ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

Procedimenti analitici adottati per il rilevamento di microcontaminanti in sedimenti lagunari

A cura di
E. De Felip e R. Miniero

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

99/28

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

Procedimenti analitici adottati per il rilevamento di microcontaminanti in sedimenti lagunari

A cura di
Elena De Felip e Roberto Miniero
Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia

ISSN 1123-3117
Rapporti ISTISAN
99/28

Istituto Superiore di Sanità
Procedimenti analitici adottati per il rilevamento di microcontaminanti in sedimenti lagunari.
A cura di Elena De Felip e Roberto Miniero
1999, ii, 39 p. Rapporti ISTISAN 99/28

Vengono riportate le procedure analitiche per l'analisi di numerosi microcontaminanti in campioni di sedimento e suolo. Questi microcontaminanti sono stati selezionati dalle famiglie di IPA, PCB, PCDD, PCDF, pesticidi clorurati, e metalli pesanti per la loro tossicità e persistenza. Sono descritte in maniera dettagliata le procedure di purificazione (*cleanup*), le tecniche analitiche utilizzate, e alcuni aspetti delle tecniche di campionamento. Inoltre, una sezione è interamente dedicata alla valutazione dell'affidabilità dei dati prodotti. Le procedure indicate sono in accordo con la determinazione degli analiti di interesse nell'ambito delle normative vigenti in Italia.
Parole chiave: Procedure analitiche, Sedimenti lagunari, Suolo

Istituto Superiore di Sanità
Analytical procedures adopted to determine microcontaminants in lagoon sediments.
Edited by Elena De Felip and Roberto Miniero
1999, ii, 39 p. Rapporti ISTISAN 99/28 (in Italian)

The analytical procedures to determine several microcontaminants in sediment and soil samples are reported. Microcontaminants were selected from the families of PAHs, PCBs, PCDDs, PCDFs, chlorinated pesticides, and heavy metals, on the basis of their toxicity and persistence. A detailed description of the analytical procedural steps and of some aspects of sampling is provided. A section is entirely dedicated to evaluate the reliability of analytical data. The procedures described are in agreement with the determination of the analytes of interest according to the relevant regulations in Italy.
Key words: Analytical procedures, Lagoon sediments, Soil

Unità operativa:
Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia
Elena De felip
Alessandro di Domenico
Fabiola Ferri
Nicola Iacovella
Fabrizio Rodriguez
Luigi Turrio Baldassarri
Fabrizio Volpi
Laboratorio di Igiene Ambientale
Gianni Ziemacki

Le linee guida per il rilevamento di microcontaminanti organici e inorganici nei sedimenti lagunari descritte nel presente rapporto sono state sviluppate nel corso di indagini peritali eseguite nel 1995–1996 sotto la responsabilità dei consulenti tecnici per la Procura della Repubblica (Venezia) Dr. A. di Domenico, L. Turrio Baldassarri e G. Ziemacki.

© *Istituto Superiore di Sanità 1999*

INDICE

INTRODUZIONE 1

1. CAMPIONAMENTO 2

1.1. Campionamento con carotatore 2
1.2. Campionamento con benna 3

2. MATERIALI E STRUMENTAZIONE PER L'ANALISI 3

2.1. Prodotti chimici 3
2.2. *Standard* esterni ed interni (traccianti) 4
2.3. Vetreria 5
2.4. Strumentazione 6

3. ANALISI 6

3.1. Pretrattamento 6
3.2. Estrazione 7
3.3. Purificazione 8
3.3.1. Idrocarburi policiclici aromatici 8
3.3.1.1. Estrazione liquido/liquido 8
3.3.1.2. Disidratazione 8
3.3.1.3. Eliminazione dello zolfo 8
3.3.1.4. Purificazione su colonna di gel di silice 9
3.3.2. Microcontaminanti clorurati 9
3.3.2.1. Estrazione liquido/liquido 9
3.3.2.2. Disidratazione 9
3.3.2.3. Colonna di Extrelut 10
3.3.2.4. Eliminazione dello zolfo 10
3.3.2.5. Colonna multistrato 10
3.3.2.6. Colonna di allumina 10
3.3.3. Elementi metallici 11
3.4. Quantificazione 11
3.4.1. Materia organica estratta 11
3.4.2. Microcontaminanti organici 12
3.4.3. Elementi metallici 13

4. QUANTIFICAZIONE IN PRESENZA D'INTERFERENZE 14

5. ESPRESSIONE DEI DATI CUMULATIVI 15

5.1. Idrocarburi policiclici aromatici 15
5.2. Policlorobifenili 16
5.3. Policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani 17

6. AFFIDABILITÀ DEI PROCEDIMENTI ANALITICI 18

6.1. Efficienza di recupero 18
6.2. Incertezza analitica dei risultati 18
6.3. Rappresentatività dei dati cumulativi 20
6.4. Controllo interlaboratorio 20

TABELLA 1 23

TABELLA 2 24

TABELLA 3 25

TABELLA 4 27

TABELLA 5 28

TABELLA 6 29

TABELLA 7 31

BIBLIOGRAFIA 33

APPENDICE 1 — *Acronimi e abbreviazioni* 37

APPENDICE 2— *Tecniche di campionamento per suolo e sedimenti fluviali e piezometrici* 39

INTRODUZIONE

Nelle seguenti linee-guida vengono descritti i procedimenti analitici utilizzati per il rilevamento di numerosi microcontaminanti ambientali in reperti di sedimento. Questi procedimenti sono stati messi a punto e applicati per l'analisi di campioni prelevati dai fondali della laguna di Venezia e del mare aperto circostante, nell'ambito degli studi di cui viene fatta menzione nella pertinente Relazione Peritale (RP) [di Domenico A. *et al.*, 1996].

Considerate in genere pericolose per l'uomo e l'ambiente a causa della loro tossicità e persistenza, le sostanze chimiche di cui trattasi sono state selezionate dalle seguenti famiglie (dettagli nel testo): idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF), pesticidi clorurati, e metalli pesanti. I procedimenti stessi sono stati adattati da esperienze scientifiche maturate nell'ambito di lavori eseguiti sistematicamente dallo stesso gruppo di esperti [Turrio Baldassarri *et al.*, 1994a; di Domenico *et al.*, 1995a; La Rocca *et al.*, 1996], lavori caratterizzati da forte affinità con gli studi peritali di cui alla menzionata RP. Al fine di costituire una base di riferimento affidabile, i vari passi procedurali sono stati descritti con un adeguato livello di dettaglio, tenendo conto tuttavia della destinazione finale — il microanalista esperto — delle presenti linee-guida. Laddove, e sono i casi più numerosi, un passo sia parte di una "tradizione" analitica consolidata, si sono citati i riferimenti bibliografici appropriati per convenienza d'informazione.

Vale infine osservare come i risultati degli studi peritali rappresentati nella RP siano stati integrati, dopo adeguata armonizzazione, con quelli ottenuti dai lavori summenzionati, basati su una campagna di campionamento del 1992: laddove il passo procedurale utilizzato in precedenza si scostava nettamente da quello adottato per gli studi in corso, nel presente testo tale passo è stato riportato integralmente per completezza di lettura.

Nel testo seguente vengono utilizzati alcuni acronimi e abbreviazioni il cui significato è riportato in Appendice 1.

1. CAMPIONAMENTO

Come osservato in precedenza, nella RP vengono presentati congiuntamente i risultati propriamente ottenuti nell'ambito dei pertinenti studi peritali e quelli di un'indagine scientifica di poco antecedente — i prelievi dei reperti di sedimento erano stati eseguiti circa tre anni prima — tecnicamente omogenea con le attività in corso. Sono di seguito riportate a titolo esemplificativo le tecniche di campionamento adottate per il rilievo dei sedimenti marini. In Appendice 2, inoltre, sono stati riportati altri esempi di campionamento di terreno industriale e di sedimento da pozzetti piezometrici.

1.1. Campionamento con carotatore

I reperti di sedimento sono stati raccolti mediante una sonda cilindrica costituita da un robusto involucro in acciaio, appesantito da una struttura passiva in bronzo, e da un'incamiciatura interna asportabile in Perspex (in questo caso le dimensioni erano: lunghezza, 1 m; $\varnothing_i \approx 2$ cm; $\varnothing_e \approx 2.4$ cm). Al momento del prelievo, un'incamiciatura nuova e preservata a riparo da possibili fonti di contaminazione veniva introdotta nell'involucro metallico; questo era stato preventivamente pulito mediante un lavaggio preliminare con acqua di mare — aiutato dall'uso di stracci puliti, spazzole, e scovolini — seguito da risciacquo prolungato ancora con acqua di mare e, in ultimo, con acqua distillata.

Con il natante posizionato sul luogo ("punto") del prelievo, la sonda veniva lasciata cadere liberamente in verticale per consentirne la massima penetrazione nello strato superficiale del fondo lagunare, e successivamente recuperata mediante ausilio della sagola a essa assicurata. Se la matrice raccolta aveva adeguata consistenza, essa rimaneva intrappolata, similmente a un tappo, nell'incamiciatura di plastica. In caso contrario, al momento del recupero della sonda, il materiale inizialmente intrappolato veniva perso per dilavamento durante il tragitto nella colonna d'acqua e il campionamento doveva essere ripetuto eventualmente in un punto più idoneo.

Recuperata la sonda carica, essa veniva sgrondata rapidamente per capovolgimento, e aperta per liberare l'incamiciatura di plastica con il suo carico. Questa era immediatamente sigillata alle estremità con bustine di plastica per alimenti di sufficiente robustezza — e certamente indenni da eventuali contaminazioni — fermate saldamente con

elastici attorno al corpo cilindrico di Perspex. L'incamiciatura veniva poi pulita esternamente, accuratamente, con carta da filtro bagnata con acqua distillata, e conservata in verticale e in condizioni di sicurezza (eventualmente, in frigorifero) in attesa del trasporto al laboratorio analitico.

La campagna di campionamento di cui trattasi è stata eseguita per aree di campionamento nel senso che, una volta identificata una zona d'interesse, in essa s'individuavano i punti di prelievo ricorrendo sia all'osservazione visiva sia alla determinazione delle coordinate geografiche tramite sistema GPS (*Global Positioning System*). Da ogni punto era recuperato un reperto che, nel corso delle procedure analitiche successive (cfr. #3.1), veniva combinato con gli altri reperti ottenuti dalla stessa zona. La combinazione di questi reperti — in genere, nel numero di quattro — identificava in ultimo un'area di campionamento. Nella campagna in oggetto, sono state esplorate in totale 14 aree i cui dettagli, insieme a quelli del panorama campionario propriamente detto, sono riportati nella RP.

1.2. Campionamento con benna

I campioni sono stati raccolti nell'estate del 1992, con benna d'acciaio di tipo Van Veen, dai primi 10–20 cm di fondo. La selezione dei diversi siti di campionamento è stata operata sulla presunta differenza del carico inquinante in accordo con le indicazioni e le esigenze di altre unità operative attive nell'ambito dello stesso progetto di ricerca [Turrio Baldassarri *et al.*, 1994a; di Domenico *et al.*, 1995a; La Rocca *et al.*, 1996].

Nel caso della campagna in questione, a ogni sito corrispondeva un unico reperto. Dettagli sul posizionamento geografico dei siti sono riportati nelle riduzioni grafiche a corredo della RP.

2. MATERIALI E STRUMENTAZIONE PER L'ANALISI

2.1. Prodotti chimici

Sono stati impiegati i seguenti solventi: acetone, benzene, cicloesano, diclorometano, dimetilsolfossido (DMSO), *n*-esano, pentano, *iso*-ottano, e tetracloruro di carbonio. Tali prodotti, con grado di purezza elevato (HPLC o RS), sono stati in genere

utilizzati come ottenuti dal fornitore; tuttavia, il *n*-esano, il pentano, e l'*iso*-ottano sono stati ulteriormente purificati mediante distillazione in apparato di vetro munito di colonna di frazionamento (lunghezza, 70 cm; $Ø_i \approx 2.5$ cm) riempita di spirali di Wilson ($Ø_e \approx 5$ mm).

Tutti i reagenti utilizzati — acidi borico (> 99.9 %), fluoridrico (≥ 40 %), perclorico (≥ 65 %), nitrico (> 65 %), e solforico (> 90 %), e mercurio metallico — erano prodotti per analisi in tracce, con grado di purezza elevato (RS). I materiali di riempimento per le colonne di purificazione — bicarbonato, cloruro, e solfato di sodio (tutti anidri), celite 545, e gel di silice — anch'essi caratterizzati da elevato grado di purezza (RPE-ACS), venivano tenuti in stufa a 170 °C per 24 ore prima dell'utilizzo, laddove s'applica già predisposti nelle composizioni d'impiego: Na_2SO_4-NaCl (3:1, p/p) e Na_2SO_4-$NaHCO_3$ (4:1, p/p) (si richiama che per effetto del riscaldamento prolungato, il bicarbonato si trasforma quantitativamente nel corrispondente carbonato). Infine, allumina neutra (70–230 mesh) veniva setacciata (120 mesh) per eliminare la componente più grossolana, tenuta in muffola a 450–500 °C per diverse ore, e impiegata appena freddata.

