



APAT



Criteria per il rilevamento e la classificazione dello stato di qualità ecologico e chimico delle acque, con particolare riferimento all'applicazione del decreto legislativo 152/99

Sottoprogetto 10

Messa a punto e sperimentazione di nuovi sistemi di monitoraggio delle acque sotterranee rivolti all'implementazione applicativa del D. Lgs. 152/99

Determinazione del AOX (Adsorbable Organic Xalogen compounds) come metodo di screening per il controllo delle acque profonde

Rapporto Tecnico/4

Ottobre 2005



Pag / indice

01 / Introduzione
01 / Premessa
01 / Area di studio

02 / Materiali e metodo
02 / Procedimento

03 / Risultati e discussione

07 / Osservazioni metodologiche

08 / Bibliografia

Gruppo di Lavoro

Redazione

Dott.ssa Nicoletta Barbagianni
Tec. Lab. Alfio Burchia

Contributi

Tec. Lab. Claudio Spaccini

Versione

Rev. 0

Visto

Dott. Augusto Morosi

Introduzione

L'obiettivo di questa sperimentazione è l'individuazione di procedure e metodologie di screening di indicatori globali di inquinamento chimico riconducibili al DLgs 152/99.

Questi parametri globali aspecifici, si relazionano a situazioni di degrado qualitativo originate dalla presenza di contaminanti diversificati di rilevante importanza dal punto di vista ambientale, ma di complessa determinazione individuale. In particolare in questo caso abbiamo preso in considerazione i cloroderivati organici, sintetici.

Premessa

A seconda della procedura adottata per estrarre questi composti dalle acque, i TOX (Total Organic Xhalogen) sono considerati come somma di composti organici assorbibili (AOX), strippabili (POX), ed estraibili con solvente (EOX).

Agli AOX appartengono composti non particolarmente volatili come i PCBs gli insetticidi organoclorurati, gli idrocarburi clorurati pesanti, ecc. , mentre per i POX ricordiamo i trialometani ed i clorobenzeni.

Il parametro AOX è definito come la quantità di composti organici (O) alogenati (X = Cl, Br, I) adsorbibili (A) su carboni attivi. Tutti gli AOX misurati sono espressi come quantità di cloruri.

Questo è un parametro che è definito con il metodo in cui è stato determinato e perciò la sua espressione è una convenzione analitica.

Il metodo è stato sviluppato per il controllo della qualità delle acque, e usato come test sulle acque potabili. Esso rappresenta la quantità di sostanze organiche legate con cloro, bromo, e iodio (non il fluoro per motivi di maggiore polarità) che sono adsorbite su carbone attivo.

Questo metodo è utile come screening per l'evidenziazione di un eventuale inquinamento anche se non risulta utilizzabile per una eventuale classificazione della tipologia della molecola inquinante, infatti non discrimina tra le diverse molecole che possono dare un risultato positivo.

Le molecole che vengono meglio adsorbite sono quelle a bassa polarità come ad esempio: solventi organoclorurati, i policlorobifenili, gli insetticidi, ed i fungicidi organoclorurati (clorofenolo, acido benzoico, tricloroetilene, alaclor, 4- cloronitrobenzene, 1,2 dicloroetano, esaclorocicloesano, 4 bromofenolo, esaclorobenzene, pentaclorofenolo, 3-cloronitrobenzene, 1,2-dicloroetano, dicloroetene, tetraclorometano, tricloroetano, atrazina).

Le molecole polari avendo poca affinità con il carbone attivo non vengono dosate quantitativamente; tra queste ricordiamo l'acido clorosuccinico, il cloroetanolo ecc.

