



Determinazione analitica degli idrocarburi nell'ambiente: problematiche e risposte

Stefania Balzamo
ISPRA
Servizio di Metrologia Ambientale

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Idrocarburi in matrici ambientali

- Il problema della definizione di idrocarburi
- Le matrici e i metodi analitici
- I problemi della normativa

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Nor ma tiva

Matrice	Normativa	Parametro	Valore Limite
Acque sotterranee	D.Lgs 152/06 Parte IV Titolo V All. 5 Tab. 2	Idrocarburi totali espressi come n-esano	350 µg/L
Acque reflue	D.Lgs 152/06 Parte III All. 5 Tab. 3	Grassi e olii animali/vegetali	20 mg/L acque superficiali 40 mg/L rete fognaria
		Idrocarburi totali	5 mg/L acque superficiali 10 mg/L rete fognaria
Acque reflue	Dm Ambiente 12/06/2003 n. 185 All. 8	Grassi e olii animali/vegetali	10 mg/L (all'uscita dell'impianto di recupero)
		Oli minerali	0,05 mg/L (all'uscita dell'impianto di recupero)
Acque	D.Lgs 152/06 Parte III All. 5 Tab. 5	Oli minerali persistenti e idrocarburi di origine petrolifera persistenti	<i>"Sostanza per la quale non può essere adottato un limite meno restrittivo di quello indicato in tabella 3 (D.Lgs 152/06 Parte III, All. 5) per lo scarico in acque superficiali e per lo scarico in rete fognaria"***</i>
Acque Superficiali (destinate alla produzione di acqua potabile)	D.Lgs 152/06 Parte III All. 2 Tab. 1/A	Idrocarburi disciolti o emulsionati (dopo estrazione mediante etere di petrolio)	0,05 mg/L (1°) A1**
			0,2 mg/L (1°) A2**
			0,5 mg/L (G*) A3**
Acque superficiali	Dm Ambiente 8/11/2010 n.260, All. 1, Tab.3 (Modifica Norme tecniche D.lgs 152/2006 Parte II)	Idrocarburi totali (espressi come n-esano)	1 mg/L (1°) A3**
Suolo e sottosuolo	D.Lgs 152/06 Parte IV Titolo V All. 5 Tab. 1	Idrocarburi leggeri C?12	10 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale 250 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale
		Idrocarburi pesanti C>12	50 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale 750 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale
Rifiuti inerti	Dm Ambiente 27/09/2010	Olio minerale (da C10 a C40)	500 mg/kg discarica

Parametro "idrocarburi"

- Idrocarburi totali (nei rifiuti e nelle acque superficiali e sotterranee)
 - Idrocarburi pesanti C>12
 - Idrocarburi C<12
 - Idrocarburi persistenti
 - Idrocarburi espressi come n-esano
 - Idrocarburi disciolti o emulsionati
- } Siti contaminati

Il problema della definizione del parametro “idrocarburi”

- Ciò che indichiamo come “idrocarburi” è definito, di fatto, dal metodo utilizzato per la determinazione analitica
- Non sempre sono confrontabili gli “idrocarburi” determinati con differenti metodi analitici
- Possono nascere problemi di comunicazione tra “addetti ai lavori” anche a causa delle ambiguità della normativa

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Il problema analitico degli idrocarburi in matrici ambientali

- Gli “idrocarburi” non sono un composto “target” ma miscele complesse di composti organici con differenti caratteristiche chimiche e chimico-fisiche
- Qualunque matrice ambientale si consideri, ci si imbatte nel problema della definizione di “idrocarburi” e del metodo analitico appropriato per misurarli
- In campo ambientale, idrocarburi, oli minerali, TPH sono considerati sinonimi anche se hanno, a rigore, significati diversi

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Proposte

- Utilizzare nella normativa parametri che identifichino precise classi idrocarburiche e specifici composti di rilevante tossicità ed ecotossicità
- Togliere un parametro come oli e grassi animali/vegetali (nelle acque reflue)
- Sostituire con il parametro TOC
- Usare metodi con GC-FID al posto dell'IR per non utilizzare sostanze pericolose per la salute umana o per l'ambiente (freon, CCl₄)
- Prescrivere metodi che usano la stessa strumentazione in tutte le matrici

