



# 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<br>Parte IV<br>Titolo V<br>All. 5 Tab. 2  | Idrocarburi totali espressi come n-esano   | 350 µg/L   |
| Acque reflue   | D.Lgs 152/06<br>Parte III<br>All. 5 Tab. 3   | Grassi e olii animali/vegetali   | 20 mg/L<br>acque superficiali<br>40 mg/L<br>rete fognaria  |
|  |  | Idrocarburi totali   | 5 mg/L<br>acque superficiali<br>10 mg/L<br>rete fognaria   |
| Acque reflue   | Dm Ambiente 12/06/2003<br>n. 185 All. 8  | Grassi e olii animali/vegetali   | 10 mg/L<br>(all'uscita dell'impianto di recupero)  |
|  |  | Oli minerali   | 0,05 mg/L<br>(all'uscita dell'impianto di recupero)  |
| Acque  | D.Lgs 152/06<br>Parte III<br>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<br>Parte III<br>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<br>n.260, All. 1, Tab.3<br>(Modifica Norme tecniche D.lgs 152/2006 Parte II) | Idrocarburi totali (espressi come n-esano)                                       | 1 mg/L (1°) A3**   |
|  |  |  | 350µg/L  |
| Suolo e sottosuolo   | D.Lgs 152/06<br>Parte IV<br>Titolo V<br>All. 5<br>Tab. 1   | Idrocarburi leggeri C?12   | 10 mg/kg ss<br>siti ad uso verde pubblico,<br>privato e residenziale<br>250 mg/kg ss<br>siti ad uso industriale e commerciale  |
|  |  | Idrocarburi pesanti C>12   | 50 mg/kg ss<br>siti ad uso verde pubblico,<br>privato e residenziale<br>750 mg/kg ss<br>siti ad uso industriale e commerciale  |
| Rifiuti inerti   | Dm Ambiente 27/09/2010   | Olio minerale (da C10 a C40)   | 500 mg/kg<br>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, CCl<sub>4</sub>)
- Prescrivere metodi che usano la stessa strumentazione in tutte le matrici

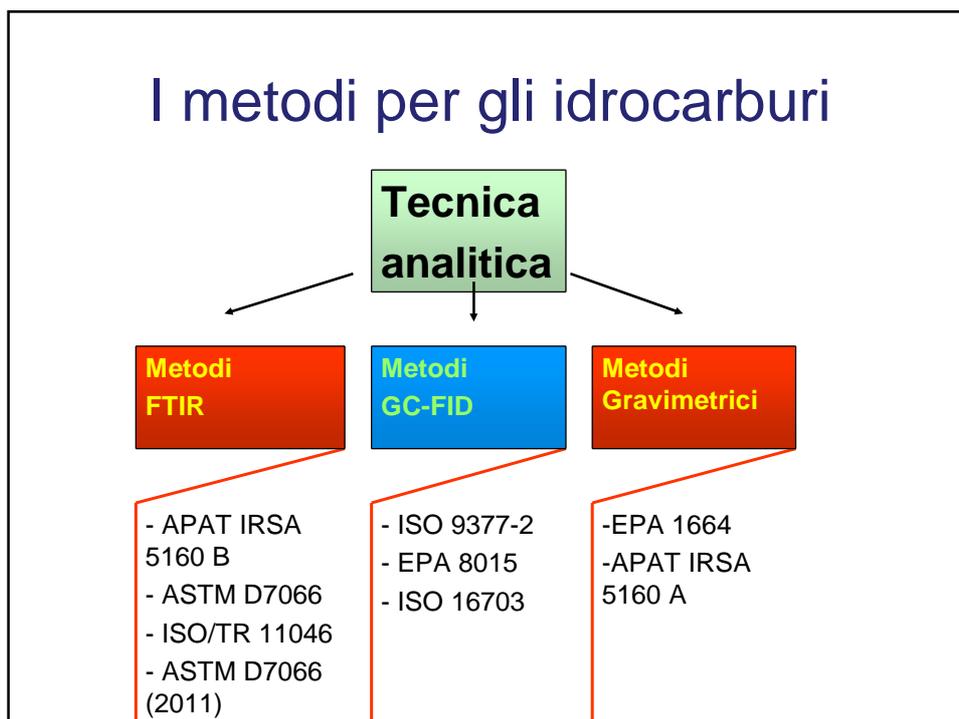
ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale

## Metodi di analisi degli idrocarburi

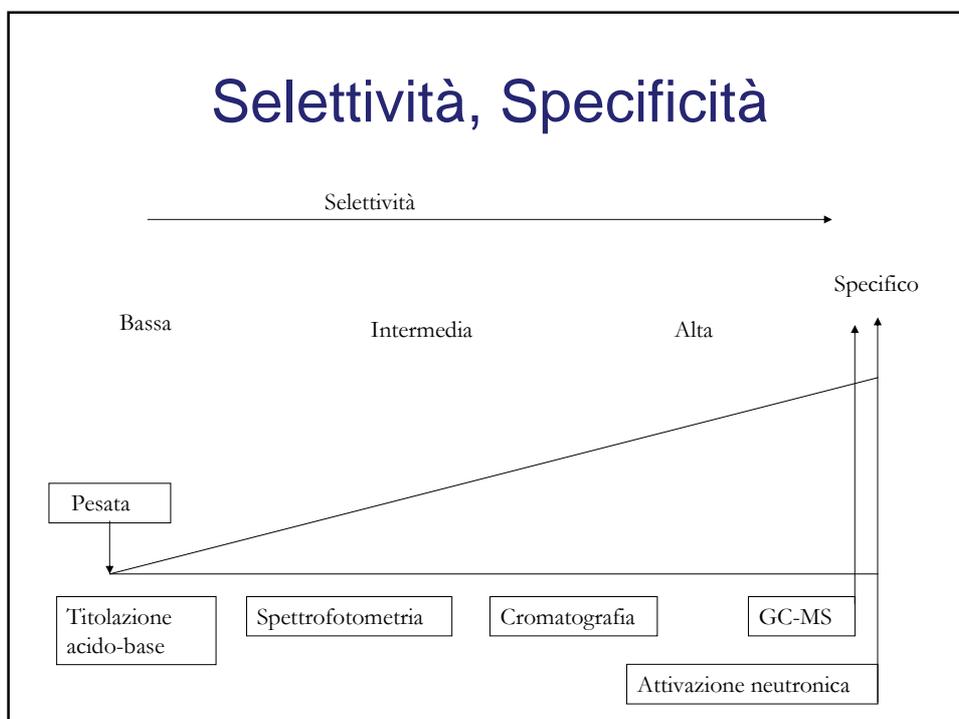
- **Rifiuti:**
  - UNI EN 14039: 2005
- **Suolo:**
  - ISO 16703: 2004
  - ISO TR 11046: 1994 (ritirato)
- **Acque superficiali e sotterranee:**
  - UNI EN ISO 9377-2:2002
  - Spazio di testa (EPA5021A)/Purge & Trap (EPA5030C)+ GC-MS
- **Acque reflue:**
  - APAT IRSA 5160 B
  - ASTM D7066 (2011)

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<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> 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 |          |
|---|-------------|----------|-------------|----------|
| <b>Valore medio<br/>mg kg<sup>-1</sup></b>                                    | 115,1       |          | 325,6       |          |
| <b>S<sub>r</sub> %<br/>Scarto tipo di<br/>ripetibilità percentuale</b>        | 10 %        | n=1<br>2 | 8 %         | n=1<br>2 |
| <b>S<sub>R</sub> %<br/>Scarto tipo di<br/>riproducibilità<br/>percentuale</b> | 23 %        |          | 18 %        |          |