2.2. *Standard* esterni e interni (traccianti)

Le sostanze di riferimento, sia naturali che marcate con carbonio-13 o idrogeno-2, sono state fornite allo stato cristallino o in soluzione. Le soluzioni degli *standard* esterni e dei traccianti sono state ottenute, alle diluizioni desiderate, dalle forniture originali, senza correzione del titolo se, all'accertamento, questo risultava contenuto entro l'incertezza attesa (≤ |± 10| %); in caso contrario, quella determinata fornitura veniva sostituita da un'altra, che a sua volta era sottoposta a controllo. L'accertamento dei titoli originali e del loro successivo mantenimento è stato eseguito contro soluzioni di riferimento di diversa provenienza, eventualmente utilizzate in circuiti internazionali di intercalibrazione fra numerosi laboratori. In ogni caso, la purezza degli *standard* è stata preventivamente controllata mediante GC-MS (MS operante in scansione); anche in questo caso, difformità significative dall'atteso — impurezze cumulativamente > 5 % in peso — determinavano il rigetto e la sostituzione di quel determinato *standard*. Nel corso dello studio, si sono utilizzati i traccianti riportati in Tabella 1 e le sostanze di riferimento naturali

corrispondenti a tutti gli analiti rilevati (con l'eccezione di alcuni PCB), per la cui esatta individuazione si rinvia anche alle tabelle successive.

Per quanto riguarda i metalli d'interesse — Cd, Cu, Hg, Pb, e Zn — le corrispondenti soluzioni di riferimento sono state preparate da *standard* certificati.

2.3. Vetreria

La vetreria da utilizzarsi, in Pyrex, è stata preventivamente lavata con detersivo e acqua, risciacquata accuratamente con acqua distillata, e poi tenuta lungamente in stufa a 170 °C (la vetreria tarata, di Classe A ove opportuno, è stata ovviamente esclusa da quest'ultimo trattamento). Prima dell'uso, la vetreria è stata ulteriormente e ripetutamente risciacquata con acetone e poi con *n*-esano distillato; di regola, l'ultimo risciacquo con *n*-esano veniva raccolto quantitativamente e concentrato a piccolo volume — da 1/100 a 1/500 del volume di partenza — per verificarvi l'eventuale presenza d'interferenze sugli analiti d'interesse mediante GC-MS(SIM) (vedi in seguito). Dopo l'uso, la vetreria impiegata veniva decontaminata lavando ripetutamente con una miscela equivolumetrica di *n*-esano e acetone tecnici.

Per il rilevamento degli elementi metallici, la vetreria è stata lavata con detersivo e acqua, risciacquata accuratamente con acqua bidistillata, immersa per alcune ore in una soluzione di acido nitrico diluito (10 %, v/v), risciacquata più volte con acqua bidistillata, e asciugata in stufa a 60–70 °C.

Per separare la componente organica, le matrici dei campioni sono state estratte mediante Soxhlet da 250 mL; matrici di dimensioni ridotte (< 10 g) sono state trattate in apparati da 100 mL. I Soxhlet venivano impiegati in parallelo in genere in gruppi di cinque (*batch*) (Tabella 2) in quanto all'estrazione di quattro matrici reali era affiancata una prova di controllo della procedura (*blank*), nella quale venivano ripetuti tutti i passaggi analitici utilizzati per le quattro matrici predette a eccezione dell'estrazione, solo simulata (assenza di matrice). Prima dell'uso, i Soxhlet — peraltro già puliti — e i relativi filtri a ditale con l'ovatta per contenere la matrice durante il processo estrattivo, venivano fatti riciclare lungamente utilizzando *n*-esano distillato che era, infine, eliminato.

2.4. Strumentazione

I controlli periodici sulla pulizia della vetreria sono stati effettuati mediante GC utilizzando due strumenti — uno equipaggiato con ECD e iniettore SPI, e uno munito di FID e iniettore *on-column* — per controllare, rispettivamente, la presenza d'interferenze sui composti clorurati e sugli idrocarburi. In entrambi i casi sono state usate colonne con le seguenti caratteristiche: lunghezza, 25 m; $Ø_i \approx 0.32$ mm; spessore della fase, 0.17 μm.

Tutte le determinazioni sono state eseguite mediante GC-MS, utilizzando uno strumento per i rilevamenti in bassa risoluzione (HRGC-LRMS), e uno strumento per le determinazioni in alta risoluzione (HRGC-HRMS). Di regola, sono state impiegate colonne capillari con le seguenti caratteristiche: lunghezza, 50 m; $Ø_i \approx 0.32$ mm; spessore della fase, 0.17 μm. Per migliorare la capacità di speciazione nel caso di PCDD e PCDF tetra- e pentaclorosostituiti, è stata anche utilizzata una colonna capillare di lunghezza, 60 m, $Ø_i \approx 0.32$ mm, e spessore della fase, 0.2 μm.

Per il rilevamento degli elementi metallici è stato utilizzato uno spettrofotometro di assorbimento atomico equipaggiato con GTA-96 e campionatore automatico per la tecnica con fornetto di grafite, e uno (tecnica in fiamma) equipaggiato con VGA-76 per la tecnica dei vapori freddi.

3. ANALISI

3.1. Pretrattamento

Dopo il trasferimento al laboratorio d'analisi, nel caso di reperti prelevati con carotatore, ogni incamiciatura è stata sottoposta a controllo per verificarne lo stato di conservazione, risultato adeguato in tutti i casi. Successivamente, si è misurata la lunghezza totale di ogni reperto e se ne è osservata la morfologia apparente all'interno dell'involucro trasparente di Perspex. Per liberare i campioni di sedimento, si è operato come segue.

Tenendo l'incamiciatura quasi verticale, con l'estremità carica verso il basso, si è messa delicatamente in pressione l'aria all'interno dell'involucro di Perspex, provocando l'estrusione lenta e graduale del reperto cilindrico ("carota"); questo veniva raccolto in un cristallizzatore ($Ø_i \approx 22$ cm) predisposto allo scopo. A mano a mano che l'estrusione

procedeva, l'estremità inferiore della canna veniva spostata per accompagnare la deposizione del reperto sul fondo del cristallizzatore, in modo da mantenerne sostanzialmente intatta la morfologia. Solo per carote > 20 cm era necessario sospendere l'estrusione, tagliare il reperto, e ricominciare l'operazione in modo da depositare la parte rimanente parallelamente alla prima, evitandone comunque il contatto fisico. A questo punto, venivano eseguite ulteriori osservazioni a integrazione degli aspetti morfologici già annotati.

Per carote > 20 cm, l'eccesso veniva trasferito in un sacchetto di plastica per alimenti e conservato a –20 °C per eventuali usi futuri. Nella rimozione dell'eccesso, la sua morfologia cilindrica veniva persa, e potevano essere apprezzate anche le caratteristiche interne della parte più profonda dello strato campionato.

Il reperto d'interesse per gli studi peritali — corrispondente allo strato più superficiale del sedimento di fondo, il cui spessore è stato deliberatamente contenuto entro 20 (±0.5) cm — veniva quindi aperto sul fondo del cristallizzatore per agevolarne l'essiccazione spontanea in aria. Questa era eseguita in condizioni controllate — per evitare possibili contaminazioni involontarie — e a temperatura ambiente, fino al raggiungimento di peso costante (variazioni sulle 24 ore, $<|\pm 2|\%$). Una volta essiccata, la matrice del reperto veniva setacciata (≈20 mesh) per eliminarne la parte più grossolana — normalmente, una frazione minore, spesso trascurabile — e omogeneizzata lungamente a mano. Porzioni equiponderali di tutte le matrici provenienti da una stessa area di campionamento sono state poi mescolate (*pool*) e omogeneizzate esaustivamente, mediante ausilio meccanico, per costituire la matrice per l'analisi. Questa è stata utilizzata integralmente quando i livelli di contaminazione dei microanaliti cercati erano presumibilmente bassi; quando una frazione < 75 % del *pool* era portata all'estrazione, la matrice per l'analisi veniva ottenuta dalla combinazione di numerose sottoporzioni prelevate in modo *random* dal *pool* medesimo.

3.2. Estrazione

Dopo determinazione ponderale e aggiunta dei traccianti (Tabella 2), ogni matrice secca di sedimento è stata posta in un filtro a ditale ed estratta in Soxhlet con una miscela costituita da *n*-esano-acetone (1:1, v/v) facendo eseguire al sistema non meno di 400 riflussi (>250 per i campioni di controllo) [Cattabeni *et al.*, 1986]. Ogni estratto è stato

concentrato e portato al volume finale in matraccio da 100 mL. Per questa operazione si è utilizzato preferenzialmente il *n*-esano; in presenza di formazione di precipitati, il diclorometano ha sostituito parzialmente — < 40 % del volume finale — il *n*-esano (è importante mantenere la densità della miscela solvente finale al disotto di quella del DMSO, in vista delle operazioni descritte al #3.3.1.1). Da questo volume si sono ottenute tre porzioni, rispettivamente per la determinazione *(a)* della materia organica estratta (5.00 mL; cfr. #3.4.1), *(b)* degli IPA (20.0 mL), e *(c)* dei composti organoclorurati (75.0 mL).

3.3. Purificazione

3.3.1. Idrocarburi policiclici aromatici

3.3.1.1. ***Estrazione liquido/liquido.*** Un'aliquota di 20.0 mL di ciascun estratto è stata posta in un imbuto separatore da 100 mL insieme a 10 mL di *n*-esano e 10 mL di DMSO [Natusch & Tomkins, 1978; Menichini *et al.*, 1991]. Dopo aver agitato per qualche minuto e lasciato a riposo per permettere la separazione delle due fasi, quella più densa (DMSO) è stata rimossa, e sostituita con una nuova aliquota di solvente puro; l'imbuto è stato di nuovo agitato. Questa procedura è stata eseguita in totale per quattro volte; al termine, il DMSO raccolto (≈ 40 mL) è stato posto in un secondo imbuto separatore da 250 mL in presenza di 60 mL di acqua distillata e 50 mL di cicloesano. Di nuovo l'imbuto è stato agitato e, a separazione avvenuta, il cicloesano è stato raccolto in un pallone da 500 mL. Anche in questo caso il dibattimento è stato eseguito quattro volte rimuovendo ogni volta il cicloesano e riunendo gli estratti.

3.3.1.2. ***Disidratazione.*** Alla fase organica (cicloesano), concentrata a circa 1/3 del volume e trasferita in becker, sono stati aggiunti ≈ 20 g di Na_2SO_4-NaCl anidri, lasciando in agitazione per tutta una notte.

3.3.1.3. ***Eliminazione dello zolfo.*** L'estratto disidratato è stato trasferito quantitativamente in provetta — munita di tappo a vite a tenuta perfetta — ricorrendo all'evaporazione sotto flusso d'azoto quando necessario; in ultimo, l'estratto era eventualmente concentrato a piccolo volume e ripreso con diclorometano per facilitare la dissoluzione dello zolfo e, più in generale, del carico organico presente. La soluzione

organica veniva vigorosamente e a lungo agitata in presenza di mercurio metallico per favorire la precipitazione del solfuro di mercurio [Goerlitz & Law, 1971; La Rocca *et al.*, 1991]. In questo modo si ottiene l'eliminazione dello zolfo elementare, naturalmente presente nei sedimenti, che altrimenti interferisce nel rilevamento degli analiti. Il solfuro di mercurio formatosi era allontanato filtrando l'estratto attraverso una colonna di Na_2SO_4-NaCl anidri (altezza, 10 cm; $\varnothing_i \approx 2$ cm), eluendo con 150 mL di pentano.

Il filtrato veniva evaporato a ≈ 0.5 mL; se si osservava un precipitato di cristalli di zolfo, il procedimento descritto veniva ripetuto, tante volte fino a scomparsa del precipitato stesso.

3.3.1.4. ***Purificazione su colonna di gel di silice.*** L'estratto concentrato è stato sottoposto a cromatografia su colonna di gel di silice (altezza, 13 cm; $\varnothing_i \approx 1$ cm), preventivamente attivata con acqua distillata (3 % in peso). Di prassi, il frazionamento degli analiti è stato eseguito con una sequenza dei seguenti eluenti: 10 mL di *n*-esano (Frazione 1), 20 mL di *n*-esano-benzene (4:1, v/v) (Frazione 2), 10 mL di cloroformio (Frazione 3), 10 mL di cloroformio-DMSO (1:1, v/v) (Frazione 4) [Turrio Baldassarri *et al.*, 1993a]. Poiché durante lo studio si è osservato che gli IPA eluivano quantitativamente nella Frazione 2, le eluizioni successive sono state spesso omesse. Questa frazione è stata poi evaporata delicatamente sotto flusso di azoto e portata a volume noto con *iso*-ottano per la determinazione strumentale.