Area di studio

I criteri adottati per la scelta delle aree da considerare sono stati i seguenti: zone già note per casi pregressi di contaminazione, reperti analitici che comprovassero la tipologia e l'entità delle contaminazioni esistenti, possibilità di un adeguato supporto logistico per la fase relativa al campionamento. In base a questi presupposti sono stati individuati tre ambiti idrogeologici di pianura ove si hanno contaminazioni di tipo industriale su acquiferi ad uso potabile (Città di Castello, Perugia-S.Sisto-Balanzano e Marsciano), per un totale di 34 campioni. I prelievi hanno riguardato sia pozzi distribuiti nell'area di studio con prelievi effettuati con pompe, sia profili verticali di distribuzione degli inquinanti (campionamenti a diverse profondità).

Per evidenziare gli andamenti verticali degli inquinanti, il campionamento è stato condotto immergendo in falda un campionatore Bailer in polietilene da 90 cm x 38 mm D.I. e prelevando a diverse profondità in condizioni piezometriche statiche.

I campioni sono stati prelevati in bottiglie di vetro scuro con tappo smeriglio, refrigerati e immediatamente portati in laboratorio per l'esecuzione dell'analisi.

Materiali e metodo

E' stato testato il Kit Dr. Lange LCK 391

Il principio del metodo si basa sul fatto che i composti organici alogenati disciolti nelle acque sono adsorbiti dal carbonio attivo per le loro caratteristiche idrofobiche. Il carbone adsorbito viene poi incenerito in presenza di ossigeno. Gli alogeni derivanti dai legami con i composti organici sono letti come alogeni liberi. Gli alogeni liberi prodotti reagiscono in cuvetta sviluppando una colorazione che è letta fotometricamente a 468 nm.

La concentrazione di AOX è espressa in $\mu\text{g/l}$ di cloruri poiché la maggior parte di molecole organiche alogenate ha come legante il cloro.

Applicazione

Il metodo è applicabile ad acque reflue e di controllo di industrie galvaniche, acque potabili e acque superficiali.

Intervallo di misura (riportato dal metodo)

40 ml di campione : 50-500 $\mu\text{g/l}$ AOX (200-2000 $\mu\text{g/l}$ come 2-clorofenolo; 58-585 $\mu\text{g/l}$ come tetracloroetilene)

300 ml di campione : 5-70 $\mu\text{g/l}$ di AOX (20-280 $\mu\text{g/l}$ come 2-clorofenolo; 6-82 $\mu\text{g/l}$ come tetracloroetilene)

In laboratorio non siamo riusciti a scendere al di sotto di 15 $\mu\text{g/l}$ di cloruri per le letture del bianco.

Interferenze

La determinazione è influenzata da alti contenuti di COD e Cloruri del campione. Le concentrazioni seguenti sono interferenti sull'analisi degli AOX

Volume di campione	Cloruri	COD
40 ml	3000 mg/l	1000 mg/l
300 ml	1000 mg/l	100 mg/l

Se una alta concentrazione di COD provoca una sottostima dei risultati poiché si instaura una competizione tra tutte le molecole organiche adsorbibili, dall'altra parte una elevata concentrazione di cloruri può portare ad una sovrastima nella determinazione colorimetrica finale.

Quando il campione contiene concentrazioni superiori ai valori riportati in tabella è necessario procedere con diluizioni.

Altri tipi di problemi si hanno quando il contenuto di composti organici volatili clorurati è superiore al 25% in quanto si ha comunque una perdita; in effetti in questo caso i POX vanno determinati con il metodo dello spazio di testa.

Particolare attenzione va rivolta all'inquinamento ambientale e alla pulizia della vetreria.

Procedimento

Il procedimento può essere riassunto in 4 punti:

- 1- Arricchimento su carbone attivo;
- 2 -espulsione degli alogeni inorganici per mezzo del lavaggio della compressa adsorbente;
- 3- mineralizzazione per mezzo dell'incenerimento (o digestione chimica a secco)della compressa di carbone attivo;
- 4- misura colorimetrica dei cloruri prodotti dalla mineralizzazione.

1 Arricchimento della compressa di carbone attivo

si misura la quantità di acqua, per 300 ml si usa la beuta, per 40 ml si usa il provettone, si inserisce il magnete, la compressa di carbone attivo dopo aver regolato il pH tra 2 e 3 con la soluzione A contenuta nel Kit e si lascia arricchire sotto agitazione per 30 minuti.

