

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Circuito d'intercalibrazione nazionale
per il rilevamento di PCB e PCDD/PCDF
in matrici alimentari**

Cinzia La Rocca (a), Nicola Iacovella (b),
Walter Quattrocchi (a), Luigi Turrio Baldassarri (a)

*(a) Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia
(b) Laboratorio di Medicina Veterinaria*

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

02/38

Istituto Superiore di Sanità

Circuito d'intercalibrazione nazionale per il rilevamento di PCB e PCDD/PCDF in matrici alimentari.

Cinzia La Rocca, Nicola Iacovella, Walter Quattrocchi, Luigi Turrio Baldassarri
2002, iii, 60 p. Rapporti ISTISAN 02/38

Il rapporto fornisce il resoconto dei test d'intercalibrazione per la determinazione di PCB (policlorobifenili) e PCDD/PCDF (policlorodibenzodiossine/policlorodibenzofurani) in matrici alimentari, organizzati dal Laboratorio Nazionale di Riferimento dell'Istituto Superiore di Sanità per la ricerca di residui negli animali vivi e nei loro prodotti, dal 1999 al 2002. Vengono riportati i criteri che hanno determinato la selezione dei 18 congeneri di PCB, ritenuti essere rappresentativi dell'80% circa della contaminazione totale presente in un campione alimentare, e pertanto inseriti nel Piano Nazionale Residui 2001. Oltre all'elaborazione dei risultati dei test, si fa cenno ai metodi analitici adottati dai laboratori e dalla unità operativa. L'obiettivo è stato quello di offrire uno strumento per la valutazione dell'assicurazione di qualità ai laboratori operanti sul territorio nazionale.

Parole chiave: PCB, PCDD/PCDF, Intercalibrazione, Alimenti

Istituto Superiore di Sanità

Interlaboratory comparison circuit on PCB and PCDD/PCDF in food.

Cinzia La Rocca, Nicola Iacovella, Walter Quattrocchi, Luigi Turrio Baldassarri
2002, iii, 60 p. Rapporti ISTISAN 02/38 (in Italian)

The report is the result of the interlaboratory ring tests on the determination of PCBs and PCDDs/PCDFs in food matrices conducted in 1999-2002, organized by Italian National Laboratory Reference of the Istituto Superiore di Sanità (the Italian National Institute of Health). Selection criteria of 18 congeners of PCB are reported (about 80% of food total contamination). Besides test results, analytical methods used by laboratories are presented. The objective was to offer a quality assurance instrument for national laboratories.

Key words: PCB, PCDD/PCDF, Interlaboratory ring test, Food

Si ringraziano gli Istituti Zooprofilattici Sperimentali e tutti gli altri laboratori partecipanti per la collaborazione.

Per informazioni su questo documento scrivere a: larocca@iss.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it/pubblicazioni.

INDICE

Premessa	iii
Introduzione	1
Selezione dei 18 congeneri di PCB	3
Considerazioni sui metodi analitici adottati	5
Estrazione del grasso e purificazione.....	5
Quantificazione.....	9
Metodologie in uso presso l'Unità Operativa del Laboratorio Nazionale di Riferimento	11
Estrazione e purificazione.....	11
Quantificazione.....	12
Quantificazione in presenza d'interferenze (valutazione dei "bianchi").....	12
Discussione dei risultati	14
Criteri per l'elaborazione dei dati	14
Primo esercizio su 7 congeneri di PCB	14
Secondo esercizio su 18 congeneri di PCB	16
Valutazione dei risultati.....	17
Metodiche di riferimento di laboratorio	17
Risultati del primo esercizio su 7 congeneri di PCB	18
Risultati del secondo esercizio su 18 congeneri di PCB	18
Conclusioni	22
Bibliografia	23
Appendice A	
Elenco dei partecipanti all'esercizio d'intercalibrazione	25
Appendice B	
Risultati relativi al primo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione dei PCB	29
Appendice C	
Risultati relativi al secondo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione dei PCB: distribuzione dei singoli congeneri	39
Appendice D	
Risultati relativi al secondo esercizio: valori delle repliche e relativa deviazione standard per ciascun congenere di PCB	51
Appendice E	
Foglio elettronico per la raccolta dei dati.....	57

PREMESSA

Alla fine del 1999, nella composizione del Laboratorio Nazionale di Riferimento (LNR, Responsabile Agostino Macri) per la Ricerca di residui negli animali vivi e nei loro prodotti presso l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) è stata inserita l'Unità Operativa (UO) per il rilevamento di policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD/PCDF) e policlorobifenili (PCB), di cui fanno parte Luigi Turrio Baldassarri (Coordinatore), Cinzia La Rocca, Walter Quattrocchi e Nicola Iacovella.

In ottemperanza a quanto stabilito nel Piano Nazionale per la ricerca dei Residui negli animali e in alcuni prodotti di origine animale (PNR), in applicazione del DL.vo 4 agosto 1999, n. 336, l'UO ha organizzato il primo circuito d'intercalibrazione per l'analisi di PCB e PCDD/PCDF su matrici alimentari con il coinvolgimento di laboratori operanti sul territorio, quali gli Istituti Zooprofilattici Sperimentali (IZS), le Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale (ARPA) e altri laboratori pubblici o di pubblico interesse, al fine di garantire uno standard di qualità che assicuri la comparabilità sul piano nazionale dei risultati forniti da ciascun laboratorio.

Questo rapporto ha lo scopo di riassumere il lavoro di collaborazione tra l'UO e i laboratori periferici dal 1999 al 2002.

I Laboratori sono stati identificati, durante lo studio e in questo rapporto, tramite un codice costituito da una lettera e un numero (es. L 08).

INTRODUZIONE

Il circuito nazionale d'intercalibrazione per il periodo 1999-2002 ha previsto un esercizio riguardante i PCDD/PCDF e due relativi ai PCB:

– PCDD/PCDF

Hanno partecipato all'esercizio d'intercalibrazione per la determinazione di PCDD/PCDF (novembre 1999-aprile 2000): 5 IZS, 5 ARPA, il Laboratorio dell'Istituto Mario Negri e il Laboratorio Microinquinanti del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (Consorzio INCA) (Tabella A1 dell'Appendice A).

Ai laboratori partecipanti, è stata inviata una fiala di standard di 17 congeneri 2,3,7,8-sostituiti di PCDD/PCDF preparata presso i *Wellington Laboratories* e, a chi ne avesse fatto richiesta, anche dei campioni reali di impasto stagionato di salame.

La metà dei laboratori non ha inviato risposta per difficoltà relative ai metodi analitici e strumentali adottati, mentre quattro hanno fornito una risposta sia sullo standard di riferimento sia sul campione reale e due solo sullo standard.

A causa dell'esiguo numero dei laboratori che hanno aderito all'iniziativa, l'esercizio d'intercalibrazione è stato rinviato di comune accordo, ed è stato avviato (aprile 2001) un programma di controllo qualità con il solo laboratorio dell'IZS di Teramo.

Recentemente è stato chiesto nuovamente a tutti i laboratori partecipanti all'intercalibrazione sui PCB di comunicare all'UO dell'ISS lo stato di aggiornamento della propria preparazione riguardante la strumentazione, la formazione personale o la messa a punto di metodi, per poter riprendere al più presto la collaborazione nell'analisi delle diossine.

– PCB (primo esercizio)

Per quanto riguarda invece l'analisi di PCB, al primo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione di PCB (marzo-luglio 2000) hanno aderito: 11 IZS, 7 ARPA, 2 Presidi Multizonali di Prevenzione (PMP), e la Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari; l'elenco dettagliato dei partecipanti è riportato nella Tabella A2 dell'Appendice A.

A ciascun laboratorio sono stati inviati:

- a) due campioni di un omogeneizzato di impasto stagionato di salame con due differenti livelli di contaminazione, ognuno dei quali da analizzare in doppio con le procedure e gli standard già in uso nel laboratorio. La contaminazione dei due campioni reali era intorno a 15 ppb per il primo campione e intorno a 150 ppb per il secondo, entrambi su base grassa;
- b) una fiala contenente una miscela di PCB a concentrazione incognita di cui determinare il titolo di ciascun congenere mediante standard in uso presso i laboratori. Ciò per valutare la dispersione del valore della concentrazione degli standard in uso e valutarne l'incidenza sui valori trovati sul campione, in caso di errori imputabili allo standard.

Le determinazioni sono state effettuate sui sette congeneri come riportato sul Piano Nazionale 2000 (28, 52, 101, 118, 138+163, 153, 180), su base grassa.

Tali congeneri definiti come indicatori della contaminazione da PCB, sono stati selezionati sulla base della loro presenza nelle miscele commerciali, nell'ambiente e nei tessuti.

– *PCB (secondo esercizio)*

Al secondo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione di PCB (ottobre 2000-giugno 2001) hanno aderito: 12 IZS, 10 ARPA, 2 PMP, la Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari e l'ACEA (Azienda Comunale Energia Ambiente di Roma); l'elenco dettagliato dei partecipanti è riportato Tabella A3 dell'Appendice A.

