

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'

**Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità
"Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento"**

**Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)
Metodo gascromatografico**

A cura di G. Viviano e S. Fuselli

Laboratorio di Igiene Ambientale

Istituto Superiore di Sanità, Roma

Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità "Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento".
Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Metodo gascromatografico.

G. Viviano, S. Fuselli (Ed)

Dic 90, 14 p. Rapporti ISTISAN 90/33 (In Italiano)

Viene proposta una metodica per la determinazione analitica gascromatografica di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle emissioni di impianti di incenerimento. Questa metodica integra quella già pubblicata dallo stesso Gruppo di Studio Emissioni Atmosferiche da Impianti di Incenerimento nel rapporto ISTISAN 88/19 "Campionamento e dosaggio di micropollutanti in flussi gassosi convogliati". Per la parte di campionamento ed estrazione si fa riferimento alle metodiche già descritte nel citato rapporto. L'analisi per la determinazione degli IPA viene descritta partendo dall'estratto organico dei campioni: procedure di purificazione, concentrazione, condizioni analitiche, analisi, resoconto.

Parole chiave: Analisi gascromatografica (hrGC), Emissioni, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Micropollutanti organici.

Istituto Superiore di Sanità, Rome (Italy)

Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità "Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento" (Study group of the Italian National Institute of Health "Atmospheric emissions from incinerator plants"). Sampling and dosage of micropollutants in incinerator emissions. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), gaschromatographic method.

G. Viviano, S. Fuselli (Eds)

Dec 90, 14 p. Rapporti ISTISAN (ISTISAN Reports) 90/33 (In Italian)

A method is proposed for determining Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in incinerator emissions. This method integrates the one already published by this study group on Atmospheric Emissions from Incinerator Plants in ISTISAN report 88/19 entitled "Campionamento e Dosaggio di micropollutanti in flussi gassosi convogliati" (Sampling and dosage of micropollutants in emissions). Reference can be made to the above mentioned report for more details regarding the sampling and extraction methods. The analysis for determining PAH is described starting from the organic extract of samples: procedures of purification, concentration, analytic conditions, analysis and conclusions.

Key words: Emission monitoring, Gaschromatographic analysis (hrGC), Organic micropollutants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).

Premessa

Le problematiche ambientali connesse con lo smaltimento dei rifiuti sono state oggetto in questi anni, di numerose iniziative sia sul campo della ricerca che della normativa, tese a regolamentare tale settore.

La necessità di fornire indicazioni atte a portare maggiore chiarezza in tale importante settore ha sollecitato numerosi interventi; in particolare, a seguito di specifiche richieste del Ministero della Sanità, è stato attivato presso l'Istituto Superiore di Sanità, che peraltro segue da tempo queste problematiche, un Gruppo di Studio (GdS) "Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento".

Detto gruppo ha iniziato i suoi lavori nel dicembre 1986 con la partecipazione di esperti del Ministero della Sanità e dell'Ambiente, delle Regioni, del CNR, dell'ISPESL ed anche di singoli esperti di Università, dell'UNICHIM, di alcuni settori dell'industria, che vengono di volta in volta invitati a collaborare.

Lo scopo che il GdS si propone è quello di fare il punto della situazione attuale in Italia degli impianti di incenerimento (cicli tecnologici, emissioni, fattori di emissione, contenimento del carico inquinante) e di esaminare il problema del campionamento e della successiva analisi delle emissioni di questi impianti.

Le metodiche che qui si propongono vengono già utilizzate con buoni risultati sia in termini di praticità e flessibilità di applicazione, sia dal punto di vista analitico.

Va tuttavia ricordato come l'utilizzo di qualsiasi metodica di rilevamento e di analisi vada modulato di volta in volta a seconda della situazione specifica da affrontare. A tale proposito si ricorda che i metodi proposti dal GdS, pur essendo già in uso, sono tuttavia in corso di ulteriore verifica fra vari Laboratori.

Il presente lavoro è stato elaborato con la collaborazione del Gruppo di Lavoro "Emissioni" dell'UNICHIM, coordinato dal Perito Industriale Sig. Aurelio Quercia.

Si ritiene che i lavori di questo GdS possano costituire un concreto punto di riferimento per operatori di settore, in particolare per la elaborazione di Linee Guida e Normative che possano portare un pratico contributo alla soluzione dei problemi legati alla gestione dei rifiuti.