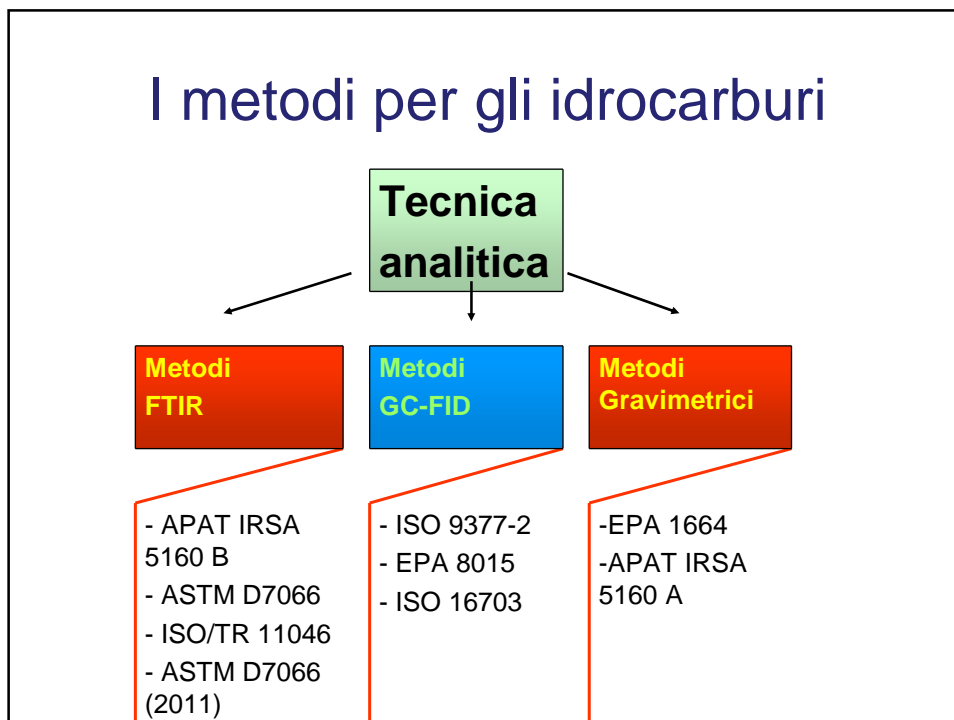
ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Metodi di analisi degli idrocarburi

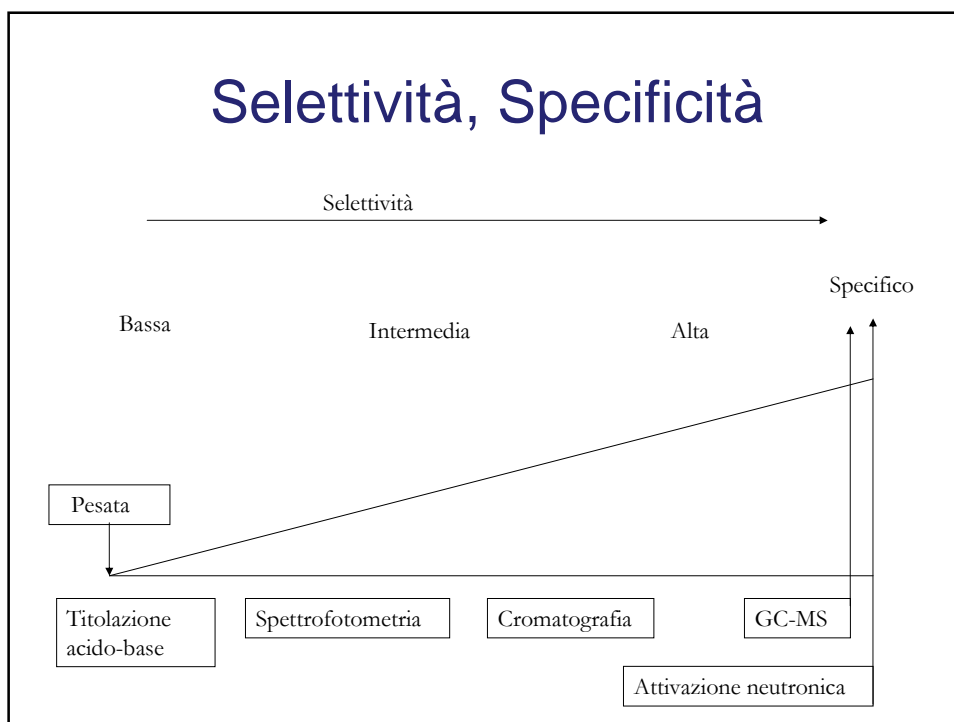
- **Rifiuti:**
 - UNI EN 14039: 2005
- **Suolo:**
 - ISO 16703: 2004
 - ISO TR 11046: 1994 (ritirato)
- **Acque superficiali e sotterranee:**
 - UNI EN ISO 9377-2:2002
 - Spazio di testa (EPA5021A)/Purge & Trap (EPA5030C)+ GC-MS
- **Acque reflue:**
 - APAT IRSA 5160 B
 - ASTM D7066 (2011)