Ogni laboratorio ha ricevuto:

- a) due campioni di tuorlo d'uovo liofilizzato aventi lo stesso livello di contaminazione, intorno a 20 ppb su base grassa, da analizzare in doppio.
- b) una fiala di standard di riferimento PCB a concentrazione nota con cui eseguire i dosaggi.

In questo caso, lo standard di riferimento era stato preparato presso i *Dr. Ehrenstorfer Laboratories* come miscela di 18 congeneri (28, 52, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 138+163, 146, 149, 151, 170, 177, 180, 183, 187), ritenuti rappresentativi della contaminazione totale da PCB, come riferito in seguito.

L'utilizzo dello stesso standard da parte di tutti i laboratori permette una migliore valutazione dell'accuratezza dei metodi adottati eliminando il contributo apportato dall'uso di standard diverso alla variabilità dei risultati.

SELEZIONE DEI 18 CONGENERI DI PCB

Il PNR del 2000 richiede che la valutazione della contaminazione degli alimenti venga effettuata sia sui PCB totali che sui sette congeneri.

Il problema che si poneva agli operatori era quello di dover analizzare 209 congeneri (PCB totali), lavoro quanto mai arduo visto il numero di campioni da esaminare, in relazione anche al minimo contributo di molti dei singoli congeneri sulla concentrazione totale e al grado di tossicità dei congeneri stessi. Quindi l'UO dell'ISS ha proposto di selezionare alcuni congeneri che potessero approssimare la contaminazione totale, tenendo conto delle varie matrici d'interesse.

Tra le varie tipologie di alimenti analizzate dall'UO, ad esempio in occasione dell'episodio di contaminazione degli alimenti verificatosi in Belgio nel 1999, per il progetto Prisma (1) e nello studio sulla Laguna di Venezia (2), sono state selezionate alcune matrici alimentari comprese nel PNR ed è stato messo in evidenza che la somma dei congeneri 28, 52, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 138+163, 146, 149, 151, 170, 177, 180, 183, 187 rispondeva ai requisiti proposti.

Nella Tabella 1 vengono riportati per ciascun congenere selezionato i livelli presenti nelle varie matrici esaminate.

Nella Tabella 2 sono mostrate le percentuali di abbondanza dei 18 congeneri selezionati rispetto ai 59 congeneri quantificati correntemente dall'UO. Come si può notare la determinazione dei 18 congeneri fornisce una buona approssimazione dei PCB totali in tutte le matrici di origine alimentare analizzate, con percentuali che vanno dal 72% all' 87%.

Tabella 1. Livelli di contaminazione relativi ai 18 PCB selezionati di alcune matrici alimentari analizzate dall'UO

PCB	Matrice alimentare analizzata (ng/g)				
	Uova	Salame	Latte scremato	Lonza	Suino
t3cb 28	1,41	0,00	0,00	0,00	6,36
t4cb 52	0,99	9,33	0,00	0,00	47,25
p5cb 95	1,11	10,22	5,13	0,00	61,84
p5cb 99	6,21	19,78	3,17	0,00	36,88
p5cb 101	0,00	10,62	0,69	0,00	48,32
p5cb 105	2,12	2,27	6,42	0,00	28,34
p5cb 110	0,66	6,11	2,82	3,18	44,00
p5cb 118	5,36	16,54	3,34	3,10	82,84
h6cb 138+163	13,58	121,86	8,70	25,57	275,15
h6cb 146	2,68	14,03	1,18	3,37	34,58
h6cb 149	2,61	9,15	4,41	0,86	60,89
h6cb 151	0,00	12,29	2,37	1,91	54,71
h6cb 153	15,05	92,38	8,12	23,28	230,88
h7cb 170	3,15	38,18	0,00	8,07	116,40
h7cb 177	1,48	14,72	0,83	4,12	33,90
h7cb 180	5,34	59,34	3,24	13,42	142,32
h7cb 183	1,82	10,27	1,31	2,89	25,18
h7cb 187	4,75	21,03	1,76	5,54	46,04

segue

continua

PCB	Matrice alimentare analizzata (ng/g)					
	Cefalo	Orata	Calamaro	Sgombro	Triglia	Mitili
t3cb 28	0,32	0,38	0,00	0,00	0,00	0,51
t4cb 52	0,33	0,47	0,00	0,52	N.D.	3,17
p5cb 95	0,21	0,29	0,22	1,78	0,81	1,74
p5cb 99	0,25	1,09	0,53	2,34	1,21	1,06
p5cb 101	0,22	1,10	0,94	4,71	0,29	2,24
p5cb 105	0,11	0,54	0,28	1,42	0,55	0,42
p5cb 110	0,32	0,53	0,54	2,12	0,98	2,00
p5cb 118	0,36	1,55	0,79	4,43	1,92	1,21
h6cb 138+163	0,85	3,73	3,32	14,50	6,11	4,66
h6cb 146	0,11	0,58	0,72	3,04	1,29	0,96
h6cb 149	0,29	0,77	1,14	4,42	1,35	2,96
h6cb 151	0,13	0,24	0,55	2,45	0,57	1,38
h6cb 153	0,76	4,17	3,39	16,34	8,05	5,74
h7cb 170	0,09	0,67	0,62	2,75	1,61	0,49
h7cb 177	0,06	0,32	0,49	1,68	0,63	0,78
h7cb 180	0,29	1,76	0,93	5,58	3,34	0,92
h7cb 183	0,07	0,39	0,26	1,41	0,72	0,60
h7cb 187	0,26	1,40	1,36	5,41	2,60	1,69

Tabella 2. Somma dei congeneri riportati nella Tabella 1 determinati in matrici alimentari e percentuale di abbondanza dei 18 congeneri selezionati rispetto ai 59 totali determinati

Matrici	18 PCB		59 PCB
	ng/g	%	ng/g
Uova	68,33	87	78,77
Salame	468,12	84	559,16
Latte scremato	53,48	83	64,58
Lonza	95,33	77	124,41
Suino	1375,86	80	1712,87
Cefalo	4,77	72	6,95
Orata	18,58	81	24,64
Calamaro	14,74	73	22,00
Sgombro	69,50	80	94,10
Triglia	29,42	78	41,10
Mitili	30,84	72	45,00

CONSIDERAZIONI SUI METODI ANALITICI ADOTTATI

Estrazione del grasso e purificazione

Per le loro caratteristiche chimico-fisiche PCB e PCDD/PCDF tendono ad accumularsi nella frazione grassa della matrice; appare quindi subito evidente l'enorme importanza che riveste la fase di estrazione della frazione lipidica nell'ambito della procedura preparativa.

Valutando i risultati dell'esercizio di intercomparazione sull'estrazione dei lipidi per analisi di contaminanti organici nel biota marino, organizzato nell'ambito del programma QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) nel 1994, emergono tre fattori fondamentali per ottenere un'elevata resa estrattiva:

- la completa omogeneizzazione del prodotto che rende la matrice quanto più accessibile al solvente;
- l'essiccazione del campione ottenuta con metodi tra i quali l'aggiunta di solfato di sodio, per un tempo sufficiente (minimo due ore), o il processo di liofilizzazione sono raccomandabili, in quanto la presenza dell'acqua nel campione ostacola il potere estrattivo del solvente;
- l'uso di una miscela di solventi, ad esempio esano/acetone, che possieda caratteristiche di scarsa tossicità, di elevata purezza e di polarità tale da poter estrarre un'ampia classe di lipidi.

Una rapida rassegna sui metodi di estrazione e di purificazione relativi a gruppi di matrici alimentari, adottati presso l'UO, viene riportata nelle Tabella 3.

Tabella 3. Procedure preparative comunemente adottate presso l'UO su matrici alimentari

Estrazione	Purificazione	
	<i>metodi distruttivi</i>	<i>metodi non distruttivi</i>
Dissoluzione in solvente; ASE* (burro, grassi, olii)	Attacco acido (solforico, cloridrico)	DMSO/acqua/esano Gel di silice
Liquido/liquido(latte)	Attacco acido su substrato (Extrelut, Na ₂ SO ₄)	Florisil
Soxhlet		Gel permeation
Ultrasuoni		Multistrato
Agitazione meccanica		Allumina***
ASE, SFE** (carne, pesce, uova, vegetali)		Carbone attivo***

* ASE: Accelerated Solvent Extraction

** SFE: Supercritical Fluid Extraction

***utilizzate per separare PCB da PCDD/PCDF

In relazione alla matrice vengono applicati opportuni processi di pretrattamento ed estrazione, mentre la fase di purificazione resta più indipendente, comprendendo tecniche distruttive e non, utilizzate singolarmente o più generalmente in abbinamento.

Le procedure utilizzate attualmente dall'UO sono riportate nelle metodologie in uso presso l'UO dell'LNR.

