

ISTITUTO DI RICERCHE FARMACOLOGICHE «MARIO NEGRI»

FONDAZIONE PER RICERCHE ERETTA
IN ENTE MORALE CON D. P. R. 361 DEL
5 APRILE 1961 - REG. PERSONE GIUR.
PREFETTURA MILANO N. 227, VOL. 5
CONTO CORRENTE POST. N. 58337205
COD. FISC. E PARTITA IVA 03254210150
ANAGRAFE NAZIONALE
RICERCHE
COD. G1690099



RECOGNIZED AS A TAX EXEMPT
ORGANIZATION UNDER SECTION 501
(c) (3) OF THE UNITED STATES OF
AMERICA INTERNAL REVENUE CODE
TAX I.D. N°: 98-6000957

Secondo rapporto sul bianco ambientale



DEPARTMENT OF
ENVIRONMENTAL
HEALTH SCIENCES



Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" Dipartimento Ambiente e Salute
20157 Milano, Italy – via Eritrea 62 – tel. +390239014.1 – Fax +390239001916

Analisi qualitativa delle acque

CAMPIONAMENTO

In data 14/03/2006 sono stati prelevati campioni di acqua provenienti da un canale in cui avviene lo scarico delle acque di processo dell'azienda "RisoTicino S.c.a.r.l.", in località Lomello (PV). Il canale di scarico si innesta nella rete di irrigazione del comprensorio rurale.

Un campione è stato raccolto direttamente allo scarico mentre un secondo campionamento (medio) è stato effettuato come conferma del primo e ha interessato circa 15-20 metri del canale stesso dal suo punto di affioramento a valle del complesso industriale.



ESTRAZIONE DEL CAMPIONE

Le acque prelevate sono state preliminarmente filtrate mediante filtri Whatman GF/A in fibra di vetro per eliminare il sedimento sospeso e successivamente sottoposte ad estrazione solido-liquido dei composti organici presenti nella fase acquosa mediante l'utilizzo della fase estrattiva LiChrolut EN (200 mg 6cc) secondo la procedura di seguito riportata.

Procedura:

1. Aggiunta dello standard interno 2Cl-Benzotiazolo a 250 ml del campione
2. Lavaggio della fase con acetato d'etile – metanolo 1:1 (6 ml)
3. Passaggio del campione sulla fase solida sotto vuoto
4. Prosciugamento della stessa

5. Eluizione del campione con 6 ml di acetato d'etile-metanolo 1:1
6. Concentrazione dell'eluato sotto flusso d'aria fino al volume di 50 µl

Analogamente è stato preparato un bianco, utilizzando acqua minerale (S. Carlo Spinone).

ANALISI GC-MS

Per l'analisi si è utilizzata la spettrometria di massa accoppiata alla gas-cromatografia (GC-MS).

Il gas-cromatografo impiegato per l'analisi dei campioni è un modello Hewlett Packard 5890 serie II con una colonna capillare SGE BPX5 di lunghezza 30 metri, diametro interno 0.25 mm e spessore del film di 0.25 µm.

Il programma di temperatura è il seguente:

- 80°C per 1 minuto
- incremento di 8°C/minuto fino a 300°C
- stazionamento a 300°C per 10 minuti

Lo spettrometro di massa è uno strumento 5971 Mass Selective Detector, programmato per acquisire ioni di massa compresa tra 50 e 500.

Per il riconoscimento dei composti è stata utilizzata la libreria NIST98, che contiene circa 130000 spettri di massa. Le attribuzioni sono state eseguite con tale modalità, e sono da considerarsi non finali.

RISULTATI

Composto	T. Rit (min)	scarico	fosso
Phenol	4,62		X
Benzonitrile	4,90	X	X
Incognito 59	5,05	X	X
Incognito 69-91-98	5,84	X	
Phenol, 4-methyl	6,20		X
Incognito 56-57-70	6,63		X
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione	7,56	X	X
3-Heptanone, 2,6-dimethyl	7,89	X	X
Incognito 57-139-154	8,06	X	X
Incognito 71-84-101	8,24	X	X
Benzo(b)thiophene	8,60	X	X
Incognito 84-101	8,85	X	X
Incognito 53-67-139	9,03	X	X
Incognito 55-71-84	9,10	X	
Incognito 129-341-429	9,39		X