3.3.2. Microcontaminanti clorurati

3.3.2.1. ***Estrazione liquido/liquido.*** Un'aliquota di 75.0 mL di ciascun estratto è stata posta in un imbuto separatore da 1000 mL insieme a 450 mL di acqua distillata e 50 mL di *n*-esano. Si è agitato vigorosamente e, successivamente, si è fatto riposare per alcuni minuti. A separazione avvenuta, la fase organica è stata raccolta in becker. Questa procedura è stata ripetuta per sei volte aggiungendo ogni volta 50 mL di *n*-esano alla fase acquosa iniziale.

3.3.2.2. ***Disidratazione.*** L'acqua residua contenuta nell'estratto esanico riunito e concentrato (≈ 100 mL) è stata eliminata aggiungendo ≈ 20 g di Na_2SO_4-NaCl anidri, e lasciando sotto agitazione una notte intera.

3.3.2.3. ***Colonna di Extrelut.*** Ogni estratto disidratato è stato trasferito quantitativamente e fatto percolare su una colonna ($Ø_i \approx 2$ cm) riempita per ≈ 1 cm con gel di silice, sopra il quale venivano normalmente depositati 18 g di Extrelut 20 impregnato con 15 mL di H_2SO_4 concentrato. L'eluizione era completata con l'aggiunta di 200 mL di *n*-esano [Fanelli *et al.*, 1980; di Domenico *et al.*, 1992]; l'eluato veniva successivamente concentrato a piccolo volume.

3.3.2.4. ***Eliminazione dello zolfo.*** L'eluato, concentrato a pochi millilitri prima in evaporatore rotante e poi sotto flusso d'azoto, è stato sottoposto a eliminazione dello zolfo come descritto in precedenza (cfr. #3.3.1.3).

3.3.2.5. ***Colonna multistrato.*** La fase organica ($\approx$ 10 mL) depurata dallo zolfo è stata trasferita quantitativamente su colonna multistrato (altezza, 13 cm; $Ø_i \approx 2$ cm) [Berlincioni *et al.*, 1989; De Felip *et al.*, 1990a], eventualmente munita di rubinetto, ed eluita lentamente con 150 mL di pentano. La sequenza e l'altezza degli strati normalmente utilizzate erano (dall'alto in basso): Na_2SO_4-NaCl, 3 cm; celite-H_2SO_4 (1:1, p/p), 4 cm; celite, 1 cm; Na_2SO_4-$NaHCO_3$, 2 cm; gel di silice, 2 cm; Na_2SO_4, 1 cm; ovatta estratta con *n*-esano, la minima quantità necessaria.

3.3.2.6. ***Colonna di allumina.*** L'eluato dalla colonna multistrato, concentrato sotto flusso di azoto a $\approx$ 0.2 mL, è stato sottoposto a separazione mediante filtrazione cromatografica su colonna di allumina neutra attivata (altezza, 10 cm; $Ø_i \approx 0.5$ cm) [Fanelli *et al.*, 1980; Berlincioni *et al.*, 1989; De Felip *et al.*, 1990b]. La separazione degli analiti è stata ottenuta eluendo prima con 20 mL di una miscela di pentano-tetracloruro di carbonio (1:1, v/v) per raccogliere PCB e pesticidi (Frazione 1), ed eluendo successivamente con 10 mL di diclorometano per PCDD e PCDF (Frazione 2). Le due frazioni sono state portate quasi a secco sotto flusso di azoto e riprese con un volume noto ($\geq$ 0.050 mL) di *iso*-ottano per la determinazione strumentale. Per quanto non sempre necessaria, è stata tuttavia introdotta anche una ulteriore eluizione, preliminare alla Frazione 1; questa eluizione (Frazione 0) era eseguita con 20 mL di *n*-esano e serviva ad allontanare soprattutto la componente idrocarburica presente nell'estratto.

3.3.3. Elementi metallici

Dopo la fase di pretrattamento, i campioni di sedimento lagunare sono stati macinati e omogeneizzati in mulino a palle di agata — previamente decontaminato, lavato, e asciugato — e sottoposti a digestione acida secondo il seguente schema [Caroli *et al.*, 1991; Costantini *et al.*, 1992]:

—100–150 mg di campione, pesati accuratamente (sensibilità pari a 0.01 mg), sono stati posti in un digestore di Teflon, previamente decontaminato, con l'aggiunta di 1 mL di acido nitrico concentrato;

—la miscela, chiusa ermeticamente nel digestore, è stata lasciata digerire per 24 ore a temperatura ambiente;

—successivamente è stata eseguita una nuova digestione, in stufa a 80 °C per 12 ore, dopo l'aggiunta di 1 mL di acido perclorico e 1.3 mL di acido fluoridrico concentrati;

—dopo raffreddamento, sono stati aggiunti 10 mL di una soluzione satura di acido borico e la soluzione ottenuta è stata portata al volume finale di 50 mL con acqua bidistillata;

—la soluzione finale è stata immediatamente travasata e conservata in contenitore di materiale plastico.

Ogni campione è stato sottoposto a tre determinazioni indipendenti (tre *blank* sono stati preparati con le stesse modalità); ogni determinazione è stata effettuata in triplicato.

3.4. Quantificazione

3.4.1. Materia organica estratta

Un'aliquota pari a 5.00 mL di ciascun estratto (cfr. #3.2) è stata trasferita in un *vial* a fondo conico, di volume di poco superiore e il cui peso era stato determinato accuratamente in precedenza. Il contenitore era lasciato aperto sotto cappa per consentire l'evaporazione completa della miscela solvente, fino a costanza di peso: dalla differenza con il peso a vuoto è stata determinata la quantità della materia organica estratta (EOM). In tutti i casi è stata impiegata una bilancia analitica con una sensibilità di 0.01 mg.

3.4.2. Microcontaminanti organici

Data la sua maggiore sensibilità e capacità di speciazione, la combinazione HRGC-HRMS è stata utilizzata sia quando era opportuna una verifica del risultato ottenuto per HRGC-LRMS, normalmente impiegata per il rilevamento di IPA e PCB, sia per la quantificazione di PCDD, PCDF, e pesticidi clorurati. Per tutti gli analiti, si è operato in SIM, o tecniche equivalenti, utilizzando in genere per il rilevamento *(a)* le due o tre masse principali del multipletto molecolare per PCB, PCDD, PCDF, DDE, e HCB, *(b)* la massa molecolare per gli IPA, e *(c)* i due componenti maggiori (*m/e* = 235 e 237) del multipletto di frammentazione più intenso per il DDT [di Domenico *et al.*, 1992; Turrio Baldassarri *et al.*, 1993a,b, 1994a,b, 1995, 1996; Larsen *et al.*, 1994]. I traccianti, eluiti e determinati contemporaneamente agli analiti corrispondenti, sono stati rilevati similmente, eventualmente riducendo — quando e laddove possibile — le masse seguite a una sola.

Nell'impiego quotidiano, gli strumenti venivano controllati in relazione alle capacità operative, e propriamente calibrati con *standard* esterni e interni in modo da raggiungere i desiderati livelli di sensibilità di rilevamento nonché di potere risolutivo sia in GC che in MS. L'impossibilità di attuare adeguate condizioni di lavoro comportava interventi di assistenza tecnica sulla strumentazione. Nella determinazione delle sostanze clorurate, sono stati adottati i seguenti parametri minimi di riferimento (*P*, potere risolutivo; cfr. #4, per *DT*, S/N, e N):

—per la HRMS:
$P \geq 10^4$ a $m/e \approx 300$
$DT \approx 0.05$ pg di 2,3,7,8-T_4CDD, $S/N > \approx 16$, $N \approx 4\sigma_N$

—per la LRMS:
$DT \approx 1$ pg di T_4CB[52], $S/N > \approx 3$, $N \approx 4\sigma_N$

—per la HRGC:
separazione di 1,2,3,4,7,8- e 1,2,3,6,7,8-H_6CDF (valle, ≤ 20 %)
separazione di T_4CB[70] e T_4CB[80] (valle, ≤ 5 %)

Per quanto riguarda il rilevamento degli IPA, i parametri minimi di riferimento adottati erano i seguenti:

—per la LRMS:
$DT \approx 1$ pg di B[a]P, $S/N > \approx 3$, $N \approx 4\sigma_N$

—per la HRGC:
separazione di benzo[b]- e benzo[k]fluorantene (valle, ≤ 20 %)

Di seguito sono descritte le ulteriori condizioni operative generalmente adottate per la quantificazione dei vari analiti (in tutti i casi, tranne dove indicato: colonna capillare HP Ultra-2; iniettore, *on-column* in *oven-track*; gas di trasporto, He a 1–2 mL/min; EE ≈ 30–70 eV):

—per gli IPA, in HRGC-LRMS:
a 60 °C per 1 min; da 60 a 120 °C, a 10 °C/min; da 120 a 260 °C, a 2 °C/min

—per i PCB, in HRGC-LRMS e in HRGC-HRMS:
a 60 °C per 1 min; da 60 a 160 °C, a 20 °C/min; da 160 a 260 °C, a 3 °C/min

—per le PCDD e i PCDF, in HRGC-HRMS:
a 60 °C per 1 min; da 60 a 220 °C, a 20 °C/min; da 220 a 280 °C, a 3 °C/min

—per le PCDD e i PCDF, in HRGC-HRMS, con SP-2331:
a 60 °C per 1 min; da 60 a 220 °C, a 30 °C/min; da 220 a 265 °C, a 2 °C/min; a 265 °C per 8 min

—per i pesticidi clorurati, in HRGC-HRMS:
a 60 °C per 1 min; da 60 a 160 °C, a 20 °C/min; da 160 a 260 °C, a 3 °C/min

Raggiunte le condizioni operative adeguate, venivano eseguite le analisi secondo lo schema giornaliero seguente (S_I, solvente; R_e, *standard* esterno; C_x, campione): ...S_I-R_e-C_1-C_2-S_I-R_e-C_3-C_4-S_I-R_e-C_5-C_6-... La sequenza veniva ripetuta un'altra volta nei giorni successivi per avere almeno due determinazioni per analita. Per tutti i composti rilevati, la quantificazione è stata eseguita per confronto diretto dell'area — a volte, dell'altezza — del segnale dell'analita con l'area — o l'altezza — del segnale del pertinente tracciante, correggendo per il fattore di risposta specifico calcolato sul giusto *standard* esterno. In tal modo, si è eseguita anche una correzione per eventuali perdite di analita durante la fase preparativa dell'analisi (cfr. #6.1 e #6.2).

3.4.3. Elementi metallici

La determinazione dei metalli pesanti è stata effettuata utilizzando materiale di riferimento certificato — Material ISS-1 Marine Sediments, fornito dall'ISS — per verificare l'affidabilità delle metodiche, e i seguenti parametri operativi:

ELEMENTO	*TECNICA*	*LUNGHEZZA D'ONDA (nm)*	*TEMPERATURA DI ATOMIZZAZIONE (°C)*	*MODIFICANTE*
Cd	Fornetto	228.8	1800	M1
Cu	Fornetto	327.4	2300	—
Hg	Vapori freddi	253.7	Ambiente	M2
Pb	Fornetto	283.3	2100	M3
Zn	Fiamma	213.9	Aria-acetilene	—

M1: $Mg(NO_3)_2$, 0.2 g/L; $NH_4H_2PO_4$, 2 g/L
M2: $NaBH_4$, 3 g/L; NaOH, 5 g/L; HCl, 5 M
M3: $Mg(NO_3)_2$, 2 g/L; $NH_4H_2PO_4$, 20 g/L

4. QUANTIFICAZIONE IN PRESENZA D'INTERFERENZE

In questa sezione vengono descritti i criteri adottati per la quantificazione di segnali (S) in presenza d'interferenze, in particolare quando i picchi GC-MS degli analiti — $\mathbf{I}_x$, area o altezza — sono interferiti in modo più o meno significativo da segnali del fondo "ambientale" (procedurale, pertanto inevitabile) — $\mathbf{I}_b$, area o altezza — che comunque si presentano in modo sostanzialmente non casuale (NRBS). Gli NRBS si differenziano dal rumore di fondo (N) convenzionale, di origine primariamente elettronica e caratterizzato da casualità per lo meno su intervalli temporali limitati; come visto (cfr. #4.4.2), su N viene valutato il limite di sensibilità propriamente strumentale — soglia di rilevamento (*DT*) — imponendo $S/N > \approx 3$, laddove $N \approx 4\sigma_N$. Si assume qui che gli NRBS siano di modesta entità, al punto che essi diventano significativi solamente quando le matrici sotto analisi sono molto diluite. Alla luce di quanto detto, $\mathbf{I}_x$ e $\mathbf{I}_b$ possono assumere valori comparabili — in genere non molto dissimili da N — tali comunque che: $\mathbf{I}_x/N < \approx 10$; $\mathbf{I}_b/N < \approx 10$. Inoltre, a causa della presenza degli NRBS, N non può essere stimato dal campione analizzato.