Per l'esecuzione degli esercizi di intercalibrazione è stato convenuto che ogni laboratorio adottasse i propri metodi di analisi, piuttosto che procedere verso la definizione di un metodo unico. Infatti impostare metodiche diverse da quelle in uso comporta una pesante riorganizzazione del laboratorio, in termini di materiale e di istruzione del personale.

È stato inoltre ritenuto importante verificare la possibilità di raggiungere risultati accurati con metodiche e strumenti diversi (Tabelle 4 e 5).

Nelle Tabelle 4 e 5 vengono riferite la percentuale di grasso e la concentrazione di PCB ottenute nei due esercizi, discusse nella valutazione dei risultati.

Tabella 4. Metodi di analisi adottati dai laboratori partecipanti al primo esercizio d'intercalibrazione su 7 PCB

Codice lab.	Grasso %	PCB ng/g fresco	PCB ng/g grasso	Pretrattamento	Estrazione	Purificazione (clean up)	Dosaggio
L02	28,40	20,1	70,6	nessuno	UltraTurrax: diclorometano	purificazione in GPC, trattamento con H ₂ SO ₄	analisi GC/MS-SIM (standard esterno) colonna PTE-5 30m
L03	29,80	21,5	73,4	omogeneizzazione	Soxhlet: etere etilico/ etere petrolio	gel di silice 25% att. - eluizione in esano	GC-ECD: colonna PE5 0,25x0,25x30m
L04	27,20		16,4	liofilizzazione	ultrasuoni a freddo	colonne cromatografiche di silice, multistrato, allumina	HRGC-LRMS Quadrupolo (PCB) HRGC-HRMS Magnetica (PCDD/PCDF)
L05	27,35	7,2	25,7	idrolisi acida / HCl	Soxhlet	colonne Extrelut, multistrato	Rif. Standard esterni PCB
L06	28,86	8,5	24,0	disidratazione con sodio solfato anidro	Soxhlet con etere etilico	saponificazione - estrazione con esano - purificazione su Florisil	GC-ECD con l'utilizzo di 2 IS (Fenchlorphos - Endosulfan solfato)
L07	24,89		10,9				
L08	30,00	14,7	51,0		esano/ acetone (4+1)	1) silice+ acido solforico 2) silice attivata 3) allumina; eluizione con esano	GC/MS-SIM
L09	29,20		75,5		Soxhlet: esano/etere petrolio (1:1)	GPC su BIO Beads SX3	GC/MS - SIM

segue

continua

Codice lab.	Grasso %	PCB ng/g fresco	PCB ng/g grasso	Pretrattamento	Estrazione	Purificazione (clean up)	Dosaggio
L10			5,7				
L12	16,84	8,3	98,9		cicloesano-diclorometano 50:50	GPC	GC-ECD Dual Column
L13	30,33	4,1	13,4	omogeneizzazione con cutter	UltraTurrax: diclorometano	GPC	GC/MS-SIM
L14	28,80	26,2	89,8		ultrasuoni: etere petrolio 40°-60°C	GPC	GC/MS-SIR
L15	28,99	6,0	23,0	omogeneizzazione	acetone/etere di petrolio	acido solforico, allumina	GC-ECD con doppia colonna (RTX-5MS e RTX-1701)
L16		8,0	39,0				
L17			17,2	omogeneizzazione con solfato di sodio	ultrasuoni: etere di petrolio	acido solforico, allumina	GC-ECD
L18	32,54	5,5	14,9	parziale colatura dei grassi in stufa a 100° per 2 ore	acetone-esano 1:1 (v/v)	Extrelut trattata con acido solforico	Analisi GC-ECD e GC/MS
L19	27,45	8,3	32,5		acetone: esano 1:1, UltraTurrax per 3' e ultrasuoni per 45'	Extrelut acidificata con H ₂ SO ₄ seguita da GPC	GC-ECD
L20	36,99	5,1	13,8		microonde	Florisil	GC-ECD
L21	31,78	7,8	24,5	liofilizzazione e marcatura	ASE: esano/acetone	gel di silice, allumina	SIM, std C13 marcato + std syr. PCB 194 13C
L36	29,70		17,5	solfato di sodio anidro	Soxtec: diclorometano	H ₂ SO ₄	
ISS	27,70	5,0	18,3		ASE: esano/acetone	SFE	GC/MS

Tabella 5. Metodi di analisi adottati dai laboratori partecipanti al secondo esercizio d'intercalibrazione su 18 PCB*

Codice lab.	Grasso %	PCB 153 ng/g grasso	PCB 153 ng/g fresco	Estrazione	Preparazione (clean up)	Dosaggio
L01						
L02	54,38	1,55	0,90	Soxhlet	acido solforico-esano-SPE silica gel	GC/MS-SIM
L03	54,67	<5,56	3,00	Soxhlet	idrolisi acida, gel di silice	GC-ECD
L04	60,65	3,68	2,34	ultrasuoni: esano-acetone	silice - multistrato	HRGC-LRMS
L05				Soxhlet		
L06	54,48	<2,03	1,10	Soxhlet	acido solforico e Florisil	GC-ECD con IS (congeneri 30 e 209)
L07	56,42	<1,60	0,90	ASE	allumina basica	HRGC-ECD (indici di ritenzione)
L08	54,50	1,82	1,00	esano/acetone (4+1)	colonne: 1) silice + acido solforico, 2) silice attivata 3) allumina; eluizione con esano	GC/MS-SIM
L09						
L10	70,35	31,03	22,00	liquido-liquido	Extrelut-acido solforico	GC
L11	55,05	8,90	5,00	ASE: acetone/esano	idrolisi acida con acido solforico	IS: Delta-lindano
L12	55,55	2,44	1,50	cicloesano- diclorometano 50:50	GPC	GC-ECD dual column- dual detector
L13	50,35	4,35	2,07	UltraTurrax: diclorometano	GPC	GC/MS-SIM
L14					ultrasuoni	
L15	35,55	<5,00	1,78	ASE: acetone/esano	acido solforico concentrato	IS : PCB 155 e PCB 198 aggiunti sul grasso estratto
L16	46,11	<10,85	5,00	esano/acetone	GPC	GC/MS-SIR (R=500)- 2uL splitless-Standard Ext.
L17	52,35	1,31	0,68	ultrasuoni: etere di petrolio	acido solforico/allumina basica disattiv. 4 %	HRGC-ECD
L18	52,46	6,83	3,55	ultrasuoni: acetone/esano	Extrelut con acido solforico	GC-ECD e GC/MS
L19	48,60	3,29	1,60	UltraTurrax, ultrasuoni: acetone/ n-esano	Extrelut acidificata seguita da GPC	GC-ECD
L20	64,75	3,91	2,50	microonde	Florisil	GC-ECD

segue

continua

Codice lab.	Grasso %	PCB 153 ng/g grasso	PCB 153 ng/g fresco	Estrazione	Preparazione (clean up)	Dosaggio
L21	57,83	1,97	1,13	ASE + Hydromartix	gel di silice + multistrato	diluizione isotopica con HPGC+LRMS
L22	50,31	2,58	1,35	esano	acido solforico concentrato	GC-ECD
L23	60,45	3,52	2,13	diclorometano/ esano 1:1	Extrelut; multistrato; allumina	GC/MS
L36	50,71	3,00	1,57	idrolisi con HCl 25%, estrazione con etere etilico/ etere petrolio 1:1	H ₂ SO ₄ conc, estratto con esano	GC/MS-SIM
L37						
L38	55,45	14,70	8,10	ASE: esano	acido solforico, centrifugazione	GC/MS con tecnica SIM su cluster molecolare
ISS	61,52	2,74		ASE: acetone/esano	SFE	GC/MS

*Ai fini della comparazione dei dati è stato utilizzato il valore del PCB 153 perché al di sopra del limite.

Quantificazione

La valutazione degli analiti è stata effettuata mediante gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni (Gas Chromatography-Electron Capture Detector, GC-ECD) o con spettrometria di massa (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS).

È importante, ai fini della valutazione dell'accuratezza del metodo, l'uso di standard interni che simulino più fedelmente il comportamento degli analiti di cui controllare il recupero, quali ad esempio i congeneri 112, 155, 198 nel caso di GC-ECD e di congeneri marcati con ¹³C in GC/MS, attraverso i quali poter evidenziare i valori del loro recupero.

Nella Tabella 6 viene comparata la capacità risolutiva di alcune colonne cromatografiche di differente polarità rispetto alla separazione di PCB "indicatori" e "diossina simili".

È evidente che nessuna singola colonna è in grado di garantire una separazione completa di tutti i congeneri se la determinazione viene effettuata mediante rivelatore a cattura di elettroni. La spettrometria di massa assicura invece la possibilità di determinare separatamente tutti i congeneri non isomeri non separati dalla colonna gascromatografica, lasciando irrisolti solo gli isomeri coeluenti.