1H-Pyrrole-2,5-dione,3-ethenyl,4-methyl	9,56		X
Incognito 71-141-166	9,71	X	X
4-Hydroxy-2-methylacetophenone	9,98		X
1H-Inden-1-one,2,3-dihydro-	10,09		X
Incognito 69-84-87	10,39	X	X
Naphthalene, 1-methyl-	10,62	X	X
Propanoic acid, 2-methyl-,2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	10,93	X	
Pyridyne,3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-	11,07		X
Biphenyl	11,71	X	X
Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	11,98	X	X
6-methyl-6-(5-methylfuran-2-yl)heotan-2-one	12,01	X	
Incognito 111-134-165-180	12,60	X	X
Incognito 77-104-118	12,72	X	X
Incognito 55-118-166	12,84	X	X
Biphenylene	13,02	X	X
2H-Indol-2-one, 1,3-dihydro-	13,40	X	
Acenaphthene	13,49	X	X
2-Naphthalenecarbonitrile	13,69	X	X
Incognito 115-116-162	13,84		X
Analogo 2H-Indol-2-one, 1,3-dihydro-	14,20	X	
Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	14,54	X	
Diethyl phthalate	14,77	X	X
Fluorene	15,06	X	X
Incognito 59	15,37		X
Acenaphthenone	16,25	X	X
Incognito 95-127-161	16,36		X
2-Benzothiazolamine, 4-methyl-	16,46	X	X
Incognito 55-84-69-127	16,58	X	X
Incognito 170-181-183	16,71	X	X
Incognito 89-118-137-145	16,89		X
9H-Fluorene-9-ol	17,34	X	X
Phenanthrene	17,97	X	X
Incognito 150-177-178	18,20	X	X
3,4,5-Trihydroxyphthalaldehyde	18,31	X	X
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	18,45	X	X
Phenol, 2,5-bis(1-methylpropyl)-	18,59	X	X
Incognito 140-168-186	18,71	X	X
Analogo Incognito 140-168-186	19,10	X	X
Incognito 79-133-148	19,34	X	X
Incognito 59-124-127-165	19,50	X	X
4H-Pyrido(1,2-a)pyrimidine-3-carboxylic acid, 1,6,7,8-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-oxo-, ethyl ester	19,53	X	X
Incognito 79-160-216	19,64	X	
Dibutyl phthalate	19,69	X	X
4H-Cyclopenta(def)phenanthrene	19,76	X	X
1H,3H-Naphtho(1,8-cd)pyran-1-one	19,88	X	X
Incognito 179-221-236	20,61	X	X
Methane, diethoxy-	20,65		X
Pyrene	21,57	X	X
1H-Benz(de)isoquinoline-1,3-(2H)-dione	21,94	X	X
Fluoranthene	22,26	X	X
Incognito 77-105-237	22,49	X	X
Tricyclazole	22,85	X	X
Incognito 154-274	22,92	X	X
Incognito 179-235-250	23,51	X	X
Analogo Incognito 179-235-250	23,70	X	X

2-Cyclopenten-1-one,3,4,5-trimethyl-	23,97		X
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	25,87	X	X
Incognito 57-83-91	26,32		X
Incognito 79-135-148	26,69	X	X
2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene-2,6,10,15,19,23-hexamethyl-	28,34	X	

Tutti gli spettri relativi alle analisi effettuate sono conservati presso l'Istituto Mario Negri di Milano nel laboratorio di Chimica e Tossicologia Ambientale e sono a disposizione.

COMMENTI

I campioni di acqua prelevati direttamente allo scarico del complesso industriale e a valle del medesimo, presentano un profilo analitico molto simile.

Analisi quantitativa del suolo

CAMPIONAMENTO

Sono stati prelevati dei campioni di suolo in diversi punti all'interno di un'area circolare, avente diametro pari a 1 km, centrata sull'impianto di gassificazione. Il campionamento dei suoli ha seguito la metodica prevista dal Decreto Ministeriale 13/09/1999 – “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”. L'area è stata suddivisa in settori di circa 1 ha di superficie all'interno dei quali sono stati prelevati 8-10 campioni di suolo da cui si è ricavato un campione medio rappresentativo di ogni settore.

ESTRAZIONE DEL CAMPIONE

Circa 50 g del mix di terreno ottenuto sono stati estratti mediante soxhlet con Toluene. L'estratto è stato poi concentrato e purificato tramite colonna di gel di silice.