Da prove di laboratorio replicate relative al rilevamento degli analiti di cui trattasi, nonché sulla base di osservazioni precedenti [De Felip *et al.*, 1990a, 1994; Menichini *et al.*, 1991; di Domenico *et al.*, 1992; Larsen *et al.*, 1994; Turrio Baldassarri *et al.*, 1994b, 1995, 1996], a $\mathbf{I}_x$ e $\mathbf{I}_b$ possono essere associate le seguenti incertezze analitiche indicative: *(a)* per $\mathbf{I}_x/N \approx \mathbf{I}_b/N > \approx 3$, $CV_I < |\pm 30|\%$; *(b)* per $\mathbf{I}_x/N \approx \mathbf{I}_b/N < \approx 10$, $CV_I > |\pm 10|\%$. Sotto tali premesse, è stato qui adottato il livello-soglia del 25 % — definibile come il "modulo critico d'interferenza reciproca" tra i valori $\mathbf{I}_x$ e $\mathbf{I}_b$ — per stabilire il gruppo di criteri correttivi di seguito elencati (arrotondamenti a due cifre):

—se $I_b \leq 0.050I_x$, il contributo NRBS viene considerato "trascurabile" $\Rightarrow$ nessuna correzione;

—se $0.050I_x < I_b \leq 0.25I_x$, l'interferenza NRBS viene considerata "modesta" $\Rightarrow$ nessuna correzione (*flag*, o contrassegno su I_x, "*");

—se $0.25I_x < I_b \leq 0.75I_x$, l'interferenza NRBS viene considerata "sensibile" $\Rightarrow$ correzione richiesta: I_x [valore corretto] = $I_x - I_b$ (*flag* "**");

—se $0.75I_x < I_b \leq 1.25I_x$, l'entità dell'interferenza è considerata "marcata", talché l'intensità degli NRBS e quella dei segnali degli analiti risultano paragonabili $\Rightarrow$ correzione richiesta: I_x viene sostituito dall'espressione "inferiore alla soglia di rilevamento" (< *DT*; *flag* "***");

—se $I_b > 1.25I_x$, l'interferenza NRBS è considerata "eccessiva" e non correggibile $\Rightarrow$ I_x viene sostituito dall'espressione "non determinabile" (n.d.).

Come criterio generale, l'indicazione *flag* appropriata verrà apposta accanto alla misura I_x per identificare il tipo di correzione eventualmente introdotta. La stima del pertinente contributo NRBS su un dato I_x può essere eseguita usando il valore congruente (di *batch*) di I_b, come fatto nella RP; a scopo esemplificativo, nelle Tabelle 3 e 4 sono riportati i fondi "ambientali" determinati per PCB, PCDD, e PCDF, di particolare rilievo ai fini della corretta presentazione dei relativi risultati analitici. Se più misure congruenti di I_b sono disponibili — per quanto appartenenti a *batch* fra loro diversi — allora il valore singolo può essere sostituito da $\langle I_b \rangle$ o conservativamente dall'$UCL_{95\%}$ associato al predetto valore medio $\langle I_b \rangle$. In funzione dell'approccio utilizzato per la valutazione del contributo NRBS, la correzione verrà eseguita di conseguenza.

5. ESPRESSIONE DEI DATI CUMULATIVI

5.1. Idrocarburi policiclici aromatici

La famiglia degli IPA è costituita da idrocarburi con due o più anelli aromatici condensati. Questo gruppo di sostanze è molto ampio se si considera che il numero totale dei possibili composti contenenti fino a otto nuclei condensati supera largamente il migliaio [Loening & Merritt, 1983]. Gli IPA oggetto di questo studio sono stati selezionati in armonia con i recenti lavori già menzionati [di Domenico *et al.*, 1995a; La

Rocca *et al.*, 1996]; si richiama, comunque, come i composti di maggiore interesse tossicologico — B[a]A, B[b+j+k]Fl, B[a]P, DB[ah]A, e IP — siano stati classificati dall'International Agency for Research on Cancer (WHO) come probabili o possibili cancerogeni per l'uomo (Classi 2A o 2B) [IARC, 1987].

Similmente a quanto viene in seguito evidenziato per PCB, PCDD, e PCDF, anche per gli IPA sopra indicati sono state proposte scale di tossicità relative (per il B[a]P, TEF = 1) [vedi, per es.: Zapponi & Valente, 1991, 1992; Safe *et al.*, 1995] per esprimere la molteplicità dei pertinenti rilevamenti analitici con un unico dato — ottenuto dopo conversione in unità analitico-tossicologiche — che indichi a quanto B[a]P corrispondono tutti i composti dosati. Tuttavia, malgrado le iniziative non siano mancate, la comunità scientifica internazionale non ha ancora proposto una scala di tossicità relative che abbia raccolto un adeguato consenso. Per tale motivo, in questo studio i dati cumulativi vengono espressi esclusivamente come somma algebrica dei valori di concentrazione dei composti rilevati.

5.2. Policlorobifenili

Alcuni effetti biochimici e tossici prodotti dalle miscele commerciali di PCB sono simili a quelli causati dalla 2,3,7,8-T_4CDD e dai composti strettamente correlati. Studi recenti [Parkinson & Safe, 1987; Safe, 1990; Safe *et al.*, 1990, 1995] hanno mostrato che soprattutto certi PCB coplanari e mono*orto*coplanari — nel complesso conosciuti come "diossina"-simili — sono responsabili di tali effetti: per essi sono state proposte in via preliminare scale di tossicità relative riferite alla 2,3,7,8-T_4CDD, in analogia a quanto fatto per PCDD e PCDF [Ahlborg *et al.*, 1994; Safe *et al.*, 1995; van den Berg *et al.*, 1995; Wenning & Iannuzzi, 1995].

Tale argomento appare in rapida evoluzione: in effetti, la comunità scientifica internazionale non ha ancora espresso un consenso unanime in merito all'adozione di una specifica scala di tossicità ed, in particolare, in Italia non vi sono procedure pertinenti per la gestione del rischio da PCB, né indicazioni su possibili limiti di sicurezza ambientali. Pertanto, nel presente studio si è limitato l'accertamento ai congeneri dei PCB appartenenti ai gruppi omologhi con grado di clorosostituzione da tre a otto, senza porre particolare enfasi sui termini "diossina"-simili; si richiama come nell'indagine precedente il rilevamento sia stato limitato agli omologhi da tri- a eptaclorosostituiti [Turrio Baldassarri

et al., 1994a; di Domenico *et al.*, 1995a]. Infine, per ogni campione la stima della quantità cumulativa dei PCB rilevati è stata espressa con un unico risultato fornito dalla somma algebrica dei valori di concentrazione congenere-specifici.

5.3. Policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani

Come gli IPA e i PCB, anche questi composti sono presenti nei substrati ambientali in miscele generalmente molto complesse. Pertanto, una valutazione di rischio tossicologico deve tener conto in qualche modo della composizione analitica di tali miscele e del contributo che ciascun termine porta al rischio complessivo.

Dall'osservazione di numerosi *endpoint* tossicologici, la 2,3,7,8-T_4CDD risulta il congenere più tossico: tutti gli altri congeneri ritenuti tossicologicamente importanti — e similmente 2,3,7,8-clorosostituiti — esercitano un'azione simile, solo diversificata in intensità. Pertanto, sono state definite scale convenzionali di tossicità relative (per la 2,3,7,8-T_4CDD, TEF = 1) in cui appaiono i congeneri delle due serie in oggetto associati ai propri pesi tossicologici. L'impiego delle scale consente d'esprimere la molteplicità dei dati analitici relativi a un determinato campione, con un solo valore ottenuto dalla loro conversione in unità analitico-tossicologiche TE successivamente sommate tra loro. Il risultato indica a quanta 2,3,7,8-T_4CDD (in genere virtuale) corrispondano tutti i congeneri dosati. Fra le varie scale di tossicità, raccoglie oggi largo e consolidato consenso quella sviluppata in sede NATO/CCMS nel periodo 1986–1988 e definita per tale motivo "internazionale" (I-TEF); questa scala — che richiede il rilevamento di 17 congeneri — è stata adottata anche dalla US Environmental Protection Agency [US EPA, 1989] e si basa sui seguenti fattori di conversione: 2,3,7,8-T_4CDD, TEF = 1; 1,2,3,7,8-P_5CDD e 2,3,4,7,8-P_5CDF, TEF = 0.5; 2,3,7,8-T_4CDF, -H_6CDD, e -H_6CDF, TEF = 0.1; 1,2,3,7,8-P_5CDF, TEF = 0.05; 2,3,7,8-H_7CDD e -H_7CDF, TEF = 0.01; O_8CDD e O_8CDF, TEF = 0.001; per tutti i rimanenti congeneri, TEF = 0.

A causa dell'importanza della conversione analitico-tossicologica nella valutazione e nella gestione del rischio, in questo studio i risultati cumulativi relativi a PCDD e PCDF vengono riportati in unità analitiche convenzionali e in unità TE.

6. AFFIDABILITÀ DEI PROCEDIMENTI ANALITICI

6.1. Efficienza di recupero

L'efficienza di recupero (R) degli analiti organici rilevati è stata valutata — e automaticamente corretta — sulla base dei valori di R accertati per i traccianti aggiunti alle matrici predisposte per l'analisi (cfr. #2.2 e #3.2). Tali valori sono riportati come intervalli di valori estremi in Tabella 5, costruita utilizzando sia i risultati ottenuti dall'analisi delle matrici campionarie, sia quelli prodotti dai *blank* (con l'eccezione dei valori di R associati all'analisi dei pesticidi). Per quanto uno studio dettagliato dell'andamento del parametro in questione esuli dagli scopi del presente studio, sembra appropriato osservare quanto segue.

Per IPA, PCB, PCDD, e PCDF, la maggior parte dei valori di R risulta essere ≥ 50 %; inoltre, essi sono sempre > 20 %, con l'eccezione di tre risultati relativi al tracciante DB[ah]A (rispettivamente pari a 12, 13, e 16 %). Si ricorda che la soglia $R = 20$ % è stata presa nel laboratorio [di Domenico *et al.*, 1992] come il riferimento operativo al disotto del quale il risultato dell'analisi deve essere sottoposto a una valutazione di affidabilità (per $R < 10$ %, il dato viene comunque rigettato e l'analisi ripetuta).

Si nota, infine, come i valori di R relativi ai traccianti dei pesticidi clorurati siano stati ottenuti da frazioni purificate fra loro eventualmente disomogenee in quanto a volte provenienti dalle lavorazioni dei microcontaminanti clorurati (cfr. #3.3.2), a volte da quelle degli IPA (cfr. #3.3.1): ciò è dovuto al fatto che le procedure impiegate non sono state ottimizzate per la ricerca dei pesticidi predetti, il cui rilevamento viene di fatto conseguito come sottoprodotto della determinazione degli altri analiti. Anche in questo caso, comunque, prevalgono le $R \geq 20$ %, in quanto solo i seguenti tre valori di R risultano inferiori a tale riferimento (tracciante, R): DDE, 14 %; HCB, 14 e 17 %.

6.2. Incertezza analitica dei risultati

I rilevamenti descritti in questo studio sono stati eseguiti mediante la tecnica dello *standard* interno; pertanto, i risultati sono sempre stati corretti per l'efficienza di recupero R tramite l'impiego dei traccianti (cfr. #2.2, #3.2, e #6.1). Come detto in precedenza (cfr. #2.2 e #3.4.2), sono stati anche utilizzati numerosi *standard* esterni sia per verificare

l'identità degli analiti da quantificare tramite la misurazione accurata dei tempi di ritenzione — ciò a complemento delle capacità identificative intrinseche della tecnica SIM — sia per il calcolo dei fattori di risposta (*RRF*), entrambe le grandezze essendo stimate relativamente ai traccianti pertinenti. Laddove uno *standard* esterno non era disponibile (situazione riscontrata per alcuni PCB), e pertanto non poteva calcolarsi il pertinente valore di *RRF* per l'analita corrispondente, questo veniva quantificato mediante l'uso di un *RRF* medio calcolato sulla base di quelli disponibili per il gruppo omologo di appartenenza [Turrio Baldassarri *et al.*, 1993a,b, 1996].