2 Espulsione degli alogeni inorganici per mezzo del lavaggio della compressa adsorbente:

si lava accuratamente il filtro di carbone attivo per eliminare i cloruri inorganici presenti. Questo passaggio risulta piuttosto critico, in effetti un campione che contiene una elevata concentrazione di cloruri può dare dei risultati sovrastimati.

3 Mineralizzazione per mezzo dell'incenerimento:

si tratta della digestione del disco di carbone attivo per combustione in presenza di ossigeno. Prima di posizionare il carbodisk, si aggiungono nel camino 2 ml della soluzione B, si chiude il sistema (Powerlyser) e si porta al microonde 1 minuto a 900W.

Una buona riuscita dell'incenerimento del Carbodisk si ha quando è totalmente asciutto, pertanto è necessario lasciarlo asciugare per non meno di 2 minuti.

4 Misura colorimetrica dei cloruri prodotti dalla mineralizzazione:

Si utilizza il test in cuvetta, si legge l'assorbanza e si calcola la concentrazione di cloruri prodotta; una aliquota dello stesso campione analoga alla prima viene trattata ripartendo dal punto 1.

Il risultato finale è la somma dei due risultati parziali.

Risultati e discussioni

Le aree selezionate per il campionamento erano state precedentemente caratterizzate analiticamente come contaminate prevalentemente da solventi volatili clorurati, in questa fase abbiamo ritenuto opportuno ricontrollare anche il valore di tali analiti.

La tabella 1 riporta i valori ottenuti per la determinazione degli AOX insieme al valore dei VOC (composti organoalogenati volatili ed in particolare tri e tetracloro etilene)

I VOC sono stati determinati in una aliquota dello stesso campione prelevato per la determinazione degli AOX ed analizzati con la tecnica dello spazio di testa statico e determinazione gascromatografica (Metodo 5150 APAT IRSA-CNR Man 29/02 2003).

CAMPIONI	AOX $\mu\text{g/l}$ (Cl)		VOC $\mu\text{g/l}$	Tipo di prelievo	
	ml di campione usato				
	40	300			
Pozzo 3bis		91	<1,0	P	
Pozzo 5		22	<1,0	P	
Pozzo 7	426		0,71	P	
Pozzo 10		18	<1,0	P	
Pozzo 11	204		<1,0	P	
Pozzo 3	1 m	20	16	<1,0	B
	7 m	159		<1,0	B
	13 m	171		<1,0	B
Pozzo 3	20 m	338		<1,0	B
Pozzo 4	22 m	72	30	<1,0	B
Pozzo 6	29 m	150		<1,0	B
Pozzo tirasegno	1 m	92	87	1,2	B
	10 m		62	1,2	B
	16 m	213		1,9	B
Pozzo cantina sociale	1 m	156		37	B
	5 m	472	396	63	B
	7 m	158		31	B
Pozzo D	1 m		47		B
	15 m		79		B
	30 m		340		B
	45 m		175		B
	60 m		200		B
	75 m		105		B
	90 m		350		B
	105 m		129		B
	120 m		118		B
133 m		45		B	
Pozzo P71	285		53,6	P	
Pozzo P73	105		<1,0	P	
Pozzo P69	2686		3478	P	
Pozzo P70	5342		2005	P	
Pozzo P77	202		<1,0	P	
Pozzo P78	346		<1,0	P	
Pozzo P74	634		19,7	P	

Tab. 1 – Analisi di AOX, VOC e tipo di campionamento eseguito (B: campionamento eseguito con campionatore Bailer; P: campionamento eseguito con pompa peristaltica)

Da un'analisi dei dati possiamo fare le seguenti considerazioni:

- Gli andamenti ottenuti in alcuni casi (FIG.1 e Fig.2) sono caratteristici del tipo di inquinante monitorato.