Il Coordinatore del GdS

Dott. Giuseppe Viviano

Reparto: Metodologie per la Tutela dell'Ambiente
Laboratorio di Igiene Ambientale
Istituto Superiore di Sanità, Roma

COMPONENTI DEL GRUPPO DI STUDIO ED ENTE DI APPARTENENZA

Leonello Angelini	Ministero dell'Ambiente
Domenico Brocco	CNR Roma
Giancarlo Canciani	Regione Liguria
Riccardo Cenerini	AMIU Bologna
Saverio Ciriminna	Regione Sicilia
Eli Cosma	Regione Veneto
Carla Contardi	Regione Piemonte
Anna M. Cultrera	Regione Umbria
Vincenzo Di Croce	Regione Basilicata
Alessandro di Domenico	Istituto Superiore di Sanità
Iris Flacco	Regione Abruzzo
Gianni Frizzera	Provincia Autonoma di Trento
Sergio Fuselli	Istituto Superiore di Sanità
Luca Lepore	ISPESL
Marina Lucchini	Regione Lombardia
Michele Marras	Regione Sardegna
Franco Merli	Istituto Superiore di Sanità
Luciano Morselli	Università di Bologna
Eugenio Pacelli	Regione Lazio
Piero Pagotto	Regione Emilia Romagna
Gilberto Paoloni	Regione Marche
Augusto Piccioni	Istituto Superiore di Sanità

Elio Ramaglia	Regione Campania
Martino Raffaele Repole	Regione Puglia
Mario Romanelli	Regione Toscana
Mauro Rotatori	CNR Roma
Luciano Seller	Ministero della Sanità
Antonio Senni	Ministero dell'Ambiente
Raffaele Vistocco	Provincia A. Bolzano
Giuseppe Viviano (Coordinatore)	Istituto Superiore di Sanità
Giovanni Zapponi	Istituto Superiore di Sanità
Giovanni Ziemacki	Istituto Superiore di Sanità

COMITATO DI REDAZIONE

Moreno Berlincioni	P.M.P. Firenze
Sergio Fuselli	Istituto Superiore di Sanità
Luciano Morselli	Università di Bologna
Giovanni Muccioli	ANIC Ravenna
M. Laura Speranza	Provincia di Roma (Sett. Ambiente)
Giuseppe Viviano	Istituto Superiore di Sanità
Giovanni Ziemacki	Istituto Superiore di Sanità

Gli altri documenti del GdS Istituto Superiore di Sanità "Emissioni atmosferiche da Impianti di Incenerimento", Laboratorio di Igiene Ambientale, Reparto Metodologie per la Tutela dell'Ambiente, già pubblicati nei Rapporti ISTISAN sono:

- "CAMPIONAMENTO E DOSAGGIO DI MICROINQUINANTI IN FLUSSI GASSOSI E CONVOGLIATI":
 - A) Campionamento.
 - B) Determinazione delle Policlorodibenzodiossine (PCDD) e dei Policlorodibenzofurani (PCDF) - Metodo Gascromatografico e Spettrometria di Massa.
 - C) Determinazione dei metalli - Metodo per Spettrofotometria di Assorbimento Atomico.
 - C.1) Determinazione del Mercurio totale - Metodo ad Assorbimento Atomico.

(Rapporto ISTISAN 88/19)

- "CENSIMENTO DEGLI IMPIANTI DI INCENERIMENTO DI RIFIUTI NEL TERRITORIO NAZIONALE"
Lavoro svolto in collaborazione con il progetto "RIRI" (Rilevamento dati sulla produzione e smaltimento dei rifiuti)

(Rapporto ISTISAN 88/37)

- "CICLI TECNOLOGICI DI TERMODISTRUZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI".

(Rapporto ISTISAN 89/15)

DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) - METODO GASCROMATOGRAFICO

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) particellari ed allo stato vapore in aeriformi convogliati. Il metodo consente la identificazione ed il dosaggio degli IPA; a titolo di esempio in tabella 1 si riportano in ordine di eluizione gascromatografica gli IPA indicati come prioritari dall'Environmental Protection Agency (EPA) per la ricerca nelle acque compresi i due standard interni.

Va sottolineato che, quanto alle determinazioni quantitative, i risultati relativi alle specie più volatili, in particolare i primi quattro IPA della tabella 1, possono essere inficiati da notevoli incertezze data la loro relativa volatilità, a seguito della quale vaporizzano in misura non riproducibile assieme al toluene utilizzato per l'estrazione dai campioni.