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

I metodi per gli idrocarburi



Selettività, Specificità



Definizione del parametro “idrocarburi totali”

L'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rilevati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del C10 e del C40.

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Definizione del parametro “idrocarburi pesanti C>12”

La definizione precedente si estende anche al parametro “idrocarburi pesanti C>12” partendo però dal composto n-dodecano (C12)

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Definizione del parametro “idrocarburi totali” per le acque superficiali e sotterranee

E' da intendersi come la somma delle due
seguenti classi:

1. composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rilevati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del C10 e del C40.

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Definizione del parametro “idrocarburi totali” per le acque superficiali e sotterranee

2. I singoli idrocarburi determinati mediante spazio di testa/ Purge & Trap e analisi al GC-MS compresi tra il n-pentano (C5) e il n-decano inclusi (C10)

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Definizione del parametro “idrocarburi persistenti”

Si definiscono gli idrocarburi persistenti l'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione, possono essere rilevati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-eicosano (C20) e del n-tetracontano (C40)

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Processo di analisi per la determinazione degli idrocarburi

1^a fase **Screening** per identificare la presenza di idrocarburi. Utilizzo dell'IR (o FTIR). Se il risultato della misura è al di sotto del limite di quantificazione del GC-FID è possibile non procedere ad ulteriori misure di approfondimento

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Processo di analisi per la determinazione degli idrocarburi

2^a fase Quantificazione del contenuto di idrocarburi:
utilizzo del GC-FID con standard interni C10 e C40 o, per i suoli inquinati, C12 e C40

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Processo di analisi per la determinazione degli idrocarburi

3^a fase Ulteriori approfondimenti:
identificazione con GC-FID o GC-MS di costituenti specifici idrocarburi. Tale fase si applica in tutti quei casi in cui si intenda rilevare e quantificare il contenuto di specifiche sostanze idrocarburi rispetto al contenuto degli idrocarburi totali, valutati con la 2^a fase.
I metodi di misura dovranno essere selezionati in funzione della sostanza/e ricercata/e

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Esempi della 3^a fase

Se vengono riscontrate concentrazioni inspiegabilmente elevate di idrocarburi totali in terreni agricoli, in terreni ripetutamente ammendati e, più in generale, in suoli per i quali non risulta chiara la relazione tra il livello degli idrocarburi e la relativa fonte di inquinamento, è opportuno utilizzare il GC-MS per l'identificazione di sostanze assimilate agli idrocarburi

ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

Convalida del metodo sui suoli contaminati tramite studio collaborativo*

- Studio della ripetibilità
- Studio della riproducibilità
- Valutazione della giustezza del metodo**

*ISO 5725-2:1994

** Scostamento rispetto ai valori di un CRM contribuisce ad assicurare la riferibilità dei risultati a campioni riconosciuti

Studio collaborativo ISPRA SC003

- Preparazione di ISPRA-RM022 e di ISPRA-RM023 presso Servizio di Metrologia Ambientale
- Omogeneità dei due materiali presso Dipartimento di La Spezia di ARPAL

Ripetibilità e Riproducibilità

	ISPRA RM022		ISPRA RM023	
Valore medio mg kg⁻¹	115,1		325,6	
S_r % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	10 %	n=1 2	8 %	n=1 2
S_R % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	23 %		18 %	

Idrocarburi C> 12 in suoli contaminati



disponibile su richiesta
metrologia.ambientale@isprambiente.it

Home page ISPR "Pubblicazioni"