In effetti alcuni idrocarburi alogenati (metano alogenato, cloroformio, tetracloruro di carbonio, tri e tetracloroetilene, 1,1,1-tricloroetano) essendo più pesanti dell'acqua tendono a depositarsi al fondo della falda.

Questi composti possono essere individuati facilmente anche se si trovano a grande profondità e ciò perché essi sono poco solubili nell'acqua, hanno un elevato coefficiente di diffusione, un'elevata tensione di vapore ed inoltre non vengono biodegradati facilmente.

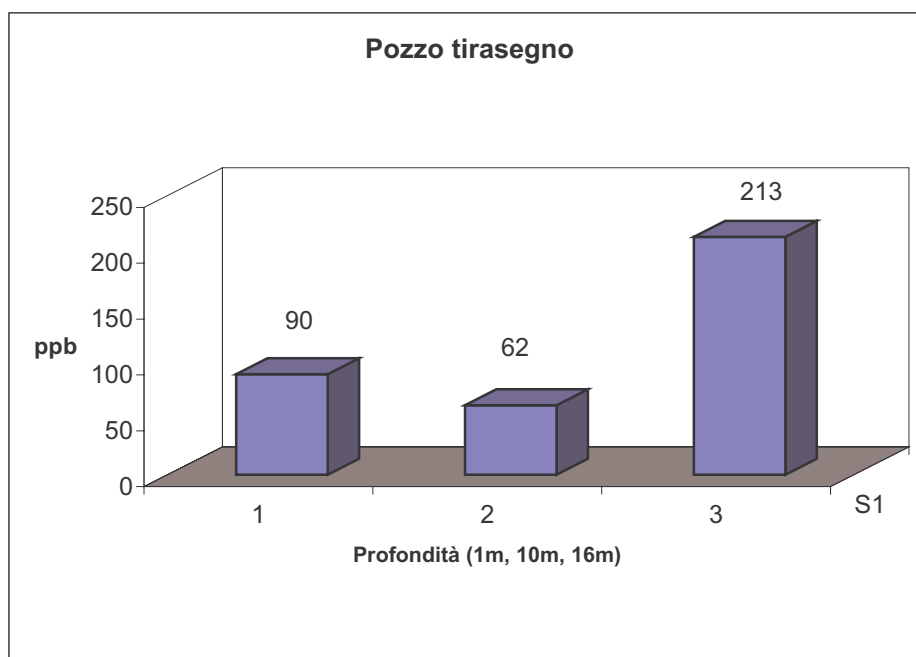


Fig. 1 – Andamento della concentrazione di AOX ($\mu\text{g/l}$ di Cl) in funzione della profondità.