È prassi del laboratorio misurare il rumore di fondo — soprattutto elettronico — in riferimento all'indicatore statistico σ_N (deviazione *standard*), talché $N \approx 4\sigma_N$; inoltre, la soglia di rilevamento (*DT*) comunemente utilizzata corrisponde a $S/N > \approx 3$ (cfr. #3.4.2 e #4), da cui si evince come ogni analita rilevato sia associato a un segnale tale che $S > \approx 12\sigma_N$. Anche quando S è vicino alla *DT*, la condizione predetta consente non solo d'identificare correttamente l'analita ma anche di fornirne una misura caratterizzata da un'incertezza accettabile [Liteanu & Rîca, 1980] (in genere $CV_I < |\pm 30|\%$, come già evidenziato). Vale osservare come le incertezze di maggiore entità siano generalmente determinate dalla presenza di perturbazioni del fondo elettronico d'intensità tale da "sporcare" i segnali degli analiti quando troppo deboli, così che ne risulta meno riproducibile la lettura di quantificazione. Le perturbazioni predette diventano normalmente ininfluenti all'aumentare dell'intensità dei segnali analitici, con conseguente miglioramento del processo di quantificazione (cfr. #4); in tali condizioni, l'incertezza che grava su un rilevamento viene stimata in genere — in base a prove replicate — nella misura del 5–15 % e, mediamente, del ≈ 10 %.

Le valutazioni surriportate appaiono in accordo di massima con osservazioni eseguite in precedenza su una molteplicità di diverse matrici campionarie analizzate nel laboratorio [di Domenico *et al.*, 1992; Turrio Baldassarri *et al.*, 1993a,b, 1995, 1996; De Felip *et al.*, 1994]. Una conferma ulteriore del livello di affidabilità dei reperti analitici trattati in questo studio può aversi dai dati riportati al #6.4. Giova peraltro richiamare [De Felip *et al.*, 1994] che il contributo all'incertezza analitica associato esclusivamente al passo strumentale delle misurazioni congenere-specifiche (GC-MS(MID)) è stato stimato dell'ordine del ±4–±10 %, quando i segnali sia dell'analita che del suo tracciante sono chiaramente al disopra della *DT*; quando almeno uno dei due segnali è fortemente interferito dal fondo strumentale, allora l'incertezza di misura introdotta dal passo strumentale può contribuire in modo molto sensibile all'incertezza analitica totale.

6.3. Rappresentatività dei dati cumulativi

Le figure cumulative delle famiglie chimiche multicomponenti — quali IPA, PCB, e PCDD e PCDF — possono includere il contributo *virtuale* di dati, qualora vi fossero, associati all'espressione "al disotto della soglia di rilevamento" (< *DT*): infatti, è consuetudine di questo laboratorio utilizzare nei calcoli i dati predetti dopo avere diviso per due il valore nominale della soglia. Si pone, pertanto, il problema di quanto le figure cumulative così ottenute per le famiglie chimiche summenzionate siano "rappresentative" dei livelli di concentrazione *effettivamente* presenti in una determinata matrice campionaria.

Già in precedenza [De Felip *et al.*, 1994; di Domenico *et al.*, 1995b] la rappresentatività è stata valutata sulla base dell'indicatore f — o quantità frazionaria — che esprime il contributo relativo, sulla figura cumulativa, dei livelli di concentrazione di fatto misurati ($\geq DT$). Per definizione, f varia tra 100 e 0 %, quest'ultimo valore essendo espressione di assenza di dati misurati e, dunque, dell'esclusiva presenza di contributi virtuali. In base alle esperienze di laboratorio, tali contributi tendono a determinare figure cumulative sovradimensionate piuttosto che sottodimensionate. In genere, la sovrastima aumenta al diminuire del contributo dei dati misurati, ovvero di f: per $f < 60$ %, le figure cumulative si caratterizzano in sostanza come stime superiori. Laddove pertinente, e cioè quando carenti di rappresentatività ($f < 60$ %), le figure predette riportate in questo studio sono state adeguatamente evidenziate.

6.4. Controllo interlaboratorio

Per avere ulteriori elementi di valutazione in merito all'affidabilità dei dati ottenuti presso l'ISS, cinque campioni — porzioni di 30–40 g ciascuna di altrettanti *pool* con caratteristiche analitiche differenziate — sono stati analizzati in modo del tutto autonomo da due diversi laboratori di prestigio internazionale, collocati uno presso l'Institute of Environmental Chemistry, University of Umeå, Umeå (Svezia) e l'altro presso l'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", Milano. L'esecuzione delle analisi di riscontro è stata affidata alla responsabilità, rispettivamente, del Prof. Christoffer Rappe (CR) e del Dr. Roberto Fanelli (RF). Nel primo caso, in tre matrici sono stati determinati i congeneri 2,3,7,8-clorosostituiti di PCDD e PCDF e i metalli pesanti d'interesse Cu,

Hg, Pb, e Zn; nel secondo caso, le due rimanenti matrici sono state utilizzate per il rilevamento primariamente omologo-specifico dei PCB con grado di clorosostituzione da tre a sette, e per la quantificazione dei sette IPA di maggiore interesse tossicologico. Nelle Tabelle 6 e 7, accanto ai reperti ottenuti presso l'ISS e descritti nella RP, sono mostrati quelli trasmessi dai laboratori di riscontro come dedotti dalle Appendici A e B.

Le tabelle predette evidenziano il buon livello di accordo tra le coppie (N = 84) di dati disponibili. In particolare, risultano in ottima armonia i risultati cumulativi TE relativi a PCDD e PCDF. In generale, l'accordo appare significativo soprattutto se si considera che i tre laboratori interessati hanno utilizzato procedure analitiche distinte, applicate in totale autonomia e *senza* intercalibrazione reciprocà. Si osserva, comunque, quanto segue.

Se si escludono i due risultati relativi al rilevamento dello Zn nel *pool* #SLV-140-U — per il quale il rapporto tra i valori pertinenti è pari a ≈ 20, e può essere ritenuto aberrante — tutte le rimanenti coppie (N = 83; frequenza, 83/83) appaiono costituite da risultati i cui valori differiscono per meno di un fattore 3 e i cui scarti relativi percentuali (riferiti al valore di controllo) cadono entro l'intervallo –200–+67 %. Similmente, si osserva come 78 coppie (frequenza, 78/83) contengano risultati che differiscono per meno di un fattore 2 — e i cui pertinenti scarti percentuali sono contenuti nell'intervallo –100–+50 % — mentre 65 coppie (frequenza, 65/83) sono costituite da valori che differiscono per meno di un fattore 1.5, i cui scarti relativi percentuali cadono nell'intervallo –50–+33 %.

Tabella 1. Composizione delle soluzioni contenenti i traccianti ("standard" interni)[a] utilizzate per il rilevamento degli analiti d'interesse nelle matrici di sedimento di fondo lagunare.

SOLUZIONE 1 (IPA)[b]			
Antracene	5.75 ng/mL	Benzo[a]pirene	7.45 ng/mL
Benzo[a]antracene	2.37	Crisene	2.67
Benzo[b]fluorantene	1.75	Dibenzo[a,h]antracene	2.60
Benzo[k]fluorantene	2.20	Indeno[1,2,3-cd]pirene	2.30
SOLUZIONE 2 (PCB)[c,d]			
T_3CB [28]	100 ng/mL	H_6CB [138]	184 ng/mL
T_4CB [52]	99.2	H_6CB [153]	195
P_5CB [101]	96.0	H_7CB [178]	50.6
P_5CB [105]	49.4	H_7CB [180]	112
P_5CB [118]	107	O_8CB [202]	92.0
SOLUZIONE 3 (PCDD+PCDF)[c,e]			
2,3,7,8-T_4CDD	1.24 ng/mL	2,3,7,8-T_4CDF	7.20 ng/mL
1,2,3,7,8-P_5CDD	2.44	2,3,4,7,8-P_5CDF	7.45
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	2.46	1,2,3,4,7,8-H_6CDF	7.32
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	2.48	1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	4.56
O_8CDD	6.26		
SOLUZIONE 4 (PESTICIDI)			
DDE[f]	322 ng/mL	HCB[c]	595 ng/mL
DDT[f]	422		
SOLUZIONE 5 (IPA)[b]			
Benzo[b]fluorantene	35.0 µg/mL		

(a) Livelli di concentrazione noti con un'approssimazione $< |\pm 10|$ %. Tutti i valori arrotondati a tre cifre.

(b) Marcati integralmente con idrogeno-2. Oltre a quelli indicati, sono stati determinati anche il benzo[j]fluorantene (insieme agli isomeri) ed il benzo[ghi]perilene.

(c) Marcati integralmente con carbonio-13.

(d) Cfr. Tabella 3, per l'elenco completo dei congeneri determinati. Per chiarimenti sulla nomenclatura dei singoli PCB, si rinvia a Ballschmiter & Zell [1980] ed a Schulte & Malisch [1983].

(e) Cfr. Tabella 4, per l'elenco completo dei congeneri determinati.

(f) Marcati con carbonio-13.

Tabella 2. Raggruppamenti ("batch") dei campioni, sequenza dei medesimi nella esecuzione progressiva delle analisi, e quantità delle soluzioni dei traccianti ("standard" interni)[a] aggiunte ai "pool".[b]

	SOLUZIONE 1	SOLUZIONE 2	SOLUZIONE 3	SOLUZIONE 4	SOLUZIONE 5
"BATCH"	VOLUMI DELLE SOLUZIONI TRACCIANTI[c] (μL)				
"BATCH" 1					
SLV-80-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-90-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-110-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-130-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-BLANK 1[d]	1000	500	50.0	200	—
"BATCH" 2					
SLV-50-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-100-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-120-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-140-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-BLANK 2	1000	500	50.0	200	—
"BATCH" 3					
SLV-10-U	—	4000	200	400	3000
SLV-20-U	—	4000	200	400	3000
SLV-BLANK-H1	1000	500	50.0	200	—
SLV-BLANK-H2	1000	500	50.0	200	—
SLV-BLANK 3	1000	500	50.0	200	—
"BATCH" 4					
SLV-30-U	1000	500	100	200	—
SLV-40-U	1000	500	50.0	200	—
SLV-60-U	2000	500	100	200	—
SLV-70-U	1000	500	100	200	—
SLV-BLANK 4	1000	500	100	200	—
"BATCH" R					
SLV-10-U/R	2000	—	—	—	—
SLV-20-U/R	2000	—	—	—	—
SLV-70-U/R	2000	—	—	—	—
SLV-BLANK R	2000	—	—	—	—

(a) Cfr. Tabella 1.

(b) Cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabella 2.

(c) Prelevati con pipette di Classe A.

(d) Il termine "blank" indica il campione di controllo.

Tabella 3. Livelli di PCB rilevati nei campioni di controllo ("blank") affiancati all'analisi di matrici di sedimento di fondo della laguna veneta.[a]