**Tabella 6. Separazione dei PCB “indicatori” e “diossina simili”
su differenti colonne cromatografiche**

PCB IUPAC[†]	sil-13	db-17	sil-8/ ht-5	bpx70	ht-5	sil-5	sil-8	sil-19	sil-88
28	-	-	-	(15)	-	-	-	(31)	(16)
52	-	-	-	(20),45, (155)	-	-	-	-	-
77	(110)	(85)	-	(197)	(149)	-	(110)	-	-
101	(56#, 60#)	(55)	90*	(66)	(60)	-	(84)	-	(55)
105	(132)#	-	-	-	(141)	(132)	(132)	-	(129)
114	(146)	-	-	(175)	-	-	-	(146)	(137)
118	(149)	-	-	-	-	-	(149)	-	200+123
123*	(149)	133*, (165)*	-	-	(131)	-	(149)	(107)	118+200
126*	129, (175)	-	(175)	-	167+185 +202	(129)	129+178	-	-
138	-	(176)	160#, 163#	158,163	-	160+163	160+163	160+163 +158	-
153	-	-	-	-	-	-	-	-	(110)
156	(171)	-	(173)	(196#, 203#)	(172)	(171)	202+171	-	-
157	(172)	(171, 180, 193)	-	-	-	(202)	173+200	180+197	-
167	-	(183)	(185)#	(177)	185+202	-	(128)	-	-
169*	-	-	-	(189)#	-	-	-	203+196	-
170	-	(196)	-	(190)	-	-	(190)	(190)	-
180	-	(157), 171, 193	-	(128)	(193)	-	-	(197)	(197)
189	-	-	-	169*#	-	-	-	-	-

[†] International Union of Pure and Applied Chemistry

- = Congeneri ben risolti;

* = Congeneri praticamente assenti nelle miscele commerciali;

= Separazione migliorabile tramite ottimizzazione della programmata;

() = interferenza sostanzialmente eliminata dall'uso della GC/MS.

METODOLOGIE IN USO PRESSO L'UNITÀ OPERATIVA DEL LABORATORIO NAZIONALE DI RIFERIMENTO

Estrazione e purificazione

Le procedure utilizzate attualmente dall'UO per l'analisi di PCDD/PCDF, PCB coplanari (77, 126, e 169) e PCB in prodotti alimentari vengono riportate di seguito:

1) *Omogeneizzazione*

fino all'ottenimento di un impasto omogeneo, di una quantità di campione equivalente a 10 g di grasso per la determinazione delle diossine e a 500 mg di grasso per l'analisi dei PCB;

2) *Addizione*

di standard interni marcati;

3) *Liofilizzazione*

oppure aggiunta di Na₂SO₄ per l'eliminazione dell'acqua;

4) *Estrazione*

mediante estrattore con solvente pressurizzato (ASE) utilizzando il seguente metodo:

Preriscaldamento:	5 min
Riscaldamento:	5 min
Statica:	5 min
Flussaggio:	60%
Spurgo:	120 s
Cicli:	1
Pressione:	100 atm
Temperatura:	100°C
Solventi:	esano/acetone 1:1

5) *Purificazione e separazione*

a) per PCDD/PCDF, PCB coplanari (77, 126, e 169) mediante Power Prep in cui il campione percola attraverso tre colonne:

- Gel di silice: eluita con 80 ml di esano con un flusso di 5ml/min;
- Allumina: eluita con 140 ml di esano/CH₂Cl₂ (80/20) con un flusso di 10 ml/min da cui si raccoglie la frazione dei PCB e di seguito con 190 ml di esano/CH₂Cl₂ (50/50) a 6 ml/min;
- Carbone attivo: eluita con 50 ml di Toluene a 5 ml/min per la raccolta delle diossine e PCB coplanari (77, 126, e 169);

b) per i PCB si utilizza un estrattore con CO₂ in fase supercritica (SFE) utilizzando le seguenti condizioni:

- Estrazione della cella:

Densità:	0,75 g/ml
Pressione:	134 bar
Temperatura della camera:	40 °C

Fluido di estrazione: CO₂
Tempo: 10,00 min
Temperatura dell'ugello: 45 °C
Temperatura della trappola: 20 °C
Packing della trappola: ODS

- Eluizione nella trappola:

Step: 2
Solvente n-esano
Volume: 1,5 ml
Velocità: 1,5 ml/min
Temperatura dell'ugello: 45 °C
Temperatura della trappola: 40 °C

Quando l'omogeneità del campione è garantita già dal processo di liofilizzazione, la determinazione dei PCB viene effettuata trasferendo un'aliquota di liofilizzato direttamente in SFE.

Quantificazione

La determinazione dei 18 congeneri dei PCB viene effettuata dall'UO mediante GC/MS con ionizzazione ad impatto elettronico. La colonna utilizzata è una SGE: HT5, 25 m, 0,22 mm d.i. La programmata gascromatografica è la seguente: isoterma iniziale 80 °C per 1 min, seguita da una rampa da 80 a 170 °C, 30 °C/min, poi da 170 a 280 °C, 10 °C/min.

La determinazione quantitativa di PCDD/PCDF viene effettuata dall'UO mediante GC/MS ad alta risoluzione. La colonna utilizzata è una SGE: BPX-5, 50 m, 0,32 mm d.i., 0,25 mm *film-thickness*. La programmata gascromatografica è la seguente: isoterma iniziale 100 °C per 1 min, seguita da una rampa da 100 a 240 °C, 20 °C/min, poi da 240 a 280 °C, 2 °C/min e infine 280-340, 15 °C/min e isoterma finale 340 °C per 4 min.

Quantificazione in presenza d'interferenze (valutazione dei "bianchi")

Per la valutazione del contributo dei livelli del fondo procedurale sul valore dell'analita presente nella matrice esaminata, l'UO si basa sui criteri riportati di seguito, derivati da studi effettuati presso il Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia (TCE) dell'ISS in cui l'UO opera (3).

Indicando con "Sb" il segnale dell'analita misurato nel campione "bianco" e con "Sx" il segnale dello stesso analita nel campione esaminato, si avrà:

- se: $Sb \leq 5\% Sx$,
il contributo dell'interferenza è considerato "trascurabile" quindi non si opera alcuna correzione;
- se: $5\% Sx < Sb \leq 25\% Sx$,
il contributo dell'interferenza è considerato "modesto" quindi non si opera alcuna correzione, ma il valore trovato si riporta con un contrassegno "*";

- se: $25\% S_x < S_b \leq 75\% S_x$,
il contributo dell'interferenza è considerato “sensibile” quindi si opera la correzione “ $S_x - S_b$ ” e il valore è riportato in tal modo “ S_x^{**} ”;
- se: $75\% S_x < S_b \leq 125\% S_x$,
il contributo dell'interferenza è considerato “marcato”, d'intensità paragonabile a quella del segnale degli analiti, perciò S_x viene sostituito dall'espressione “inferiore al limite di quantificazione” proprio del metodo applicato e contraddistinto con il simbolo “***”;
- se: $S_b > 125\% S_x$,
l'interferenza è considerata eccessiva e non correggibile, quindi S_x viene sostituito dall'espressione “non determinabile” (ND).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Criteri per l'elaborazione dei dati

Vengono riportati di seguito i criteri adottati per l'elaborazione dei dati relativi ai due esercizi sui PCB, diversi a seconda dell'obiettivo prefissato.

Per quei laboratori che hanno aderito all'esercizio, ma non hanno inviato i dati finali, non compare ovviamente alcuna elaborazione in corrispondenza delle loro sigle.

Primo esercizio su 7 congeneri di PCB

I risultati relativi al primo esercizio sono stati elaborati secondo i seguenti criteri stabiliti durante una riunione preliminare con tutti i partecipanti:

- il valore di riferimento adottato per gli analiti nelle matrici usate sarebbe stato il risultato ottenuto dall'UO per le prove di omogeneità;
- l'intervallo di accettabilità dei dati era compreso nel 4σ e nel 2σ (rispettivamente per il campione a bassa e ad alta contaminazione).

Per stabilire il valore di riferimento, l'UO ha determinato la concentrazione di PCB mediante due metodi analitici differenti, applicati allo stesso estratto, purificato mediante colonne di Extrelut imbibito di acido solforico o con fluido supercritico CO₂ (SFE). Per ogni livello di contaminazione di circa 100 ppb e 10 ppb (identificati rispettivamente con la sigla 02 e 03) sono stati estratti mediante l'ASE tre campioni di salame, scelti in maniera random tra quelli preparati per l'invio ai laboratori. L'estratto veniva poi diviso in tre parti: la I sottoaliquota necessaria per la determinazione del grasso, la II e la III per la determinazione degli analiti mediante rispettivamente eluizione attraverso Extrelut e SFE. La determinazione quantitativa veniva eseguita mediante HRGC/MS (High Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry). Lo schema di lavoro riassuntivo è riportato in Tabella 7.