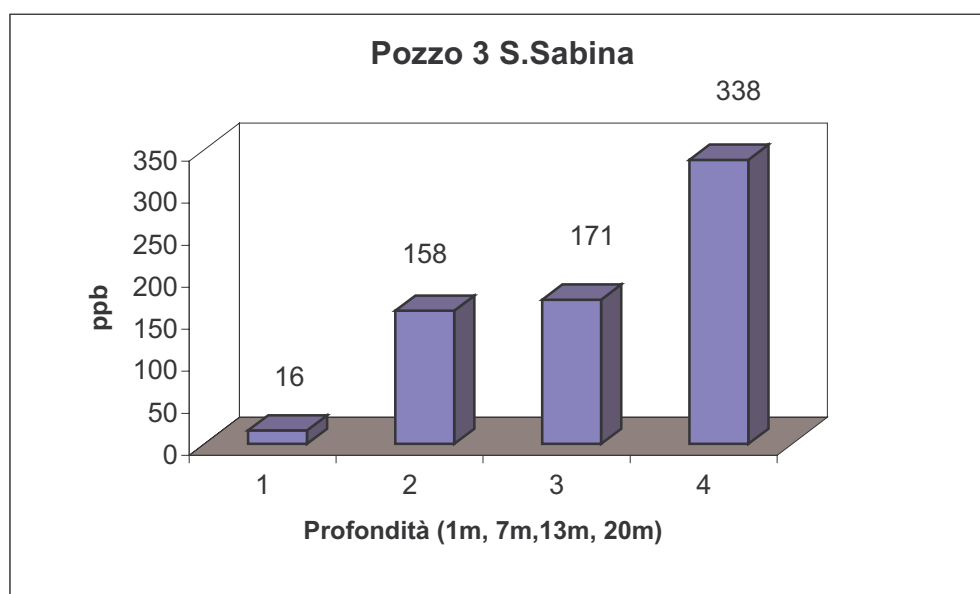


Fig. 2 – Andamento della concentrazione di AOX ($\mu\text{g/l}$ di Cl) in funzione della profondità

- Una situazione diversa è stata evidenziata in un pozzo nuovo (Fig.3) molto profondo localizzato comunque in un'area in cui è stato recentemente individuato un massiccio inquinamento dello stesso tipo del precedente che ha dato un andamento molto particolare.

Questo pozzo necessita probabilmente di ulteriori indagini.

I campionamenti sono stati eseguiti a 1m,15m, 30m, 45m, 60m, 75m, 90m, 105m, 120m,133m.



Fig. 4 - Andamento della concentrazione di AOX ($\mu\text{g/l}$ di Cl) in funzione della profondità

- I prelievi ai pozzi individuabili dai codici che vanno da P69 a P78 (Tab.1) sono stati eseguiti con pompe peristaltiche, tali pozzi sono attualmente sotto monitoraggio per l'individuazione recente di un inquinamento da tri e tetracloroetilene. In corrispondenza del prelievo per la determinazione degli AOX è stato eseguito il campionamento anche per i VOC; i risultati ottenuti sono riportati nel grafico che segue (Fig. 5).

Come si può vedere c'è una certa correlazione tra il contenuto di AOX ed il contenuto di VOC, anche se per alte concentrazioni di volatili c'è il rischio di avere una sottostima nel risultato finale.

Naturalmente per valori positivi di sostanze organoalogenati volatili ci si aspetta valori positivi di AOX, non è vero il contrario; infatti per valori positivi di AOX si possono avere valori non rilevabili di VOC (al di sotto del limite di rilevabilità del metodo che è di 1,0 ppb, che noi abbiamo contraddistinto con 0,05).

In effetti si evidenziano dei pozzi in cui anche per concentrazioni di AOX significative il valore dei VOC è al di sotto del limite di rilevabilità; in questo caso si dovrebbe ricontrollare il dato e se necessario approfondire l'indagine per individuare quali altri composti organici clorurati, possano essere presenti.