	BLANK 1	BLANK 2	BLANK H1	BLANK H2	BLANK 3	BLANK 4
ANALITA[b]	**LIVELLO CUMULATIVO DELL'ANALITA (ng/estratto)**					
T_3CB [18]	<1*E*+0[c]	<1*E*+0	9.0*E*-1[d]	5.5*E*-1	7.7*E*-1	8.0*E*-1
T_3CB [17]	<1*E*+0	<1*E*+0	3.2*E*-1	2.4*E*-1	1.1*E*+0	8.2*E*-1
T_3CB [28]	6.5*E*+0	<1*E*+0	1.0*E*+0	1.4*E*+0	1.4*E*+0	2.1*E*+0
T_4CB [52]	8.8*E*+0	7.2*E*+0	5.5*E*+0	3.0*E*+0	1.2*E*+0	6.5*E*+0
T_4CB [49]	1.1*E*+0	9.8*E*-1	7.1*E*-1	1.0*E*+0	<1*E*+0	7.0*E*-1
T_4CB [47+48]	5.1*E*-1	4.4*E*-1	1.9*E*-1	6.5*E*-1	<1*E*+0	2.4*E*-1
T_4CB [44]	2.4*E*+0	2.3*E*+0	1.3*E*+0	2.2*E*+0	6.9*E*-1	1.7*E*+0
T_4CB [42]	<1*E*+0	2.4*E*-1	4.9*E*-1	3.9*E*-1	<1*E*+0	3.9*E*-1
T_4CB [41+64]	1.4*E*+0	1.4*E*+0	6.9*E*-1	1.4*E*+0	4.3*E*-1	1.3*E*+0
T_4CB [74]	9.8*E*-1	9.6*E*-1	8.0*E*-1	1.0*E*+0	4.2*E*-1	1.3*E*+0
T_4CB [70]	4.4*E*+0	4.2*E*+0	2.2*E*+0	3.6*E*+0	1.0*E*+0	3.0*E*+0
T_4CB [66+80]	3.1*E*+0	3.0*E*+0	1.5*E*+0	2.2*E*+0	7.6*E*-1	2.2*E*+0
P_5CB [95]	1.8*E*+1	1.3*E*+1	1.1*E*+1	6.2*E*+0	2.2*E*+0	1.3*E*+1
P_5CB [91]	1.1*E*+0	8.1*E*-1	6.0*E*-1	7.3*E*-1	<1*E*+0	6.7*E*-1
P_5CB [101]	2.5*E*+1	1.6*E*+1	1.6*E*+1	1.1*E*+1	2.7*E*+0	1.8*E*+1
P_5CB [99]	3.3*E*+0	2.8*E*+0	2.4*E*+0	2.3*E*+0	5.1*E*-1	1.9*E*+0
P_5CB [97]	2.6*E*+0	2.1*E*+0	1.5*E*+0	1.9*E*+0	<1*E*+0	1.6*E*+0
P_5CB [87]	5.4*E*+0	5.0*E*+0	3.5*E*+0	3.6*E*+0	7.6*E*-1	4.2*E*+0
P_5CB [85]	1.2*E*+0	9.0*E*-1	6.1*E*-1	7.9*E*-1	<1*E*+0	6.2*E*-1
P_5CB [110]	1.5*E*+1	1.4*E*+1	1.1*E*+1	1.1*E*+1	2.6*E*+0	1.2*E*+1
P_5CB [123]	1.4*E*+0	6.1*E*-1	7.8*E*-1	5.5*E*-1	<1*E*+0	1.1*E*+0
P_5CB [118]	8.9*E*+0	9.4*E*+0	7.0*E*+0	7.5*E*+0	1.6*E*+0	6.8*E*+0
P_5CB [105]	3.2*E*+0	2.8*E*+0	2.0*E*+0	1.8*E*+0	<1*E*+0	1.6*E*+0
H_6CB [136]	4.3*E*+0	2.7*E*+0	2.7*E*+0	1.8*E*+0	7.2*E*-1	3.6*E*+0
H_6CB [151]	5.6*E*+0	3.9*E*+0	3.8*E*+0	2.7*E*+0	1.1*E*+0	4.8*E*+0
H_6CB [135+144]	4.4*E*+0	2.7*E*+0	3.2*E*+0	2.5*E*+0	7.1*E*-1	3.4*E*+0
H_6CB [149]	2.0*E*+1	1.4*E*+1	1.4*E*+1	1.0*E*+1	3.4*E*+0	1.5*E*+1
H_6CB [146]	2.6*E*+0	2.3*E*+0	1.9*E*+0	1.7*E*+0	5.0*E*-1	2.1*E*+0
H_6CB [153]	2.4*E*+1	1.9*E*+1	1.8*E*+1	1.3*E*+1	3.8*E*+0	1.8*E*+1
H_6CB [141]	5.2*E*+0	4.0*E*+0	3.6*E*+0	3.0*E*+0	7.1*E*-1	3.7*E*+0
H_6CB [137]	3.2*E*-1	3.8*E*-1	<1*E*+0	4.8*E*-1	<1*E*+0	3.6*E*-1
H_6CB [138+163]	3.2*E*+1	2.8*E*+1	2.4*E*+1	1.9*E*+1	4.3*E*+0	2.3*E*+1
H_6CB [167]	1.3*E*+0	9.6*E*-1	9.8*E*-1	6.4*E*-1	<1*E*+0	9.9*E*-1
H_6CB [156]	2.1*E*+0	2.0*E*+0	1.8*E*+0	1.1*E*+0	<1*E*+0	1.7*E*+0
H_6CB [157]	4.5*E*-1	3.1*E*-1	<1*E*+0	<1*E*+0	<1*E*+0	3.3*E*-1

(Continua)

(Tabella 3, continuazione, 2)

ANALITA [b]	BLANK 1	BLANK 2	BLANK H1	BLANK H2	BLANK 3	BLANK 4
	LIVELLO CUMULATIVO DELL'ANALITA (ng/estratto)					
H_7CB [176]	1.1*E*+0	7.3*E*-1	9.9*E*-1	8.9*E*-1	<1*E*+0	7.7*E*-1
H_7CB [178]	1.3*E*+0	7.6*E*-1	1.0*E*+0	8.6*E*-1	<1*E*+0	7.6*E*-1
H_7CB [187]	6.9*E*+0	5.1*E*+0	5.0*E*+0	4.1*E*+0	9.3*E*-1	4.3*E*+0
H_7CB [183]	4.2*E*+0	3.0*E*+0	2.5*E*+0	2.4*E*+0	8.0*E*-1	2.7*E*+0
H_7CB [174]	5.6*E*+0	4.2*E*+0	4.4*E*+0	3.7*E*+0	1.0*E*+0	4.5*E*+0
H_7CB [177]	3.3*E*+0	2.3*E*+0	2.4*E*+0	1.8*E*+0	8.3*E*-1	2.0*E*+0
H_7CB [171]	1.7*E*+0	1.3*E*+0	1.9*E*+0	1.3*E*+0	<1*E*+0	1.3*E*+0
H_7CB [180]	1.2*E*+1	8.7*E*+0	9.2*E*+0	7.0*E*+0	1.4*E*+0	8.0*E*+0
H_7CB [170+190]	6.6*E*+0	5.2*E*+0	5.5*E*+0	3.6*E*+0	1.5*E*+0	4.5*E*+0
O_8CB [202]	2.2*E*-1	9.8*E*-2	<1*E*+0	<1*E*+0	<1*E*+0	<1*E*+0
O_8CB [201]	5.5*E*-1	3.8*E*-1	7.3*E*-1	3.2*E*-1	<1*E*+0	5.8*E*-1
O_8CB [196+203]	9.6*E*-1	5.6*E*-1	5.7*E*-1	5.3*E*-1	<1*E*+0	5.5*E*-1
O_8CB [195]	2.6*E*-1	1.9*E*-1	<1*E*+0	<1*E*+0	<1*E*+0	<1*E*+0
O_8CB [194]	1.1*E*+0	4.4*E*-1	4.7*E*-1	4.6*E*-1	<1*E*+0	<1*E*+0
PCB totali	2.6*E*+2	2.0*E*+2	1.8*E*+2	1.5*E*+2	5.0*E*+1	1.9*E*+2

(a) Cfr. Tabella 2.

(b) Dall'alto, secondo l'ordine gascromatografico di emergenza: bifenili tri- (T_3CB), tetra- (T_4CB), penta- (P_5CB), esa- (H_6CB), epta- (H_7CB), e octa- (O_8CB) clorurati. Numerazione secondo Ballschmiter & Zell [1980].

(c) <1*E*+0 = <1. Il segno "<" è associato alla soglia di rilevamento; i valori preceduti da tale simbolo sono stati utilizzati nei calcoli dopo averli divisi per due.

(d) 9.0*E*-1 = 0.90. Tutti i valori arrotondati a due cifre.

Tabella 4. Livelli dei congeneri 2,3,7,8-clorosostituiti di PCDD e PCDF rilevati nei campioni di controllo ("blank") affiancati all'analisi di matrici di sedimento di fondo della laguna veneta.[a]

	BLANK 1	BLANK 2	BLANK H1	BLANK H2	BLANK 3	BLANK 4
ANALITA[b]	**LIVELLO CUMULATIVO DELL'ANALITA (pg/estratto)**					
T_4CDD *(D1)*	<6*E*+0[c]	<4*E*+0	<2*E*+0	<3*E*+0	<2*E*+0	<5*E*+0
P_5CDD *(D2)*	<3*E*+0	<2*E*+0	<3*E*+0	<3*E*+0	<4*E*+0	<4*E*+0
H_6CDD *(D3)*	<3*E*+0	<9*E*-1	<4*E*+0	<2*E*+0	<2*E*-1	<5*E*+0
H_6CDD *(D4)*	3.7*E*+0[d]	3.3*E*+0	<5*E*+0	<4*E*+0	<2*E*-1	<4*E*+0
H_6CDD *(D5)*	<4*E*+0	1.3*E*+0	<5*E*+0	<5*E*+0	<2*E*-1	<5*E*+0
H_7CDD *(D6)*	2.0*E*+1	1.3*E*+1	2.2*E*+1	1.8*E*+1	4.8*E*+0	1.6*E*+1
O_8CDD *(D7)*	3.9*E*+1	2.1*E*+1	3.7*E*+1	3.2*E*+1	1.6*E*+1	3.0*E*+1
T_4CDF *(F1)*	5.2*E*+0	4.5*E*+0	5.1*E*+0	5.3*E*+0	9.6*E*+0	8.3*E*+0
P_5CDF *(F2)*	<3*E*+0	<2*E*+0	<2*E*+0	<4*E*+0	<4*E*+0	<5*E*+0
P_5CDF *(F3)*	<3*E*+0	<2*E*+0	2.5*E*+0	<4*E*+0	<2*E*+0	<5*E*+0
H_6CDF *(F4)*	1.9*E*+1	6.8*E*+0	1.4*E*+1	1.3*E*+1	<8*E*+0	1.2*E*+1
H_6CDF *(F5)*	7.5*E*+0	<4*E*+0	5.2*E*+0	5.5*E*+0	<6*E*+0	<6*E*+0
H_6CDF *(F6)*	<7*E*+0	<6*E*+0	<4*E*+0	<5*E*+0	<8*E*+0	<8*E*+0
H_6CDF *(F7)*	<6*E*+0	<5*E*+0	<3*E*+0	<5*E*+0	<7*E*+0	<7*E*+0
H_7CDF *(F8)*	7.6*E*+1	2.9*E*+1	4.7*E*+1	3.6*E*+1	9.7*E*+0	3.0*E*+1
H_7CDF *(F9)*	1.3*E*+1	<5*E*+0	1.1*E*+1	9.0*E*+0	<3*E*+0	6.8*E*+0
O_8CDF *(F10)*	9.9*E*+1	3.0*E*+1	6.3*E*+1	7.4*E*+1	1.0*E*+1	4.0*E*+1
PCDD+PCDF totali	3.0*E*+2	1.2*E*+2	2.2*E*+2	2.1*E*+2	7.3*E*+1	1.7*E*+2
PCDD+PCDF (I-TE)[e]	1.0*E*+1[f]	6.1*E*+0[f]	7.2*E*+0	7.3*E*+0[f]	5.5*E*+0[f]	9.4*E*+0[f]

(a) Cfr. Tabella 2.

(b) Dall'alto, in ordine IUPAC (in particolare: D3, 1,2,3,4,7,8-H_6CDD; D4, 1,2,3,6,7,8-H_6CDD; D5, 1,2,3,7,8,9-H_6CDD; F2, 1,2,3,7,8-P_5CDF; F3, 2,3,4,7,8-P_5CDF; F4, 1,2,3,4,7,8-H_6CDF; F5, 1,2,3,6,7,8-H_6CDF; F6, 1,2,3,7,8,9-H_6CDF; F7, 2,3,4,6,7,8-H_6CDF; F8, 1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF; F9, 1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF).

(c) <6*E*+0 = <6. Il segno "<" è associato alla soglia di rilevamento; i valori preceduti da tale simbolo sono stati utilizzati nei calcoli dopo averli divisi per due.

(d) 3.7*E*+0 = 3.7. Tutti i valori arrotondati a due cifre.

(e) Valori totali espressi in "equivalenti di diossina" mediante conversione con la scala TEF internazionale (cfr. #6.3).

(f) Dato scarsamente o non rappresentativo (cfr. #7.3).

Tabella 5. Variazioni estreme (intervalli) delle efficienze di recupero percentuali (*R %*) dei traccianti marcati aggiunti ai "pool" ed ai campioni di controllo ("blank").[a]

TRACCIANTI IPA[b]					
Antracene	*R%*,	31–101	Benzo[a]pirene	*R%*,	29–113
Benzo[a]antracene		60–124	Crisene		72–123
Benzo[b]fluorantene		64–115	Dibenzo[a,h]antracene		12–103
Benzo[k]fluorantene		50–118	Indeno[1,2,3-cd]pirene		42–102
TRACCIANTI PCB[c]					
T_3CB [28]	*R%*,	51–145	H_6CB [138]	*R%*,	77–109
T_4CB [52]		65–97	H_6CB [153]		74–104
P_5CB [101]		76–98	H_7CB [178]		82–153
P_5CB [105]		32–96	H_7CB [180]		78–128
P_5CB [118]		71–101	O_8CB [202]		74–101
TRACCIANTI PCDD e PCDF[c]					
2,3,7,8-T_4CDD	*R%*,	60–99	2,3,7,8-T_4CDF	*R%*,	85–209[d]
1,2,3,7,8-P_5CDD		69–105	2,3,4,7,8-P_5CDF		74–128
1,2,3,7,8,9-H_6CDD		49–109	1,2,3,4,7,8-H_6CDF		53–97
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		41–105	1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		71–131
O_8CDD		32–110			
TRACCIANTI PESTICIDI					
DDE[e]	*R%*,	14–127	HCB[c]	*R%*,	14–78
DDT[e]		20–101			

(a) Cfr. Tabelle 1 e 2. Ogni insieme numerico (intervallo) è costituito da: N = 20 dati per i PCB, le PCDD, ed i PCDF ("Batch" 1–4); N = 18 dati per gli IPA, in quanto il "Batch" R sostituisce *in toto* il "Batch" 2 e parzialmente il "Batch" 4 (SLV-70-U/R al posto del corrispondente); N = 14 dati per i pesticidi, in quanto le efficienze di recupero sono quelle relative alle frazioni degli estratti purificati ove effettivamente sono stati determinati gli analiti, e peraltro non sono incluse le efficienze di recupero dei campioni di controllo. In alcuni casi (cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabelle 8 e 9), la determinazione dei pesticidi è stata eseguita su matrici "pool" di peso molto limitato.