Tabella 7. Primo esercizio: schema operativo per le prove di omogeneità e per la determinazione del valore di riferimento

1	Tre campioni di salame 02 e tre campioni di 03 (38, 39 e 40) dal peso di circa 10 g
2	Ogni campione è stato diviso in due aliquote da 5 g circa
3	La prima aliquota è stata contaminata con 250 µl di standard di PCB marcati 13C, la seconda è conservata come testimone
4	È stata fatta un'estrazione in ASE delle prime aliquote
5	L'estratto della I aliquota è stato diviso in più parti: <ul style="list-style-type: none">- Prima sottoaliquota (~300 mg) in un vial SFE per la determinazione della % del grasso- Seconda sottoaliquota in un becker per la determinazione dei PCB mediante Extrelut- Terza sottoaliquota che rimane nel vial dell'ASE dal quale vengono prese due ulteriori aliquote:<ul style="list-style-type: none">- Parte B come testimone- Parte A (~300 mg) in vial SFE per la determinazione dei PCB mediante SFE
6	La determinazione quantitativa è eseguita mediante HRGC/MS

I dati riportati in Tabella 8 mostrano la convergenza dei risultati ottenuti mediante l'utilizzo dei due metodi descritti, a garanzia della riproducibilità del dato e dell'omogeneità delle matrici distribuite.

Tabella 8. Primo esercizio: prove di omogeneità effettuate applicando due metodi di estrazione e purificazione su aliquote (38 ,39, 40) di campioni a diverso livello di contaminazione (02, 03)

PCB	38	39	40	ng/g grasso (media)	cv %
LIVELLO DI CONTAMINAZIONE ~100 PPB (02)					
SFE					
28	0,092	0,169	0,003	0,088	94
52	3,82	4,22	5,22	4,42	16
101	5,72	5,59	7,68	6,33	18
118	6,13	7,37	8,06	7,18	14
138+163	43,5	52,2	54,1	49,9	11
153	62,8	74,1	78,1	71,7	11
180	30,4	36,1	35,3	34,0	9
Totali				173,6	
Extrelut					
28	0,010	ND	0,058	0,034	100
52	3,81	4,29	5,37	4,49	18
101	5,23	5,59	7,96	6,26	24
118	6,17	7,39	8,37	7,31	15
138+163	44,0	53,2	55,0	50,7	12
153	64,8	75,8	80,9	73,9	11
180	30,7	35,7	35,0	33,8	8
Totali				176,4	
LIVELLO DI CONTAMINAZIONE ~10 PPB (03)					
SFE					
28	0,006	0,005	0,006	0,005	6
52	1,47	1,25	0,752	1,16	32
101	1,63	1,25	1,06	1,31	22
118	1,69	1,52	1,44	1,55	8
138+163	5,28	4,72	3,90	4,63	15
153	7,73	7,03	5,39	6,72	18
180	3,55	3,31	2,71	3,19	13
Totali				18,6	
Extrelut					
28	0,015	ND	ND	0,015	
52	1,43	0,993	0,950	1,12	23
101	2,17	1,56	1,19	1,64	30
118	1,56	1,45	1,12	1,38	17
138+163	5,50	4,48	3,91	4,63	17
153	6,88	7,04	6,18	6,70	7
180	3,06	3,12	2,37	2,85	15
Totali				18,3	

ND: non determinabile

La percentuale di grasso estratta, determinata con metodo gravimetrico nelle 3 aliquote, dei 2 campioni è riportata in Tabella 9.

Tabella 9. Percentuale di grasso estratta nelle tre aliquote dei due campioni

Aliquote	Salame 02 (%)	Salame 03 (%)
38	27,53	24,80
39	27,19	28,98
40	28,29	29,31

Secondo esercizio su 18 congeneri di PCB

I criteri di qualità e di trattamento dati relativi al secondo esercizio, discussi durante la relativa riunione con i partecipanti, sono riportati di seguito:

- l'UO effettua i saggi di omogeneità sul campione;
- il valore di riferimento, stabilito con la collaborazione di tutti i laboratori, viene considerato quello dell'ISS.
- per i congeneri di concentrazione compresa tra 1 e 10 ppb si richiede un'accuratezza del 45%, tra 10 e 100 ppb del 23% e superiore a 100 ppb del 15%.

Le prove di omogeneità sono state effettuate mediante il solo metodo di estrazione in ASE e di purificazione mediante Extrelut. Lo schema di esecuzione è riportato in Tabella 10.

Tabella 10. Secondo esercizio: schema operativo per le prove di omogeneità e per la determinazione del valore di riferimento

1	Tre campioni di tuorlo d' uovo dal peso di circa 3 g
2	Ogni campione è stato contaminato con 90 µl di standard di PCB marcati 13C
3	È stata eseguita un'estrazione in ASE
4	L'estratto è stato diviso in più parti: <ul style="list-style-type: none"> – Prima aliquota (~600 mg di grasso) per la determinazione della % del grasso – Seconda aliquota per la determinazione dei PCB mediante Extrelut
5	La determinazione quantitativa è eseguita mediante HRGC/MS

I risultati relativi alle prove di omogeneità e alla determinazione della percentuale di grasso sono riportati nella Tabella 11.

Tabella 11. Secondo esercizio: prove di omogeneità su campioni di tuorlo d'uovo e valore di riferimento

PCB	Tuorlo 1	Tuorlo 2	Tuorlo 3	ng/g grasso (media)	cv %
28	0,87	0,79	0,89	0,85	6
52	0,96	0,76	0,91	0,88	12
95	1,06	0,98	1,10	1,05	6
99	0,30	0,29	0,33	0,30	7
101	1,26	1,23	1,37	1,29	6
105	0,06	0,06	0,07	0,06	8

segue

continua

PCB	Tuorlo 1	Tuorlo 2	Tuorlo 3	ng/g grasso (media)	cv %
110	0,98	0,93	1,12	1,01	10
118	0,74	0,71	0,85	0,76	10
138+163	3,58	3,64	3,90	3,71	5
146	1,20	1,19	1,38	1,26	9
149	2,16	2,13	2,46	2,25	8
151	0,66	0,71	0,82	0,73	11
153	2,77	2,52	2,93	2,74	8
170	0,12	0,12	0,14	0,13	8
177	0,48	0,41	0,46	0,45	9
180	1,40	1,36	1,47	1,41	4
183	0,37	0,38	0,41	0,39	6
187	0,66	0,62	0,72	0,67	7
Totale	19,64	18,82	21,33	19,93	6
% grasso	60,50	62,28	61,78		

Valutazione dei risultati

Metodiche di riferimento di laboratorio

La Figura 1 mostra la distribuzione intorno al valore di riferimento dei valori relativi alla percentuale di grasso estratto dalle due matrici in esame, salame (a) e tuorlo d'uovo liofilizzato (b), ottenuta dai singoli laboratori.

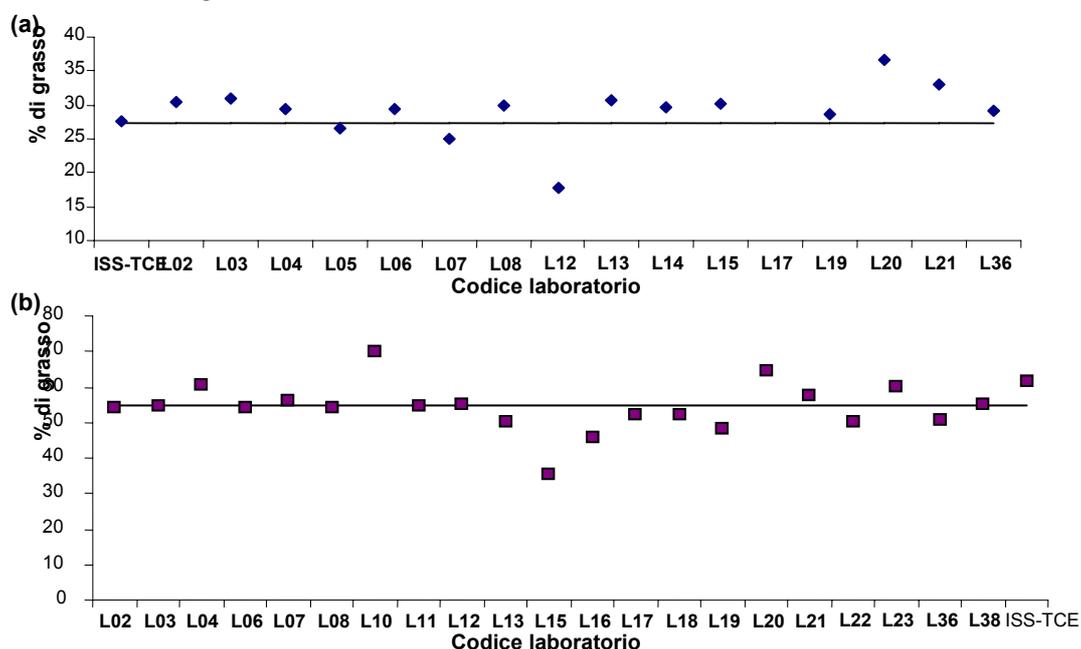


Figura 1. Distribuzione della percentuale di grasso ottenuta dall'estrazione dei campioni di salame (a) e di tuorlo d'uovo (b) rispetto al valore di riferimento

Si ricorda che nel caso (a) il valore di riferimento coincide con il valore trovato dall'UO, mentre nel caso (b) è calcolato come media dei valori ottenuti dai laboratori partecipanti. Si può notare che i dati sono abbastanza omogenei tra loro. Quei dati che comunque si discostano dalla media sono stati segnalati e discussi durante la riunione di chiusura degli esercizi.