Per l'analisi di campioni di emissioni aventi masse pari a 1 g (se particolati), ovvero volumi pari a 1000 ml (se condensati), il metodo consente di valutare concentrazioni di IPA individuali maggiori di 0,1 µg/g ovvero 0,1 µg/l.

2. Principio del metodo

Un'aliquota degli estratti organici provenienti dalla estrazione del materiale particellare, dalla condensa e dai vapori non condensati (vedi fig. 1) viene concentrata, purificata e sottoposta ad analisi gascromatografica con colonna capillare (HRGC) con rivelazione a ionizzazione di fiamma (FID) o con spettrometria di massa (HRGC-MS).

3. Interferenze

Le operazioni di purificazione per isolare gli IPA permettono di ridurre al minimo le interferenze.

4. Reagenti

Per l'analisi utilizzare reagenti aventi grado di purezza analitica tale che una prova in bianco, nelle stesse condizioni analitiche, non dia interferenze.

4.1. Solfato di sodio anidro.

4.2. Toluene.

4.3. Standard di IPA.

4.4. o-Terfenile (standard interno).

4.5. Trifenilbenzene (standard interno).

4.6. Gel di silice (Tipo Merck 60, 70 - 230 mesh), essiccato a 180 °C per 2 h. Dopo lavaggio con ca. 200 ml di acool metilico e successivi 200 ml di cloruro di metilene, essiccato di nuovo a 180 °C per ca. 1 h.

4.7. n-Esano.

5. Apparecchiature

Normale attrezzatura di laboratorio e:

5.1. Vaschetta per l'eluizione delle lastrine.

5.2. Lastre in gel di silice con indicatore di fluorescenza, 20x20 cm, spessore 1 mm per cromatografia su strato sottile (TLC).

5.3. Colonna cromatografica in vetro (diametro interno 1 cm, lunghezza 15 cm).

5.4. Lampada UV ad emissione 254 nm.

5.5. Microsiringhe da 1-100 µl.

5.6. Strumentazione gascromatografica costituita da:

- Gascromatografo a temperatura programmata, per colonne capillari, munito di unità di controllo e registrazione.

- Sistema di introduzione del campione di tipo "on column" o "PTV".
- Colonna in silice fusa di tipo metilsiliconico SE 54 o equivalenti, lunghezza minima 25 m, diametro interno 0,32 mm, numero di piatti teorici > 65000).
- Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).
- Spettrometro di massa.
- Elio ultra puro (gas di trasporto), ulteriormente purificato mediante setacci molecolari.
- Azoto ultrapuro (makeup gas per il rivelatore) ulteriormente purificato mediante setacci molecolari.

6. Procedimento

Risulta necessario, prima di effettuare l'analisi dei campioni calcolare la percentuale dei recuperi effettuando almeno tre prove, utilizzando la procedura analitica con miscela standard di IPA a opportune concentrazioni.

6.1. Purificazione degli IPA con TLC

Depositare sulla lastrina per TLC, ad 1 cm dal bordo inferiore, la soluzione estratta di IPA, portata a piccolo volume (100 μ l ca.). Lavare il contenitore del campione con circa 200 μ l di toluene e depositare di nuovo. A lato della lastra, ad opportuna distanza dalla linea di semina del campione, porre una semina puntiforme della miscela standard degli IPA al fine di individuare la superficie adsorbente del campione da asportare.

Porre nella vaschetta una miscela di n-esano e toluene (1:1) e dopo almeno un'ora, porre la lastrina nell'interno della vaschetta. Eluire fino ad 1 cm dal bordo superiore. Togliere la lastrina e asciugarla all'aria sotto cappa al buio. Con la lampada UV (5.4.) evidenziare la fluorescenza degli IPA e con una spatola asportare la porzione di silice contenente gli IPA e porla nella colonnina cromatografica. Eluire con 20 ml di toluene, raccogliendo l'eluato in una provetta a fondo conico da 25 ml. Fare evaporare su bagnomaria ad una temperatura massima di 40 °C sotto leggero flusso di azoto fino a piccolo volume (100 μ l) e sottoporre ad analisi gascromatografica.