(b) Marcati integralmente con idrogeno-2.

(c) Marcati integralmente con carbonio-13.

(d) L'efficienza di recupero del T_4CDF marcato appare frequentemente sovradimensionata a causa di interferenze analitiche. Questo fenomeno, che determina una concomitante sottostima nell'analita corrispondente, non è stato corretto.

(e) Marcati con carbonio-13.

Tabella 6. Confronto tra i risultati ottenuti nei laboratori dell'ISS in relazione al rilevamento di PCDD, PCDF, ed alcuni metalli pesanti in tre matrici di sedimento di fondo lagunare,[a] ed i risultati ottenuti per gli stessi analiti e matrici dal laboratorio di controllo (CR). I valori numerici sono preferenzialmente arrotondati a due cifre.

MATRICE[b]	SLV-20-U			SLV-60-U			SLV-140-U		
ANALITA	**ISS**	**CR-1**	**Δ (%)[c]**	**ISS**	**CR-3**	**Δ (%)**	**ISS**	**CR-2**	**Δ (%)**
POLICLORODIBENZODIOSSINE E POLICLORODIBENZOFURANI[d]									
2,3,7,8-T_4CDD	<8*E*-1[e]	5.2*E*-1[f]	—	6.7*E*+0	8.4*E*+0	20	<4*E*-2	2.6*E*-2	—
1,2,3,7,8-P_5CDD	<7*E*-1	2.3*E*+0	—	1.9*E*+1	2.3*E*+1	17	<8*E*-2	5.2*E*-2	—
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	4.3*E*+0	4.8*E*+0	10	3.8*E*+1	4.7*E*+1	19	<8*E*-2	5.8*E*-1	—
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	5.1*E*+0	6.1*E*+0	16	3.3*E*+1	4.2*E*+1	21	<6*E*-2	1.1*E*-1	—
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	1.0*E*+1	3.8*E*+0	-160	5.6*E*+1	2.9*E*+1	-93	<7*E*-2	<5*E*-2	—
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	8.0*E*+1	8.9*E*+1	10	5.8*E*+2	5.3*E*+2	-9.4	3.4*E*+0	2.5*E*+0	-36
O_8CDD	6.9*E*+2	6.3*E*+2	-9.5	2.6*E*+3	2.3*E*+3	-13	1.8*E*+1	1.8*E*+1	≈0
2,3,7,8-T_4CDF	1.2*E*+1	1.9*E*+1	37	2.0*E*+2	1.5*E*+2	-30	7.1*E*-1	6.6*E*-1	-7.6
1,2,3,7,8-P_5CDF	1.1*E*+1	1.6*E*+1	31	2.8*E*+2	3.0*E*+2	6.7	4.2*E*-1	4.6*E*-1	8.7
2,3,4,7,8-P_5CDF	1.1*E*+1	1.3*E*+1	15	2.0*E*+2	1.6*E*+2	-22	4.6*E*-1	3.6*E*-1	-28
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	7.0*E*+1	7.5*E*+1	6.7	2.2*E*+3	2.0*E*+3	-10	1.7*E*+0	1.6*E*+0	-6.2
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	2.1*E*+1	2.4*E*+1	13	6.5*E*+2	5.8*E*+2	-12	6.3*E*-1	4.9*E*-1	-29
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	<3*E*+0	2.3*E*+0	—	6.0*E*+1	6.5*E*+1	7.7	<4*E*-1	<5*E*-2	—
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	8.6*E*+0	2.2*E*+1	61	2.9*E*+2	4.6*E*+2	37	5.3*E*-1	5.5*E*-1	3.6
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	1.7*E*+2	2.0*E*+2	15	5.9*E*+3	3.4*E*+3	-74	5.1*E*+0	4.4*E*+0	-16
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	1.8*E*+1	3.3*E*+1	45	9.1*E*+2	1.3*E*+3	30	4.6*E*-1	6.3*E*-1	27
O_8CDF	3.3*E*+2	3.1*E*+2	-6.5	1.5*E*+4	8.6*E*+3	-74	9.4*E*+0	6.9*E*+0	-36
PCDD+PCDF totali	1.4*E*+3	1.5*E*+3	0.52	2.9*E*+4	2.0*E*+4	-45	4.1*E*+1	3.7*E*+1	-10
PCDD+PCDF (I-TE)[g]	2.4*E*+1	2.9*E*+1	18	5.7*E*+2	5.2*E*+2	-11	8.0*E*-1	7.6*E*-1	-4.8

(Continua)

(Tabella 6, continuazione, 2)

	MATRICE[b]	SLV-20-U			SLV-60-U			SLV-140-U		
ANALITA		ISS	CR-1	Δ (%)[c]	ISS	CR-3	Δ (%)	ISS	CR-2	Δ (%)
METALLI PESANTI[h]										
Cu		2.97*E*+2[i]	2.2*E*+2	-35	2.47*E*+2	2.3*E*+2	-7.4	1.31*E*+1	1.4*E*+1	6.4
Hg		2.08*E*+0	3.5*E*+0	41	1.42*E*+1	1.4*E*+1	-1.4	2.86*E*-1	4.8*E*-1	40
Pb		9.71*E*+1	9.2*E*+1	-5.5	2.82*E*+2	2.8*E*+2	-0.71	1.14*E*+1	1.0*E*+1	-14
Zn		5.91*E*+2	8.3*E*+2	29	1.82*E*+3	3.4*E*+3	46	2.22*E*+0	4.8*E*+1	95

(a) Cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabelle 6 e 8.

(b) Cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabella 2. Dei *pool* originali sono state messe a disposizione del laboratorio di controllo porzioni da 40 g ciascuna.

(c) Scarto percentuale riferito al valore di controllo. Gli scarti sui valori cumulativi sono stati calcolati prima degli arrotondamenti.

(d) In pg/g di matrice secca.

(e) <8*E*-1 = <0.8. Il segno "<" è associato alla soglia di rilevamento; i valori preceduti da tale simbolo sono stati utilizzati nei calcoli dopo averli divisi per due.

(f) 5.2*E*-1 = 0.52.

(g) Valori totali espressi in "equivalenti di diossina" mediante conversione dei risultati analitici con la scala TÉF internazionale (cfr. #6.3).

(h) In µg/g di matrice secca.

(i) 2.97*E*+2 = 297.

Tabella 7. Confronto tra i risultati ottenuti nel laboratorio dell'ISS in relazione al rilevamento di PCB ed IPA in due matrici di sedimento di fondo lagunare,[a] ed i risultati ottenuti per gli stessi analiti e matrici dal laboratorio di controllo (RF). I valori numerici sono arrotondati a due cifre.

MATRICE[b]	SLV-10-U			SLV-70-U		
ANALITA	ISS	RF-2	Δ (%)[c]	ISS	RF-2	Δ (%)
POLICLOROBIFENILI[d]						
T_3CB	3.9*E*+0[e]	9.3*E*+0	59	8.8*E*+0	2.6*E*+1	66
T_4CB	4.5*E*+1	3.3*E*+1	-38	9.5*E*+1	7.4*E*+1	-28
P_5CB	1.3*E*+2	1.1*E*+2	-21	1.5*E*+2	1.2*E*+2	-21
H_6CB	1.3*E*+2	1.0*E*+2	-27	1.6*E*+2	1.0*E*+2	-63
H_7CB	6.4*E*+1	2.9*E*+1	-120	1.0*E*+2	6.0*E*+1	-75
PCB totali	3.7*E*+2	2.8*E*+2	-33	5.2*E*+2	3.8*E*+2	-36
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI[d,f]						
B[a]A	2.7*E*+3	3.8*E*+3	30	2.0*E*+3	2.5*E*+3	19
B[b+j+k]Fl	5.3*E*+3	6.9*E*+3	23	4.2*E*+3	5.8*E*+3	28
B[a]P	3.0*E*+3	4.3*E*+3	31	2.3*E*+3	2.8*E*+3	17
DB[ah]A	4.9*E*+2	8.6*E*+2	43	3.5*E*+2	5.7*E*+2	39
IP	2.0*E*+3	2.2*E*+3	9.1	1.8*E*+3	1.7*E*+3	-5.9
IPA totali	1.3*E*+4	1.8*E*+4	26	1.1*E*+4	1.3*E*+4	20

(a) Cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabelle 3 e 4.

(b) Cfr. di Domenico *et al.* [1996], Tabella 2. Dei *pool* originali sono state messe a disposizione del laboratorio di controllo porzioni da 30 g ciascuna.

(c) Scarto percentuale riferito al valore di controllo. Gli scarti sui valori cumulativi sono stati calcolati prima degli arrotondamenti.

(d) In ng/g di matrice secca.

(e) 3.9*E*+0 = 3.9.

(f) Limitati ai componenti di maggiore interesse tossicologico.

BIBLIOGRAFIA

AHLBORG, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., Brouwer, A., Derks, H.J.G.M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, C., Wærn, F., Younes, M., and Yrjänheikki, E. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere* 1994, 28: 1049-1067.

BERLINCIONI, M., di Domenico, A., Fanelli, R., Palma, S., Zapponi, G. Detection of polychlorodibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorodibenzofurans (PCDFs) in soil samples. *Chemosphere* 1989, 19: 501-506.

CAROLI, S., Beccaloni, E., Fornarelli, L., Delle Femmine, P., Mancini, M., Gallorini, M., Záray, Gy. Reference materials for the determination of elements in Mediterranean marine ecosystems. *Acta Chimica Hungarica* 1991, 128: 507-518.

CATTABENI, F., di Domenico, A., Merli, F. Analytical procedures to detect 2,3,7,8-TCDD at Seveso after the industrial accident of July 10, 1976. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1986, 12: 35-52.

CCTN. Valutazione tossicologica delle policlorodibenziodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) in riferimento alla loro presenza nell'ambiente, 1988, pp. 5-55. *Serie Relazioni 89/3*. Istituto Superiore di Sanità (Roma).

COSTANTINI, S., Giordano, R., Ciaralli, L., Vernillo, I., Rubbiani, M., Rinaldi, S., Beccaloni, E., Musmeci, L., Chirico, M., Piccioni, A. Valutazione Sperimentale dei Livelli di Mercurio, Cadmio, e Piombo in Alcuni Componenti dell'Ecosistema Marino Italiano, 1992. *ISTISAN 92/20*. Istituto Superiore di Sanità (Roma).

DE FELIP, E., di Domenico, A., Grande, M., Pazzaglia, R., Falleni, M. Fast gas chromatographic assessment of polychlorobiphenyl levels in wall plaster coats. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1990a, 38: 607-616.

DE FELIP, E., di Domenico, A., Turrio, L., Volpi, F., Merli, F. Analytical approaches and criteria to define environmental contamination from an accidental polychlorobiphenyl (PCB) spillage.*Toxicological and Environmental Chemistry* 1990b, 29: 37-46.

DE FELIP, E., di Domenico, A., Falleni, M., Ferri, F., Iacovella, N., Menale, G., Tafani, P., Tommasino, G., Turrio Baldassarri, L. Polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran levels in dielectric fluids containing polychlorobiphenyls. *Toxicological and Environmental Chemlistry* 1994, 46: 239-260.

DI DOMENICO, A., De Felip, E., Ferri, F., Iacovella, N., Miniero, R., Scotto di Tella, E., Tafani, P., Turrio Baldassarri, L. Determination of the composition of complex chemical mixtures in the soil of an industrial site. *Microchemical Journal* 1992, 46: 48-81.

DI DOMENICO, A., Ferri, F., Iacovella, N., La Rocca, C., Lupi, C., Miniero, R., Rodriguez, F., Scotto di Tella, E., Silvestri, S., Turrio Baldassarri, L., Volpi, F. *Accertamenti Analitici per il Rilevamento di Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani in Campioni Ambientali Prelevati presso l'ACNA di Cengio e nell'Ambiente Circostante - Area con Priorità 01 - Parte II*. Rapporto per il Ministero dell'Ambiente, 1993 (Roma).