La distribuzione omogenea dei dati fa ritenere i diversi metodi estrattivi adottati dai laboratori partecipanti all'intercalibrazione sufficientemente equiparabili tra di loro al punto da indicarli come metodiche di riferimento (Tabella 12).

Tabella 12. Metodi di estrazione in uso presso i laboratori assimilabili a metodi di riferimento

Metodo	Sostanza	Numero laboratori
ASE	con esano/acetone 1:1	6
Soxhlet	con esano/acetone 1:1 oppure esano/etere di petrolio 1:1 oppure etere etilico/etere di petrolio 1:1	4
Ultrasuoni	con etere di petrolio oppure con esano/acetone	5
Ultraturax	con diclorometano oppure con acetone/esano 1:1	2
Solventi	con acetone/esano 1:1 oppure cicloesano/diclorometano 50:50 oppure acetone/etere di petrolio oppure diclorometano/esano 1:1 oppure esano, etere etilico/etere di petrolio	7
Microonde		1

Risultati del primo esercizio su 7 congeneri di PCB

I risultati del primo esercizio sono riportati nell'Appendice B. Da una prima analisi si può evidenziare che molti dei laboratori partecipanti hanno fornito dati compresi nell'intervallo di accettabilità prestabilito e quindi risultano essere in linea con gli obiettivi di qualità prefissati.

Risultati del secondo esercizio su 18 congeneri di PCB

I risultati del secondo esercizio sono riportati nell'Appendice C, in cui è presente la distribuzione dei dati intorno al valore di riferimento, per singolo congenere per ciascun laboratorio.

I campioni 1 e 2, nominalmente diversi, erano in realtà due prelievi dello stesso campione e nell'Appendice D sono riportate:

- le medie delle due repliche per campione;
- la deviazione standard tra le quattro repliche, che fornisce una misura della dispersione del dato.

Dall'esame di queste informazioni si possono trarre delle considerazioni orientative sulla riproducibilità e sulla precisione intralaboratorio, mentre per quelle sull'accuratezza si può far

riferimento all'Appendice C, in cui il dato, ottenuto dalla media delle quattro repliche, si può paragonare al valore di riferimento.

In Tabella 13 sono riportati i dati dei 18 congeneri, come media delle 4 repliche e la loro distribuzione intorno al valore di riferimento.

Tabell 13. Valori dei 18 congeneri ottenuti dalla media delle 4 repliche

LAB	Congeneri PCB					
	28	52	95	99	101	105
L02	1,23	0,55	1,14	<0,63	0,93	<0,20
L03	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56
L04	4,15	<0,08	3,55	<0,11	4,30	<0,11
L06	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36
L07	<2,58	<4,24		<2,21	<2,77	<1,29
L08	<0,92	<0,92	1,57	<0,92	1,80	<0,92
L10			8,46			
L11	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L12	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L13	1,24	<1,01	<1,01	1,39	1,37	<1,01
L15	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L16	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10
L17	<0,96	<0,96	<0,96	<0,96	<0,96	<0,96
L18	4,14	<1,01	1,97	<1,01	1,79	<1,01
L19	<2,06	<2,06	<2,06	<2,06	<2,06	<2,06
L20	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97
L21	1,93	<0,16	1,76	0,22	1,76	0,36
L22	4,78	11,77				
L23	1,43	0,82	0,84	0,43	1,27	<0,13
L36	1,69	0,57	1,15	0,82	1,20	0,37
L38	<1,81	<1,81	2,26	0,99	3,61	1,63
ISS	0,85	0,88	1,05	0,30	1,29	<0,18
	110	118	138	146	149	151
L02	<0,40	<0,54	1,80	<0,20	1,19	0,32
L03	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56
L04	3,37	2,92	4,66	<0,06	3,11	<0,06
L06	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36
L07	<1,66	<3,14	2,94	<1,48	<1,66	<1,66
L08	1,63	<0,92	1,96	<0,92	1,63	<0,92
L10	15,68		24,85		19,20	5,68
L11	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L12	<5,00	<5,00	7,05	<5,00	<5,00	<5,00
L13	1,14	1,11	4,17	<1,01	2,69	<1,01
L15	<5,00	<5,00	16,58	<5,00	<5,00	<5,00
L16	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10
L17	<0,96	<1,33	1,81	<0,96	<1,88	<0,97
L18	<1,01	2,68	3,39	<1,01	1,69	2,23
L19	<2,06	<2,06	4,27	<2,06	2,29	<2,06
L20	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97
L21	1,37	1,06	3,14	3,70	2,87	0,80
L22	2,82	1,21	2,35		1,34	2,82
L23	0,69	0,74	3,63	0,49	1,45	0,73
L36	1,00	0,98	2,60	0,61	1,61	0,71
L38	2,71	2,53	11,10	1,99	7,27	2,26
ISS	1,01	0,76	3,71	1,26	2,25	0,73

segue

continua

LAB	Congeneri PCB					
	153	170	177	180	183	187
L02	1,81	0,33	0,40	0,50	<0,32	0,41
L03	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56	<5,56
L04	3,79	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
L06	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36	<5,36
L07	<1,66	<1,48	<1,66	<1,29	<1,78	<1,48
L08	2,05	<0,92	<0,92	<0,92	<0,92	<0,92
L10	36,29					4,97
L11	5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L12	4,19	<5,00	<5,00	2,70	<5,00	<5,00
L13	3,74	1,83	<1,01	2,69	<1,01	1,06
L15	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
L16	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10	<11,10
L17	1,61	1,86	<0,96	1,74	<0,96	<0,96
L18	4,86	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
L19	3,40	<2,06	<2,06	<2,06	<2,06	<2,06
L20	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97	<3,97
L21	1,85	1,42	0,63	2,70	0,65	1,18
L22	3,62			2,73	3,73	2,47
L23	3,69	<0,20	0,56	1,86	0,63	0,89
L36	2,90	1,01	0,64	1,13	0,44	0,63
L38	12,86	3,48	2,03	4,87	1,44	2,26
ISS	2,74	<0,75	0,45	1,41	0,39	0,67

In Figura 2 è rappresentata la distribuzione dei valori ottenuti per il totale di 18 congeneri intorno al valore di riferimento.

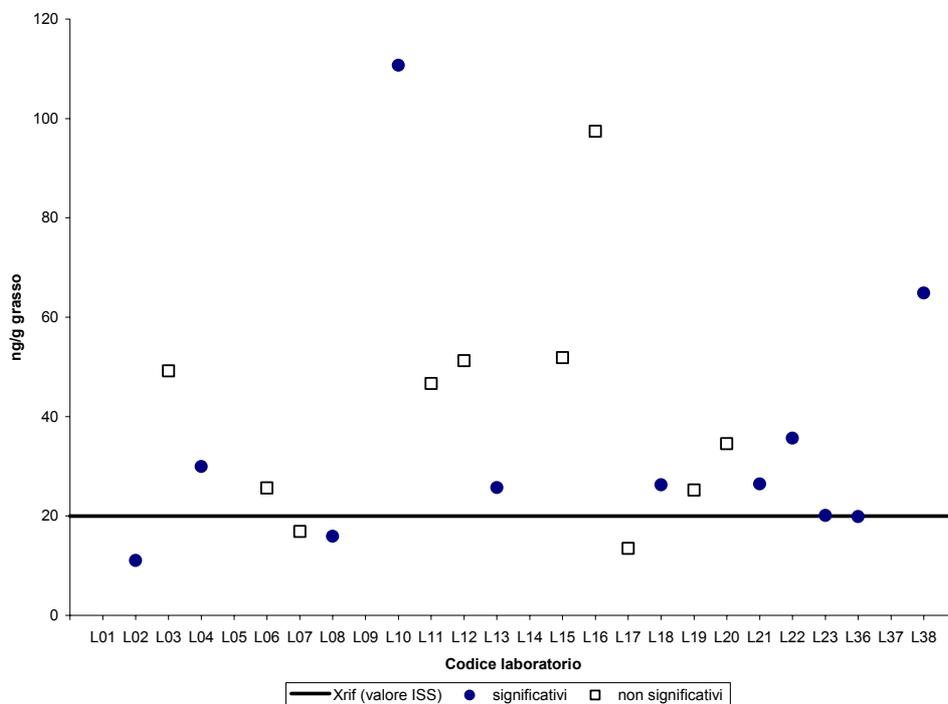


Figura 2. Distribuzione totale dei 18 PCB intorno al valore di riferimento

Per il calcolo dei PCB totali il valore riportato come limite è calcolato come “limite/2”, e nei casi in cui il contributo dei valori limite è maggiore del 60% rispetto al valore totale, il dato perde significato e viene riportato con il simbolo “□”.