Procedura:

7. Pesata di circa 50g di campione medio per terreno all'interno di un ditale in fibra di vetro per soxhlet da 500ml
8. Aggiunta dello standard di estrazione (MIX-9 deuterati)
9. Estrazione del campione mediante soxhlet con Toluene per circa 24h lavorative
10. Concentrazione dell'estratto a piccolo volume (1-2 ml) con evaporatore rotante
11. Semina dell'estratto concentrato in testa ad una colonna di gel di silice
12. Eluizione con 30 ml di n-Esano e raccolta della frazione eluita nel pallone-A

13. Eluizione con 40 ml di n-Esano-Diclorometano 3:1 e raccolta della frazione eluita nel pallone-B
14. Concentrazione della frazione eluita nel pallone-B a piccolo volume (50-100 ul)
15. Raccolta dell'estratto purificato in un vial per GC
16. Aggiunta dello standard di siringa (Crisene $^{13}\text{C}_6$)
17. Iniezione in GC-MS.

Il bianco è stato preparato allo stesso modo, estraendo mediante soxhlet un ditale in fibra di vetro vuoto.

ANALISI GC-MS

Per l'analisi si è utilizzata la spettrometria di massa accoppiata alla gas-cromatografia (GC-MS).

Il gas-cromatografo impiegato per l'analisi dei campioni è un modello Hewlett Packard 5890 serie II con una colonna capillare SGE BPX50 di lunghezza 60 metri, diametro interno 0.25 mm e spessore del film di 0.25 μm .

Il programma di temperatura è il seguente:

- 130°C per 1 minuto
- incremento di 10°C/minuto fino a 330°C
- stazionamento a 330°C per 39 minuti

Lo spettrometro di massa (5971 Mass Selective Detector) è stato utilizzato effettuando la scansione del campione in SIM (Single Ion Monitoring). L'analisi quantitativa è stata effettuata tramite il metodo della diluizione isotopica.

RISULTATI

In tabella sono riportate le concentrazioni di alcuni fra i microinquinanti per ora analizzati

I d r o c a r b u r i P o l i c i c l i c i A r o m a t i c i

Confronto concentrazione nel suolo - limiti di concentrazione						
Inquinanti	D.M.471/1999 (*)	SUOLO A	SUOLO B	SUOLO C	SUOLO D	SUOLO E
	Allegato 1 - Tabella 1 (**)	Concentrazione rilevata [mg/kg s.s.]	Concentrazione rilevata [mg/kg s.s.]	Concentrazione rilevata [mg/kg s.s.]	Concentrazione rilevata [mg/kg s.s.]	Concentrazione rilevata [mg/kg s.s.]
	Valori di concentrazione limite [mg/kg s.s.]					
Fluorene		0,00002	0,00009	0,00010	0,00003	0,00004
Fenantrene		0,00012	0,00093	0,00084	0,00023	0,00062
Antracene		0,00001	0,00011	0,00004	0,00001	0,00008
Fluorantene		0,00010	0,00106	0,00037	0,00025	0,00166
Pirene	5	0,00008	0,00079	0,00020	0,00020	0,00166
Benzo(a)antracene	0,5	0,00004	0,00052	0,00006	0,00009	0,00084
Crisene	5	0,00008	0,00061	0,00018	0,00016	0,00091
Benzo(b)fluorantene	0,5	0,00009	0,00080	0,00018	0,00023	0,00128
Benzo(k)fluorantene	0,5	0,00003	0,00033	0,00005	0,00008	0,00057
Benzo(j)fluorantene***	0,5	0,00010	0,00037	0,00016	0,00011	0,00064
Benzo(e)pirene****	0,1	0,00008	0,00077	0,00014	0,00016	0,00110
Benzo(a)pirene	0,1	0,00008	0,00076	0,00007	0,00014	0,00139
Indeno(1,2,3cd)pirene*	0,1*	0,00005	0,00038	0,00006	0,00011	0,00098
Benzo(ghi)perilene	0,1	0,00004	0,00029	0,00005	0,00011	0,00061
Dibenzo(a,h)antracene	0,1	0,00001	0,00007	0,00001	0,00002	0,00012
Dibenzo(a,e)pirene**	0,1**	<0,000002	<0,000001	<0,000002	<0,000001	<0,000001
Dibenzo(a,h)pirene**	0,1**	<0,000003	<0,000002	<0,000003	<0,000002	<0,000002
Dibenzo(a,i)pirene**	0,1**	<0,000007	<0,000004	<0,000006	<0,000005	<0,000005
Dibenzo(a,l)pirene**	0,1**	<0,000008	<0,000004	<0,000007	<0,000005	<0,000005
Σ IPA (D.M. 471/1999) (****)	10	0,001	0,005	0,001	0,001	0,008

NOTE:	(*) : D.M. 471/1999 (del 25 ottobre 1999): "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22, e successive modificazioni e integrazioni".
	(**) : In Tabella 1 sono selezionate, per ogni categoria chimica, alcune sostanze frequentemente rilevate nei siti contaminati. Per le sostanze non esplicitamente elencate in Tabella i valori di concentrazione limite accettabili sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine.
	(***) : Si è considerata la somma di Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(ghi)perilene, Crisene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,h)pirene, Dibenzo(a,i)pirene, Dibenzo(a,l)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3cd)pirene, Pirene
	(*) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi l'Indenopirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.
	(**) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Dibenzo(a)pirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.