6.2. Purificazione degli IPA mediante cromatografia su colonna.

Come alternativa alla purificazione riportata al punto 6.1 sottoporre la soluzione contenente IPA a cromatografia su colonna (5.3). Impaccare la colonna con 3 g di gel di silice (4.6) e 0,5 g di sodio solfato anidro nella parte superiore e pre-eluire con 5 ml circa di n-esano. Trasferire un'aliquota nota della soluzione organica (500 µl ca.), contenente gli IPA, in testa alla colonna; evitare durante tutta l'operazione che il solfato di sodio anidro, in testa alla colonna, rimanga esposto all'aria a causa della completa eluizione del solvente. Eluire con 10 ml di n-esano per eliminare gli idrocarburi alifatici. Eluire quindi gli IPA con 20 ml di toluene che vengono raccolti, concentrati a piccolo volume (100 µl) e sottoposti ad analisi gascromatografica. La purificazione dell'estratto può anche essere effettuata mediante cromatografia liquida (HPLC).

6.3. Determinazione gascromatografica

Aggiungere al campione da analizzare quantità note dei due standard interni (4.4 e 4.5). Predisporre il gascromatografo con le condizioni operative necessarie; di seguito se ne riporta un esempio:

- Temperatura del forno:
 - Iniziale: 90 °C;
 - Gradiente 1: 30 °C/min fino a 120 °C/min;
 - Gradiente 2: 2°C/min fino a 300°C/min per 30 min.
- Temperatura rivelatore 320 °C.
- Temperatura iniettore, ambiente.
- Volume di soluzione iniettata ("on column" o "PTV"):
1 µl.

A titolo orientativo operando nelle condizioni gascromatografiche sopra riportate, (introduzione del campione col sistema "on-column"), si elenca l'ordine di eluizione di alcuni IPA (tabella 1) e il relativo gascromatogramma (figura 2) ottenuto utilizzando la colonna (5.6). Per la identificazione di ciascun IPA si utilizzano gli indici di ritenzione relativi

calcolati rispetto ai due standard interni. Analogamente per l'analisi quantitativa si usa il metodo dello standard interno facendo riferimento per ogni IPA allo standard con tempo di eluizione più vicino. Il metodo descritto permette la determinazione quantitativa degli IPA attraverso il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

6.4. Rivelazione mediante spettrometria di massa (SIM)

La combinazione gascromatografia-spettrometria di massa consente di confermare la presenza di IPA nel campione in esame. Qualora nel corso dell'analisi la concentrazione del presunto IPA dovesse essere inferiore al valore previsto da eventuali linee guida e/o normativa si può evitare di effettuare la conferma mediante spettrometria di massa. Nel caso opposto, onde evitare un falso positivo l'ausilio della spettrometria di massa diventa necessario per confermare il dato ottenuto, tenendo presente che qualora fosse necessario (per bassissime concentrazioni), si può ricorrere alla frammentografia di massa.

7. Espressione dei risultati

La concentrazione (C_i), espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ del componente "iesimo" nell'emissione, è data da:

$$C_i (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{A_{ci} \times RF \times S}{A_{std} \times V}$$

Dove:

A_{ci} = area del picco di ogni singolo IPA nel campione.

RF = fattore di risposta di ogni singolo IPA riferito allo standard interno con tempo di ritenzione più vicino.

S = massa assoluta (in μg) del componente aggiunto.

A_{std} = area del picco dello standard interno con tempo di ritenzione più vicino al componente i-esimo.

V = volume, espresso in m^3 e riferito alle condizioni normali (0°C , 1013 mb), di aeriforme campionato.

8. Resoconto della prova

Nel resoconto del rilevamento riportare le seguenti indicazioni:

- Esatta indicazione del punto di emissione controllato.
- Data ed ora del prelievo con eventuali annotazioni circa la conduzione dell'impianto controllato.
- Riferimento del metodo impiegato.
- Risultati ed unità di misura nei quali vengono espressi.
- Eventuali particolarità rilevate durante il corso della prova.
- Operazioni non citate nel presente metodo, a cui si è dovuto fare ricorso durante le prove.

TABELLA 1

Elenco di Idrocarburi Policiclici Aromatici in ordine di eluizione gascromatografica e relativa classe di cancerogenicità.

Composto	Abbr.	PM	Classe di cancerogenicità (1)
1) Naftalene	(NA)	128	NV
2) Acenaftilene	(ACL)	152	NV
3) Acenaftene	(AC)	154	NV
4) Fluorene	(FL)	166	3
5) Fenantrene	(PHE)	179	3
6) Antracene	(AN)	178	3
7) o-Terfenile	(O-T)	203	-
8) Fluorantene	(FA)	202	3
9) Pirene	(PY)	202	3
10) Benzo(a)antracene	(BaA)	228	2A
11) Crisene	(CHR)	228	3
12) Benzo(b)fluorantene	(BbF)	252	2B
13) Benzo(k)fluorantene	(BkF)	252	2B
14) Benzo(a)pirene	(BaP)	252	2A
15) Trifenilbenzene	(TPB)	306	-
16) Indeno(1,2,3-cd)pirene	(IPY)	276	2B
17) Dibenzo(a,h)antracene	(DBahA)	278	2A
18) Benzo(ghi)perilene	(BghiPE)	276	3

(1) Classificazione di cancerogenicità ("Valutazione Globale") secondo la International Agency for Research on Cancer (IARC) (1987).