Nella riunione preliminare del secondo esercizio d’intercalibrazione si era stabilito di considerare come valore di riferimento la media dei valori determinati da tutti i laboratori partecipanti. In realtà, poiché il campione di tuorlo d’uovo in esame, riproducendo una situazione reale, presentava livelli di contaminazione molto bassi, si è verificato il caso di scarsa disponibilità di dati determinati, in quanto molti congeneri avevano valori inferiori al limite di quantificazione (Limit Of Quantification, LOQ). Si è così concordato, dopo una seconda riunione tra tutti i partecipanti, di non applicare il criterio statistico della media dei valori determinati, ma di utilizzare come riferimento i dati ottenuti dall’UO (ISS).

Tuttavia, lavorando a livelli di contaminazione così bassi, è stato possibile uno studio dei ‘bianchi’, cioè dei campioni di controllo procedurale, che evidenziano possibili contaminazioni di fondo. Infatti alcuni laboratori hanno così potuto verificare la presenza di interferenti e affinare le proprie procedure per eliminare questo tipo di problemi, altrimenti non individuabili.

CONCLUSIONI

L'elevato numero di laboratori partecipanti, soprattutto tra gli IZS preposti ufficialmente al controllo degli alimenti secondo il PNR, rende pienamente raggiunto il principale obiettivo dell'intercalibrazione. In tal modo, infatti, si è ottenuta la comparabilità dei dati prodotti dai vari laboratori.

Inoltre, l'uniformità dei dati relativi alla frazione grassa estratta rende possibile assumere, come metodi di riferimento di laboratorio, le metodiche analitiche adottate dai vari laboratori.

Infine, per una migliore e più rapida elaborazione dei dati sono stati approntati e distribuiti ai partecipanti fogli elettronici specifici mediante il programma Excel, utilizzati già in questo studio e adottati, con le opportune modifiche, per la raccolta dei dati provenienti dai controlli delle matrici segnalate dal PNR (Appendice E).

L'attività dell'UO, in quest'ambito, proseguirà con la preparazione di una matrice omogenea di riferimento, nella conduzione di un terzo esercizio che prevedrà lo studio di una matrice con un più alto livello di contaminazione, per affrontare i problemi relativi alle interferenze.

Infine l'altro obiettivo che perseguirà sarà la costante sollecitazione presso i laboratori e gli organismi competenti ad intraprendere al più presto l'attività di analisi di PCDD/PCDF e PCB 'diossina simili', in relazione ai limiti negli alimenti fissati dalla Comunità Europea (4).

BIBLIOGRAFIA

1. Bayarri S, Turrio Baldassarri L, Iacovella N, Ferrara F, di Domenico A. PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere* 2001;43:601-10.
2. di Domenico A, Turrio Baldassarri L, Ziemacki G, de Felip E, Ferrari G, La Rocca C, Cardelli M, Cedolini G, Dalla Palma M, Grassi M, Roccabella V, Volpi F, Ferri F, Iacovella N, Rodriguez F, D'agostino O, Sansoni R, Settimo G. Priority microcontaminants in biota samples from the Venice Lagoon: a selection of concentration data and elements of risk analysis. *Organoalogen compounds* 1998;39:199-204.
3. De Felip E, Miniero R (Ed.). *Procedimenti analitici adottati per il rilevamento di microcontaminanti in sedimenti lagunari*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1999. (Rapporti ISTISAN 99/28).
4. Comunità Europea. Regolamento (CE) N 2375/ 2001 del Consiglio del 29 novembre 2001 recante modifica del regolamento (CE) n. 466/2001 della Commissione che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità europee* L 321/1, 6 dicembre 2001.

APPENDICE A
Elenco dei partecipanti
all'esercizio d'intercalibrazione

Tabella A1. Laboratori partecipanti all'esercizio d'intercalibrazione per la determinazione su PCDD/PCDF

Referente	Istituto
Coppi Simona	ARPA Emilia Romagna, Area Specialistica Fitofarmaci Sez. Ferrara
Cossa Paolo	ARPA Piemonte, Dip. Alessandria Centro Microinquinanti
Cozzani Roberto	IZS Lazio e Toscana, Dip. Chimica e sostanze Bilog. Attive, Roma
Croce Giorgio	ARPA Toscana, Sez. Microinquinanti, UO Chimica Ambientale, Firenze
Cuttica Giancarlo	ARPA Piemonte, Dip. Subprovinciale di Grugliasco Area Microinquinanti
Ferretti Enrica	IZS Lombardia e Emilia Romagna, Brescia
Nachtmann Carlo	IZS Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Lab. Chimico Bromatologico, Torino
Piersanti Arianna	IZS Umbria e Marche, Ancona
Raccanelli Stefano	INCA Lab. Microinquinanti del Consorzio Interuniversitario Nazionale
Scortichini Giampiero	IZS Abruzzo e Molise, Teramo
Tirler Werner	ARPA Bolzano Eco-Center AG

Tabella A2. Laboratori partecipanti al primo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione di PCB

Referente	Istituto
Beghetto Paola	ARPA Veneto, Dip. Servizio di Chimica, Padova
Binato Giovanni	IZS Venezie, Laboratorio Alimenti Residui, Legnaro (Pd)
Bolzoni Luciana	Lab. Residui di Antiparassitari-Stazione sperimentale per l'industria delle conserve alimentari, Parma
Branca Paolo	ARPA, Dip. Area Fitofarmaci, Torino
Chessa Giannina	IZS Sardegna, Lab. Chimica Ambientale, Sassari
Coppi Simona	ARPA-Area Specialistica Fitofarmaci, Ferrara
Corrao Antonino	IZS Sicilia, Palermo
Croce Giorgio	ARPAT Toscana, Sez. Microinquinanti UO Chimica Ambientale, Firenze
Fedrizzi Giorgio	IZS Lombardia e Emilia Romagna, Reparto chimico, Bologna
Ferretti Enrica	IZS Lombardia e Emilia Romagna, Reparto chimico, Brescia
Fiume Francesco	PMP Settore Chimico, Bari
Galarini Roberta	IZS Umbria e Marche, Perugia
Imparato Eduardo	IZS Mezzogiorno, Dip. di Chimica, Portici (Na)
La Rosa Antonio	ARPA Piemonte, Lab. Microinquinanti, Dip. di Grugliasco
Lorenzin Michele	APPA Trento Settore Lab. e Controlli
Nachtmann Carlo	IZS Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Torino
Piersanti Arianna	IZS Umbria e Marche , Ancona
Scortichini Giampiero	IZS Abruzzo e Molise, Teramo
Ubaldi Alessandro	IZS Lazio e Toscana, Dip. di Chimica e sostanze biologicamente attive, Roma
Vistocco Raffaele	APPA Sez. Cromatografia, Bolzano
Volante Marco	PMIP Unità Operativa Chimica, Como

Tabella A3. Laboratori partecipanti al secondo esercizio d'intercalibrazione per la determinazione di PCB

Referente	Istituto
Beghetto Paola	ARPA Veneto, Servizio di Chimica, Padova
Binato Giovanni	IZS Venezia, Laboratorio Alimenti Residui, Legnaro (Pd)
Bolzoni Luciana	Lab. Residui di Antiparassitari-Stazione sperimentale per l'industria delle conserve alimentari, Parma
Branca Paolo	ARPA Dip. Torino area Fitofarmaci
Cecchini Giancarlo	ACEA SpA
Chessa Giannina	IZS Sardegna, Lab. Chimica Ambientale, Sassari
Coppi Simona	ARPA-Area Specialistica Fitofarmaci, Ferrara
Corrao Antonino	IZS Sicilia, Palermo
Croce Giorgio	ARPAT Toscana, Sez. Microinquinanti UO Chimica Ambientale, Firenze
Fedrizzi Giorgio	IZS Lombardia e Emilia Romagna, Reparto chimico, Bologna
Ferretti Enrica	IZS Lombardia e Emilia Romagna, Reparto chimico, Brescia
Filippelli Marco	ARPAL, La Spezia
Fiume Francesco	PMP Settore Chimico, Bari
Galarini Roberta	IZS Umbria e Marche, Perugia
Imparato Eduardo	IZS Mezzogiorno, Dip. di Chimica, Portici (Na)
La Rosa Antonio	ARPA Piemonte, Lab. Microinquinanti, Dip. di Grugliasco
Lorenzin Michele	APPA Trento Settore Lab. e Controlli
Nachtmann Carlo	IZS Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Torino
Nardelli Valeria	IZS Puglia e Basilicata, Foggia
Piersanti Arianna	IZS Umbria e Marche, Ancona
Scaroni Ivan	ARPA, Ravenna
Scortichini Giampiero	IZS Abruzzo e Molise, Teramo
Tirler Werner	ARPA Bolzano Eco-Center AG
Ubaldi Alessandro	IZS Lazio e Toscana, Dip. di Chimica e sostanze biologicamente attive, Roma
Vistocco Raffaele	APPA Sez. Cromatografia, Bolzano
Volante Marco	PMIP Unità Operativa Chimica, Como

