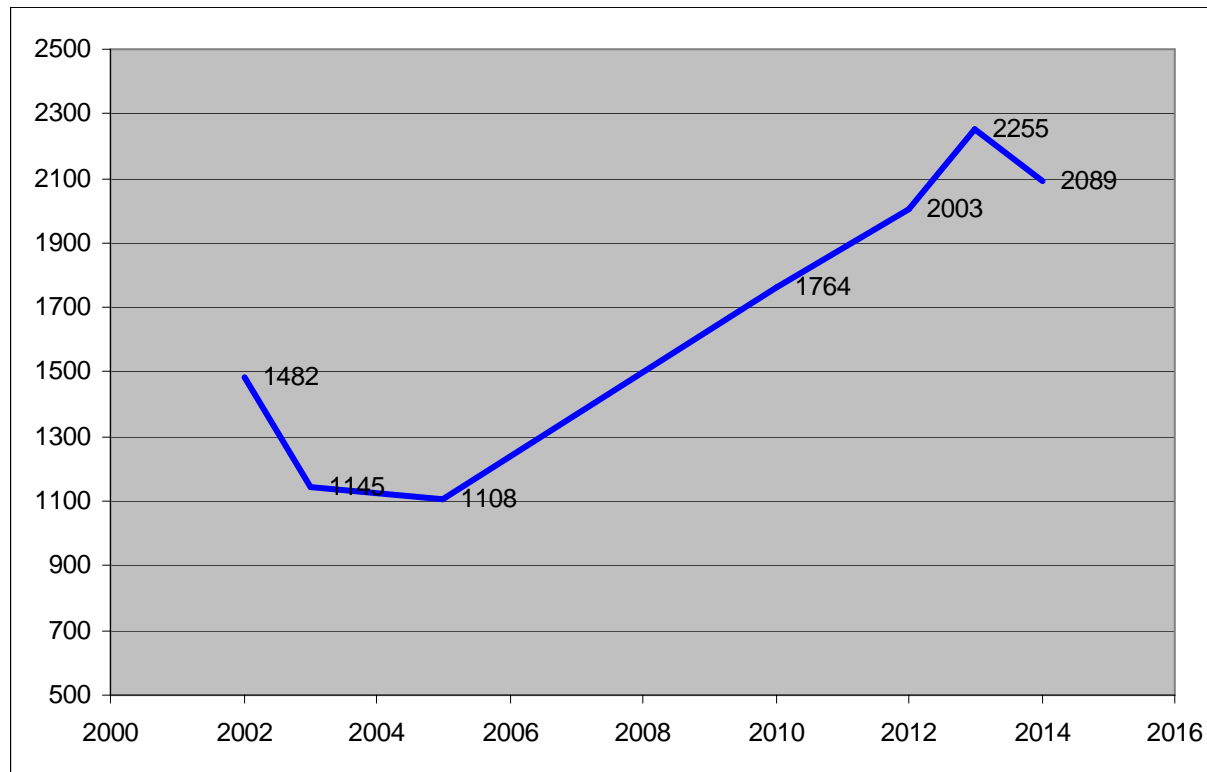


N campioni idrocarburi acque in ARPAT

anno	N
2002	1482
2003	1145
2005	1108
2010	1764
2012	2003
2013	2255
2014 (al 30.10)	2089