(***): Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Benzo(b)fluorantene e il Benzo(k)fluorantene per i quali il valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,5 mg/kg s.s.
(****): Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Benzo(a)pirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.

Per una più agevole lettura si riporta la tabella precedente con i risultati espressi in ng/g s.s. anziché in mg/kg s.s., unità di misura utilizzata dal D.M. 471/99.

Confronto concentrazione nel suolo - limiti di concentrazione

Inquinanti	D.M.471/1999 (*)	SUOLO A	SUOLO B	SUOLO C	SUOLO D	SUOLO E
	Allegato 1 - Tabella 1 (**)	Concentrazione rilevata [ng/g s.s.]	Concentrazione rilevata [ng/g s.s.]	Concentrazione rilevata [ng/g s.s.]	Concentrazione rilevata [ng/g s.s.]	Concentrazione rilevata [ng/g s.s.]
	Valori di concentrazione limite [ng/g s.s.]					
Fluorene		0,02	0,09	0,10	0,03	0,04
Fenantrene		0,12	0,93	0,84	0,23	0,62
Antracene		0,01	0,11	0,04	0,01	0,08
Fluorantene		0,10	1,06	0,37	0,25	1,66
Pirene	5.000	0,08	0,79	0,20	0,20	1,66
Benzo(a)antracene	500	0,04	0,52	0,06	0,09	0,84
Crisene	5.000	0,08	0,61	0,18	0,16	0,91
Benzo(b)fluorantene	500	0,09	0,80	0,18	0,23	1,28
Benzo(k)fluorantene	500	0,03	0,33	0,05	0,08	0,57
Benzo(j)fluorantene***	500	0,10	0,37	0,16	0,11	0,64
Benzo(e)pirene****	100	0,08	0,77	0,14	0,16	1,10
Benzo(a)pirene	100	0,08	0,76	0,07	0,14	1,39
Indeno(1,2,3cd)pirene [†]	100 [†]	0,05	0,38	0,06	0,11	0,98
Benzo(ghi)perilene	100	0,04	0,29	0,05	0,11	0,61
Dibenzo(a,h)antracene	100	0,01	0,07	0,01	0,02	0,12
Dibenzo(a,e)pirene**	100**	<0,002	<0,001	<0,002	<0,001	<0,001
Dibenzo(a,h)pirene**	100**	<0,003	<0,002	<0,003	<0,002	<0,002
Dibenzo(a,i)pirene**	100**	<0,007	<0,004	<0,006	<0,005	<0,005
Dibenzo(a,l)pirene**	100**	<0,008	<0,004	<0,007	<0,005	<0,005
Σ IPA (D.M. 471/1999) (****)	10.000	0,500	4,550	0,860	1,140	8,360

NOTE:

(*) : D.M. 471/1999 (del 25 ottobre 1999): "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22, e successive modificazioni e integrazioni".

(**) : In Tabella 1 sono selezionate, per ogni categoria chimica, alcune sostanze frequentemente rilevate nei siti contaminati. Per le sostanze non esplicitamente elencate in Tabella i valori di concentrazione limite accettabili sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine.

(***) : Si è considerata la somma di Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(ghi)perilene, Crisene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,h)pirene, Dibenzo(a,i)pirene, Dibenzo(a,l)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3cd)pirene, Pirene

(†) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi l'Indenopirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.

(**) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Dibenzo(a)pirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.

(***) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Benzo(b)fluorantene e il Benzo(k)fluorantene per i quali il valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,5 mg/kg s.s.

(****) : Si è considerato come riferimento per i limiti normativi il Benzo(a)pirene il cui valore di concentrazione limite accettabile per i suoli ad uso Verde Pubblico, privato e residenziale, è pari a 0,1 mg/kg s.s.


Conclusioni

Non è stata individuata una situazione di contaminazione ambientale importante.

Come atteso i livelli degli inquinanti sono relativamente bassi.

Per la scarsa contaminazione di alcuni inquinanti (diossine e PCB) si è deciso di sottoporre i campioni ad ulteriore analisi per misurare più precisamente le quantità presenti.

Marco Lodi



Milano 27/03/06