DI DOMENICO, A., La Rocca, C., Rodriguez, F., Conti, L., Crebelli, R., Crochi, B., Ferri, F., Iacovella, N., Turrio Baldassarri, L., Ziemacki, G. Ecotossicologia ed Effetti Biologici di Inquinanti Inorganici ed Organici nel Sistema Lagunare Veneziano. Caratterizzazione dei Microinquinanti Chimici a Maggiore Potenziale Mutageno nei Mitili e nel Loro Habitat, 1995a. *ISTISAN 95/3*. Istituto Superiore di Sanità (Roma).

DI DOMENICO, A., Lupi, C., De Felip, E., Ferri, F., Iacovella, N., Miniero, R., Scotto di Tella, E., Tafani, P., Turrio Baldassarri, L., Volpi, F. Clusters of kin analytes: Detection thresholds of individual

components and representativeness of cumulative results. In *Organohalogen Compounds*, 1995b, Vol. 23, pp. 165-170. Bolt, D., Clement, R., Fiedler, H., Harrison, B., Ramamoorthy, S., Reiner, E., Eds. (Edmonton).

DI DOMENICO, A., Turrio Baldassarri, L., Ziemacki, G. Relazione di Perizia Tecnica sulla Qualità e la Quantità dell'Impatto Antropico nella Laguna Veneta, Volumi I e II, 1996. *Procedimento No. 7105/95/N R.G.N.R.*, Procura della Repubblica presso la Pretura Circondariale di Venezia.

FANELLI, R., Bertoni, M.P., Bonfanti, M., Castelli, M.G., Chiabrando, C., Martelli, G.P., Noè, M.A., Noseda, A., Sbarra, C. Routine analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in biological samples from the contaminated area of Seveso, Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1980, 24: 818-823.

GOERLITZ, D.F. and Law, L.M. Note on removal of sulfur interferences from sediment extracts for pesticide analysis. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1971, 6: 9-10.

IARC. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42*, Supplement 7. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, 1987 (Lyon).

LA ROCCA, C., di Domenico, A., Iacovella, N., Miniero, R., Turrio Baldassarri, L. Presence of microcontaminants in molluscs and sediments of the north Adriatic sea. In *Proceedings of the 3rd International Workshop on Study and Prediction of Pesticide Behaviour in Soils, Plants, and Aquatic Systems*, 1991, pp. 403-410. Mansour, M., Ed., GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (Neuherberg).

LA ROCCA, C., Conti, L., Crebelli, R., Crochi, B., Iacovella, N., Rodriguez, F., Turrio Baldassarri, L., di Domenico A. PAH content and mutagenicity of marine sediments from the Venice lagoon. *Ecotoxicology and Environmental* Safety 1996, 33: 236-245.

LARSEN, B.R., Turrio Baldassarri, L., Nilsson, T., Iacovella, N., di Domenico, A., Montagna, M., Facchetti, S. Toxic PCB congeners and organochlorine pesticides in Italian human milk. *Ecotoxicoloy and Environmental Safety* 1994, 28: 1-13.

LITEANU, C. and Rîca, I. *Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis*. Ellis Horwood Limited (Chichester), 1980.

LOENING, L.K. and Merritt, J.E. Some aids for naming polycyclic aromatic hydrocarbons and their heterocyclic analogs. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism, and Measurement*, 1983, pp. 819-843. Cooke, M. and Dennis, A.J., Eds., Battelle Press (Columbus).

MENICHINI, E., di Domenico, A., Bonanni, L., Corradetti, E., Mazzanti, L., Zucchetti, G. Reliability assessment of a gas chromatographic method for polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil. *Journal of Chromatography* 1991, 555: 211-220.

NATUSCH, D.F.S. and Tomkins, B.A. Isolation of polycyclic organic compounds by solvent extraction with dimethyl sulfoxide. *Analytical Chemistry* 1978, 50: 1429-1434.

PARKINSON, A. and Safe, S. Mammalian biologic and toxic effects of PCBs. In *Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology - Environmental Toxin Series (Vol. 1)*, 1987, pp. 49-75. Safe, S. and Hutzinger, O., Eds., Springer-Verlag (Berlin).

SAFE, S. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *CRC Critical Reviews in Toxicology* 1990, 21: 51-88.

SAFE, S., Yao, C., Davis, D. Development of toxic equivalency factors for polychlorinated biphenyls (PCBs). In *Organohalogen Compounds*, 1990, Vol. 2, pp. 55-59. Hutzinger, O. and Fiedler, H., Eds., Ecoinforma Press (Bayreuth).

SAFE, S., Rodriguez, L.V., Goldstein, L.S. Toxic equivalency factor approach for risk assessment of combustion by-products. *Toxicological and Environmental Chemistry* 1995, 49: 181-191.

TURRIO BALDASSARRI, L., di Domenico, A., Fulgenzi, A.R., Iacovella, N., La Rocca, C. Differences in polychlorobiphenyl (PCB) contamination patterns in various environmental matrices. *The Science of the Total Environment* 1993a *(Supplement 1993)*, 1439-1451.

TURRIO BALDASSARRI, L., di Domenico, A., Fulgenzi, A., Iacovella, N., Bocca, A., Larsen, B.R. GC-MS determination of HCB, DDT, DDE, and selected PCB congeners in cow's milk. *Fresenius Environmental Bulletin* 1993b, 2: 370-374.

TURRIO BALDASSARRI, L., di Domenico, A., Iacovella, N., La Rocca, C., Rodriguez, F. PCB, PCDD, and PCDF contamination of sediments from the Venice lagoon. In *Organohalogen Compounds*, 1994a, Vol. 20, pp. 183-186. Fiedler, H., Hutzinger, O., Bergman, Å., Oehme, M., Ramamoorthy, S., Sakai, S., Eds., Department of Environmental and Sanitary Engineering, Kyoto University (Kyoto).

TURRIO BALDASSARRI, L., De Felip, E., di Domenico, A., Ferri, F., Iacovella, N., Longo, O.A., Miniero, R., Scotto di Tella, E., Volpi, F. PCDDs, PCDFs, PCBs in the soil of an industrial site. I. Outline and evaluation of the analytical method. *Fresenius Environmental Bulletin* 1994b, 3: 281-286.

TURRIO BALDASSARRI, L., Bocca, A., di Domenico, A., Fulgenzi, A.R., Iacovella, N., La Rocca, C. PCB contamination in samples from the Italian diet, dairy products, and agricultural soil. *Microchemical Journal* 1995, 51: 191-197.

TURRIO BALDASSARRI, L., di Domenico, A., Fulgenzi, A.R., La Rocca, C., Iacovella, N., Rodriguez, F., Volpi, F. Influence of relative response factor in the determination of organic microcontaminants with isotopically labeled standards. *Mikrochimica Acta* 1996, April issue.

US EPA. Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 Update. *EPA/625/3-89/016*. Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency, 1989 (Washington).

VAN DEN BERG, M., Bosveld, B., Ahlborg, U. The use of TEFs for environmental risk assessment. In *Organohalogen Compounds*, 1995 , Vol. 26, pp. 277-282. Clement, R., Fitzpatrick III, E., Krewski, D., Munroe, I., Van Nes, G., Oehme, M., Ramamoorthy, S., Eds. (Edmonton).

WENNING, R.J. and Iannuzzi, T.J. Perspectives on the toxicity equivalency approach to quantify the effects of coplanar polychlorinated biphenyls in ecological risk assessment. In *Organohalogen Compounds*, 1995, Vol. 26, pp. 283-285. Clement, R., Fitzpatrick III, E., Krewski, D., Munroe, I., Van Nes, G., Oehme, M., Ramamoorthy, S., Eds. (Edmonton).

ZAPPONI, G.A. and Valente, P. Stima quantitativa del rischio di tumore polmonare da IPA. In *Idrocarburi Policiclici Aromatici: Basi Scientifiche per la Proposta di Linee-Guida*, 1991, pp. 142-153. *ISTISAN* 91/27. Menichini, E. and Rossi, L., Eds., Istituto Superiore di Sanità (Roma).

ZAPPONI, G.A. and Valente, P. Quantitative risk estimate of PAH-associated lung cancer. In *Opinion Adopted by the Italian National Advisory Toxicological Committee on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 1992, pp. 10-21. *Serie Relazioni 92/4*. Menichini, E., Ed., Istituto Superiore di Sanità (Roma).

APPENDICE 1

Acronimi e abbreviazioni

A	antracene
B[a]A	benzo[a]antracene
B[b+j+k]Fl	somma di benzo[b]-, benzo[j]-, e benzo[k]fluorantene
B[a]P	benzo[a]pirene
B[ghi]Pe	benzo[ghi]perilene
Cr	crisene
DB[ah]A	dibenzo[a,h]antracene
DDE	1,1'-(2,2-dicloroetenilidene)-bis(4-clorobenzene)
DDT	1,1'-(2,2,2-tricloroetilidene)-bis(4-clorobenzene)
ECD	*electron capture detector*
FID	*flame ionization detector*
GC	gascromatografia, e terminologia derivata
GC-MS	gascromatografia in *tandem* con spettrometria di massa, e terminologia derivata
HCB	esaclorobenzene
HR	alta risoluzione
IP	indeno[1,2,3,-cd]pirene
ISS	Istituto Superiore di Sanità
LR	bassa risoluzione
NRBS	*nonrandom background signal*
SIM	*selected ion monitoring*
SPI	*septum-equipped programmable injector*
TEF	*toxicity equivalency factor*

Ricorrono, infine, anche i seguenti prefissi: T_3, tri; T_4, tetra; P_5, penta; H_6, esa; H_7, epta; O_8, octa. Tali prefissi indicano il grado di sostituzione di un gruppo omologo (es. T_3CB, triclorobifenili; H_7CDF, eptaclorodibenzofurani). La "diossina" o TCDD è riportata più propriamente come 2,3,7,8-T_4CDD.

APPENDICE 2

Tecniche di campionamento per suolo e sedimenti fluviali e piezometrici

Le tecniche di campionamento di seguito descritte si riferiscono allo studio sui livelli di PCDD, PCDF, e PCB nel terreno all'interno dell'area industriale dello stabilimento chimico ACNA C.O. di Cengio (Savona) [di Domenico *et al.*, 1992] e nell'area circostante. La tipologia dei campioni prelevati comprende terreno esterno all'insediamento industriale, sedimento fluviale del fiume Bormida che scorre in prossimità dello stesso, terreno all'interno dell'insediamento presumibilmente contaminato, e sedimento di pozzetti piezometrici.

Il terreno esterno e il sedimento fluviale sono stati campionati mediante spalatura manuale controllata. In entrambi i casi è stata stabilita l'estensione della superficie da campionare (approssimativamente, da 0.1 a 0.3 m^2) e lo spessore dello strato superficiale da asportare (10–30 cm) [di Domenico *et al.*, 1993]. Inoltre, il prelievo di campioni di suolo dall'ambiente generale è stato effettuato anche inserendo nello strato superficiale del suolo (approssimativamente, i primi 7 cm) un carotiere metallico cilindrico ($Ø_i$, 7 cm). Ad ogni sito erano prelevate 10 "carote" contigue che venivano raccolte, riunite, e grossolanamente omogeneizzate in uno stesso contenitore di politene per costituire un unico campione; l'estensione della superficie sito-specifica campionata era pari a circa 0.0385 m^2. La procedura descritta rientra nelle pratiche normalmente adottate da questo laboratorio ed è in accordo con le pertinenti linee-guida della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale [CCTN, 1988].

Il prelevamento dei campioni di sedimento dal fondo dei piezometri all'interno dell'insediamento industriale è stato effettuato mediante l'impiego di un campionatore costruito *ad hoc*, costituito da un'asta cava in acciaio inox (lunghezza, 0.6 m; $Ø_i$, 30 mm) con corona e valvole a sfera. Inoltre, all'interno dello stabilimento, a causa della tipologia di contaminazione del terreno industriale (depositi storici), è stata adottata la tecnica di prelievo del carotaggio continuo. Con questa tecnica sono stati effettuati dei sondaggi a carotaggio totale, al fine di attraversare tutta la massa dei rifiuti solidi ivi depositati, i sottostanti terreni di deposito fluviale recente, ed il sottostante substrato roccioso. La profondità massima raggiunta è stata, in questo caso, di 25.5 m.

Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità
e Responsabile scientifico: Giuseppe Benagiano

Direttore responsabile: Vilma Alberani

Stampato dal Servizio per le attività editoriali
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA

La riproduzione parziale o totale dei Rapporti *e* Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.

Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Roma, dicembre 1999 (n. 4) 8° Suppl.

La responsabilità dei dati scientifici e tecnici
pubblicati nei Rapporti *e* Congressi ISTISAN *è dei singoli autori*