trend campioni idrocarburi acque



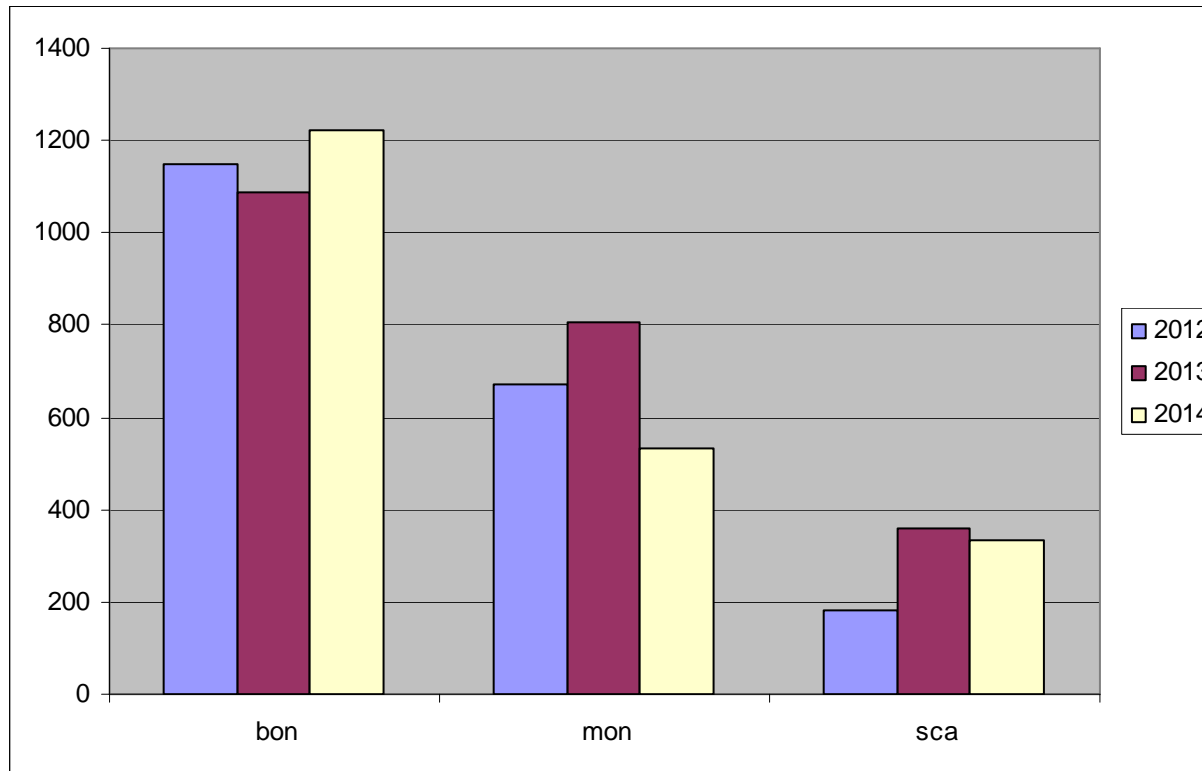


Tipologia campioni di acque con idrocarburi

	bonifiche	monitoraggi	scarichi
2012	1148	672	183
2013	1089	808	358
2014	1224	533	332



Campioni acque 2013-2014





Campioni acque bonifiche

	<100 ug/L	<350 ug/L	>350 ug/L
2012	78 %	12 %	11%
2013	82 %	8%	10%
2014	65 %	26 %	9 %



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Le nuove applicazioni

Idrocarburi estraibili

Microanalisi

in una pipetta Pasteur introdurre un piccolo batuffolino di cotone, 400 mg di Florisil e 400 mg di solfato di sodio.

2mL di fase organica vengono purificati sulla colonna preparata nella pipetta Pasteur e tutto l'eluato viene raccolto direttamente nella vial per l'iniezione. La colonna non deve essere prelavata.



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana





1. Le colonne si impaccano in due minuti, sono usa e getta e sono economiche: con 1Kg di Florisil e di Na₂SO₄ si impaccano 2500 pipette Pasteur.
1. Si utilizzano quantità minime di solvente per la eluizione (5 mL a campione).
3. L'operatore lavora con meno rischi e si producono meno rifiuti.
4. Non è necessaria la fase di evaporazione del solvente. Si riduce quindi il tempo che un operatore deve dedicare all'analisi e si elimina il rischio di perdere parte degli analiti più volatili.



Aumento sensibilità Idrocarburi volatili

Utilizzo di un campionatore per spazio di testa con trappola per massimizzare l'estrazione di composti volatili ed aumentare in sensibilità

il gas viene adsorbito su una trappola prima di essere iniettato nel GC.

L'operazione può essere ripetuta per un massimo di 4 cicli.

LOQ come benzina : 25 ug/L

LOQ come esano : 13 ug/L



miglioramenti

- 1) individuato il metodo è stato finalmente definito anche il parametro garantendo una maggiore confrontabilità dei risultati tra i laboratori
- 2) l'analisi del profilo analitico gascromatografico permette una valutazione del tipo di idrocarburo contenuto
- 3) eliminazione dell'utilizzo di solventi dannosi o pericolosi per la salute e per l'ambiente
- 4) La procedura di misurazione sviluppata sottoposta a convalida nel 2013 tramite studio collaborativo ha consentito di definirne le caratteristiche di prestazione



Problematiche

- 1) la necessità di esprimere il parametro come somma di due parametri provenienti da metodiche differenti e non come singoli contributi in analogia ad altre normative e metodi normati esistenti (es. GRO e DRO, $C < 10$ e $10 < C < 40$)
- 2) coeluizione possibile di sostanze diverse da idrocarburi (es solventi alogenati)
- 3) da definire il metodo idrocarburi totali negli scarichi in relazione al parametro sostanze oleose (APAT CNR IRSA 5160 B2 MAN 29 2003)