NV: non valutata

2A: probabile cancerogenicità per l'uomo

2B: possibile cancerogenicità per l'uomo

3 : non classificabile rispetto alla cancerogenicità per l'uomo

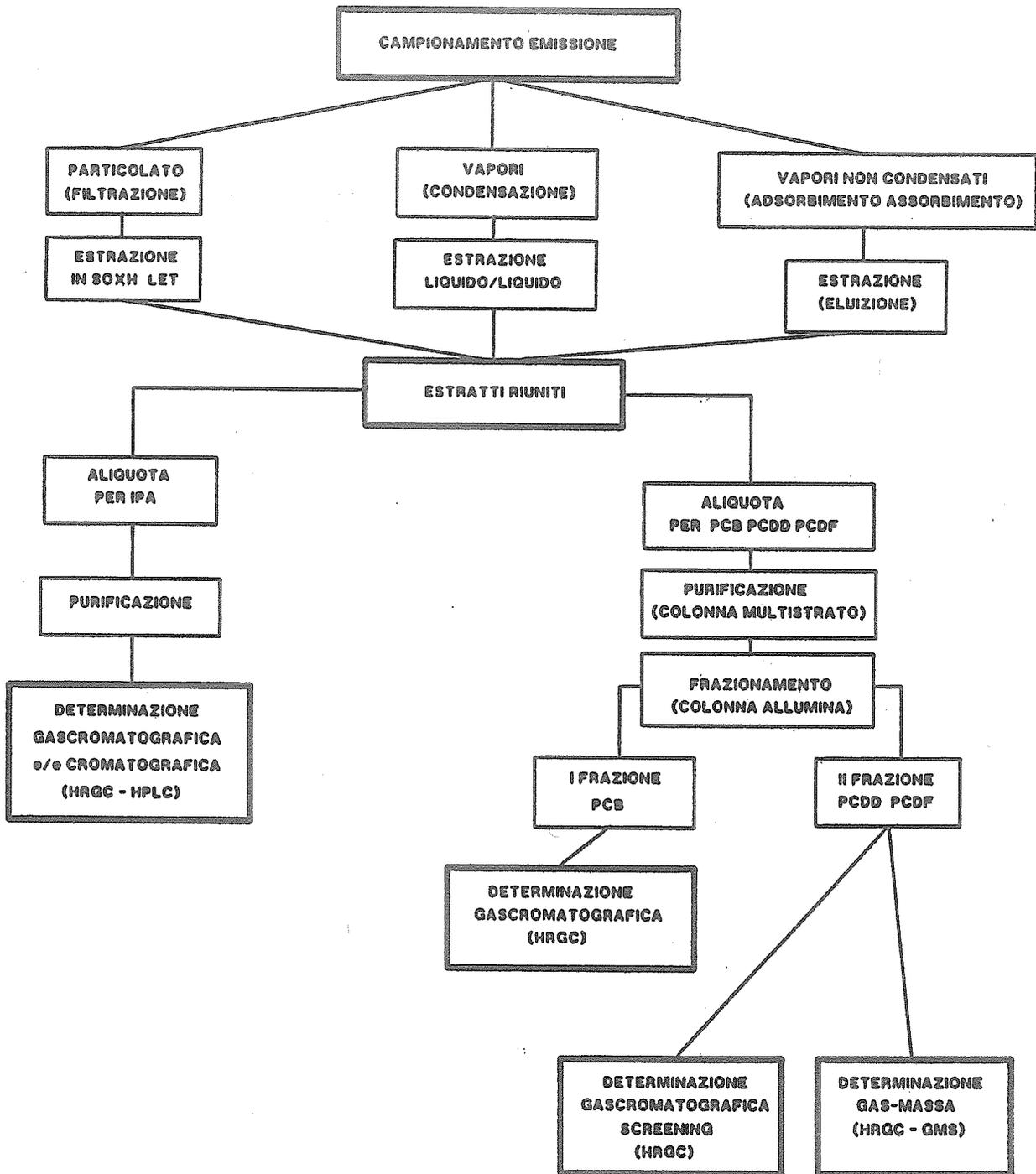


FIGURA 1 - Schema di trattamento dei campioni

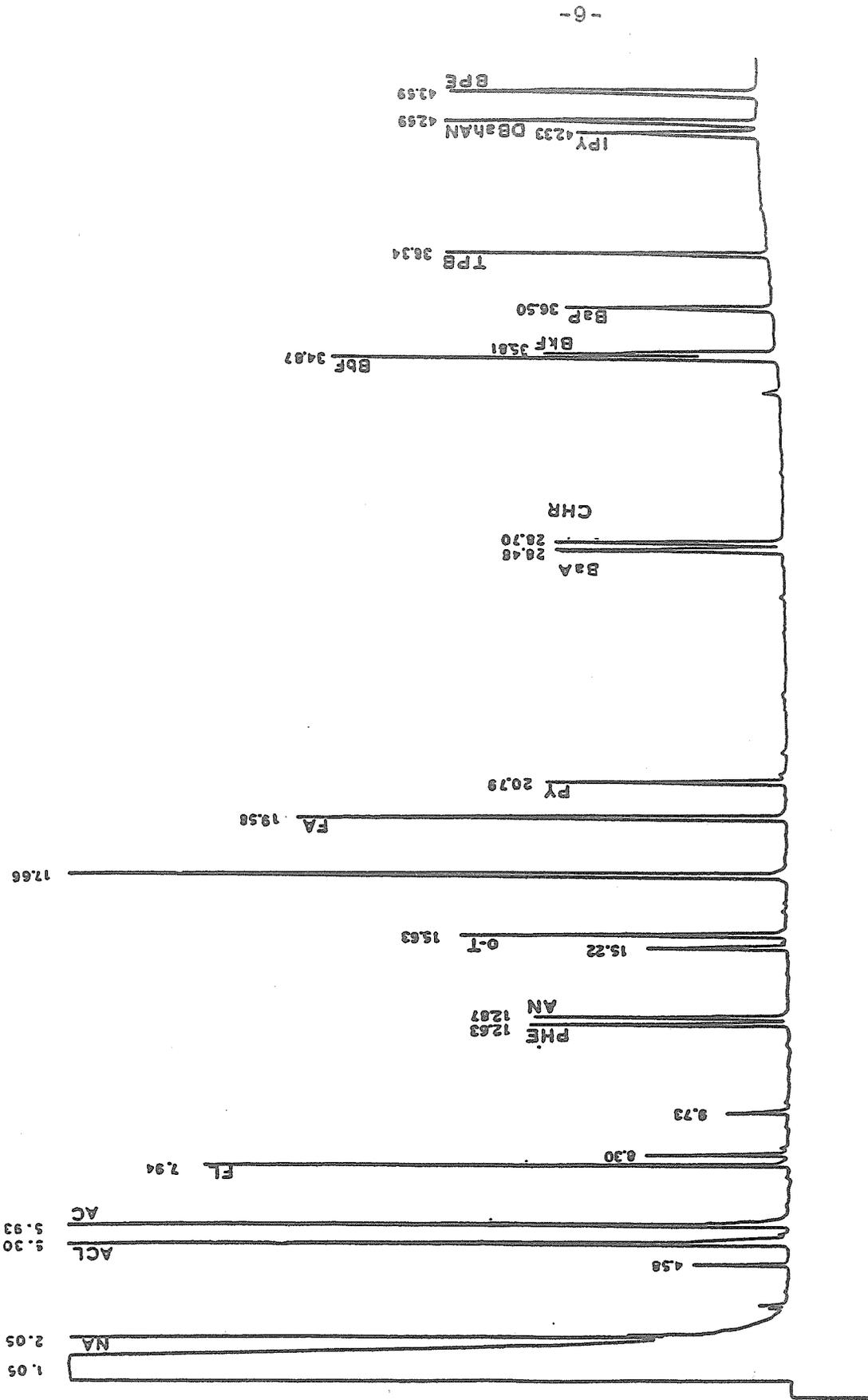


FIGURA 2 - Gascromatogramma di una miscela standard di IPA
 (Le condizioni operative sono riportate al punto 6.3)

*Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità
e Responsabile scientifico: Francesco Antonio Manzoli*

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 1990 (n. 4) 4° Suppl.

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