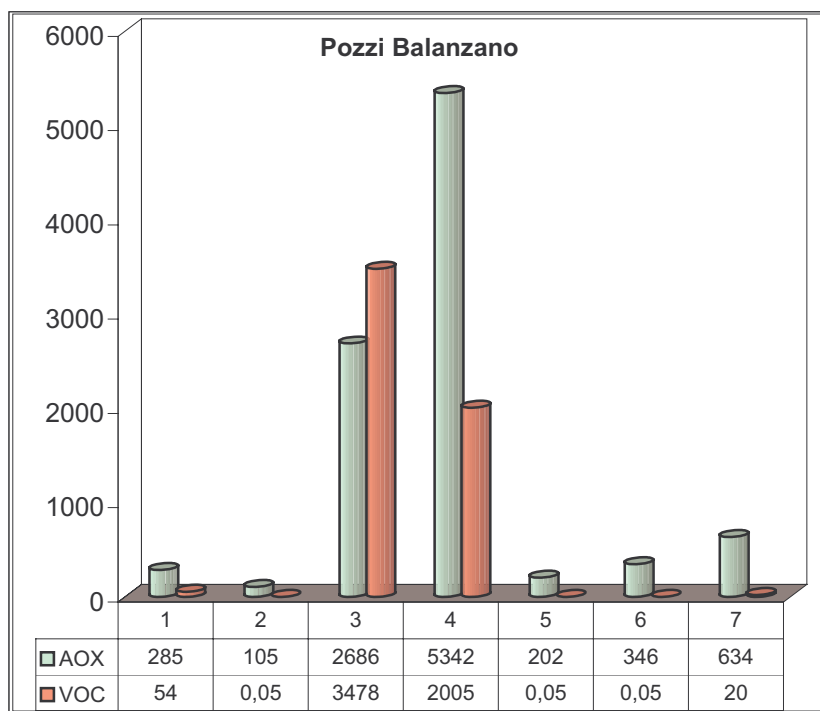


Fig. 5 – Andamento delle concentrazioni di AOX confrontate con la presenza di VOC in diversi pozzi di una zona inquinata

Osservazioni metodologiche

In relazione all'utilizzo del kit per la determinazione degli AOX si possono fare le seguenti considerazioni:

- Questo sistema risulta essere abbastanza semplice da usare in laboratorio, anche se abbiamo individuato delle criticità piuttosto marcate che risultano :
 - 1) pulizia della vetreria, che deve essere molto accurata;
 - 2) inquinamento ambientale e cioè massima attenzione nell'uso di solventi clorurati negli spazi in cui si sta eseguendo l'analisi.

Per l'applicazione nel laboratorio mobile, il problema di avere un quantitativo di vetreria pulita e che si mantenga tale crea problemi notevoli per lo spazio e per il trasporto; l'uso inoltre di solventi all'interno del laboratorio mobile per altri tipi di analisi o di trattamento del campione potrebbe dare forti interferenze positive.

- La combustione del Carbodisk avviene nel Powerlyser posizionato all'interno del forno a microonde, quindi va individuato, nel laboratorio mobile uno spazio dedicato, e procurarsi un'alimentazione (costituita da un generatore) sufficiente a far funzionare il forno.
- I tempi di analisi sono di circa 2 ore quando si analizzano 300 ml di campione e circa 50 minuti per l'analisi di 40 ml di campione. I tempi di risposta sono perciò buoni rispetto al ventaglio di classi di sostanze indagate, che se analizzate separatamente in laboratorio avrebbero tempi molto più lunghi e costi non confrontabili.
- I reattivi, in particolare le cuvette per la determinazione colorimetrica dei cloruri vanno conservati ed usati ad una temperatura compresa tra +2 e +8°C.
- I limiti di rilevabilità individuati sono più alti di quelli dichiarati dal Kit; a fronte di 5 µg/l di cloruri dichiarati, noi non abbiamo avuto risposte per i bianchi (replicati in condizioni

ottimali) più basse di 15 µg/l . Nell'ottica di una misura globale di contaminazione questo limite risulta alto poiché ad esempio *il DLgs. 152/99 nella Tabella 21 – Parametri addizionali – fissa un valore limite per i Composti alifatici alogenati di 10 µg/l*. A nostro avviso il metodo può essere utilizzato per la definizione di aree con contaminazioni piuttosto marcate e dare quindi indicazioni della portata dell'inquinamento, risulta però poco riproducibile per l'individuazioni di concentrazioni basse di analiti.

- Il costo dello Start Set (contenente anche i Powerlyser i carbodisk) più la bombola di ossigeno è di 1500 €, il Kit LCK 391 (consumabile) per l'analisi di 12 campioni è di 200 €, a questi va aggiunta la spesa per l'acquisto di un forno a microonde.

Bibliografia

- Guido Chiesa. *Inquinamento delle acque sotterranee*. Seconda edizione. Hoepli, Milano, Italia, 1998.
- Guzzella L., De Paolis G. Giuliano. *Indici globali di contaminazione per il monitoraggio degli acquiferi*. *Acqua&Aria* n. 9 novembre/ dicembre 2003.
- APAT IRSA-CNR . *Metodi analitici per le acque*. Man.29/2003
- Silvana Galassi. *Microinquinanti organici. Distribuzione, trasporto, effetti dell'inquinamento previsioni del rischio*. U. Hoepli 1991.