APPENDICE B
Risultati relativi al primo esercizio d'intercalibrazione
per la determinazione dei PCB

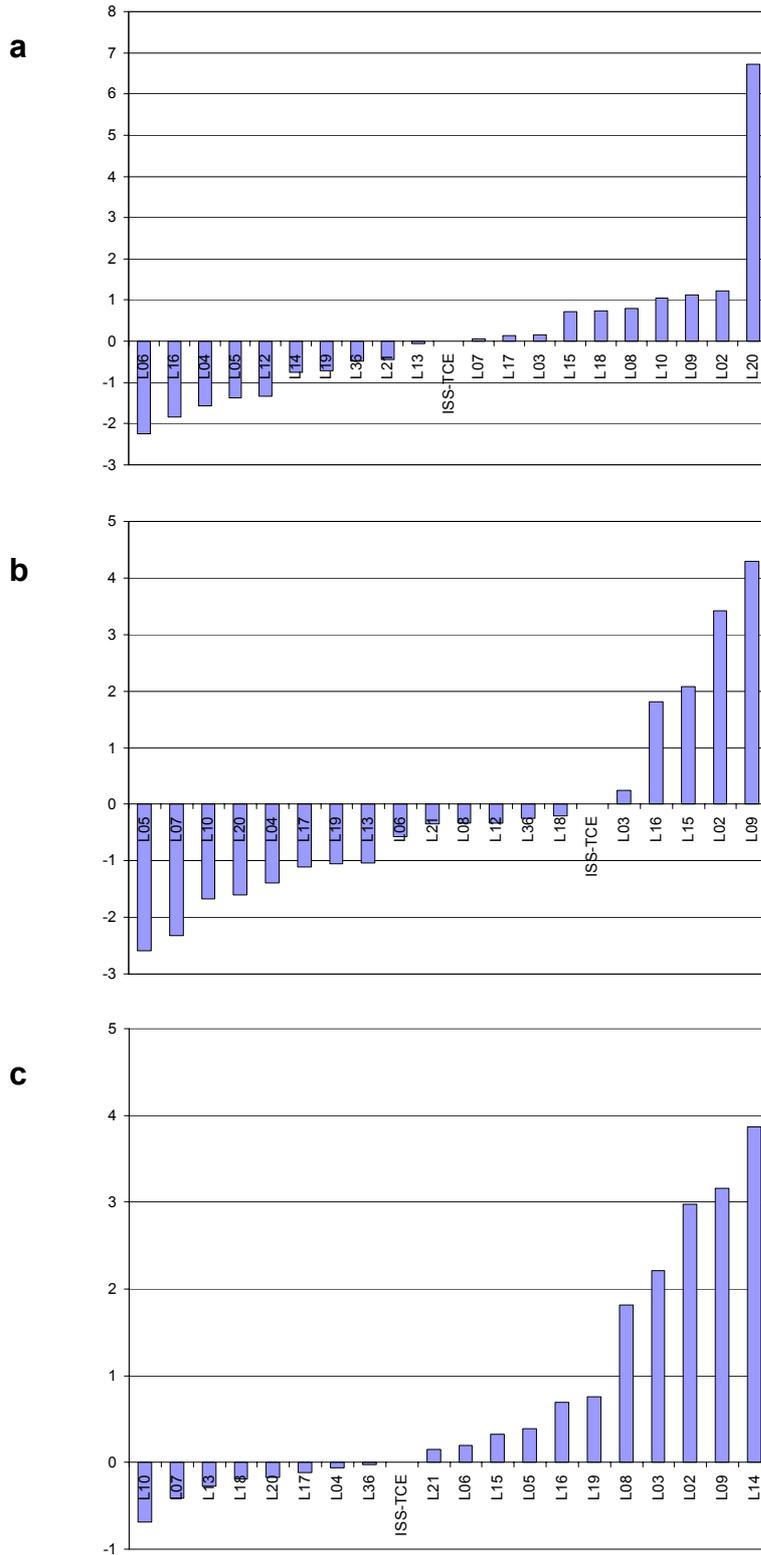


Figura B1. Totale PCB (7): z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

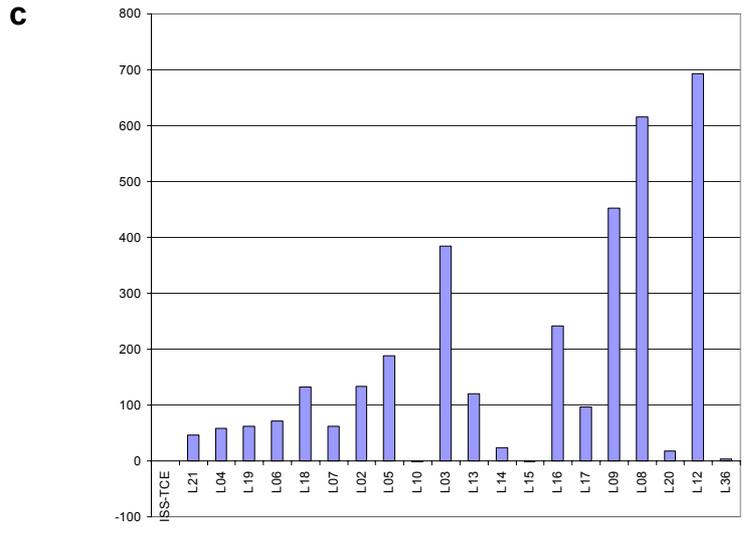
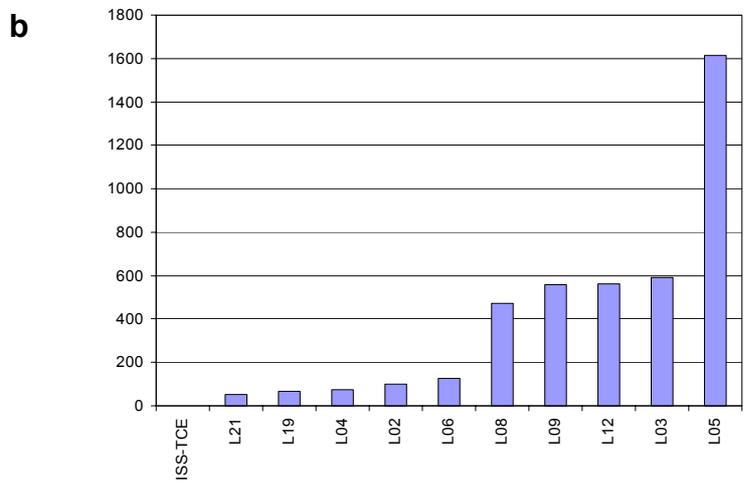
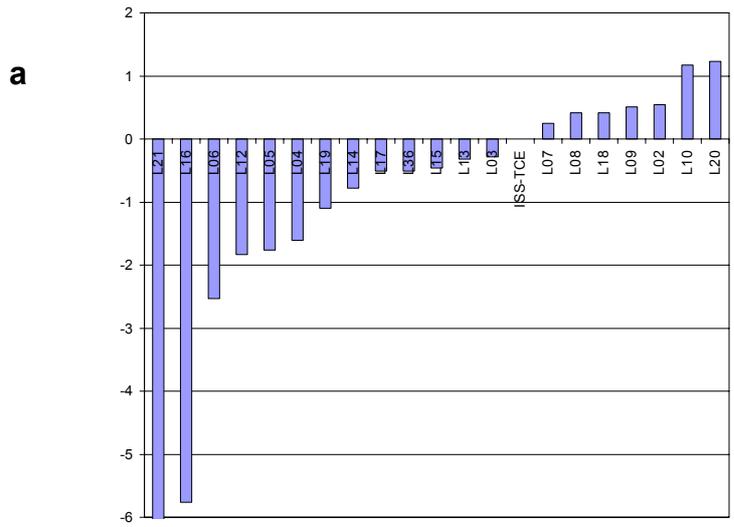
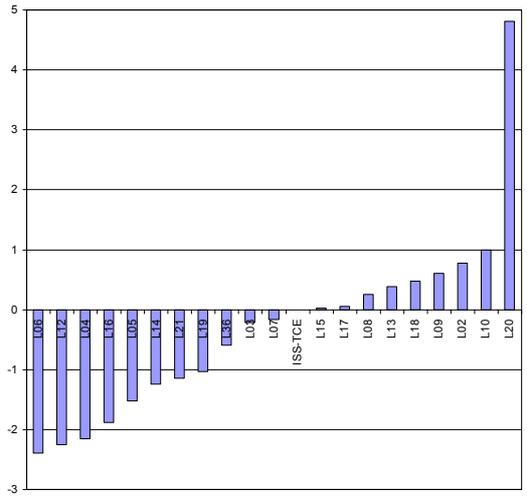
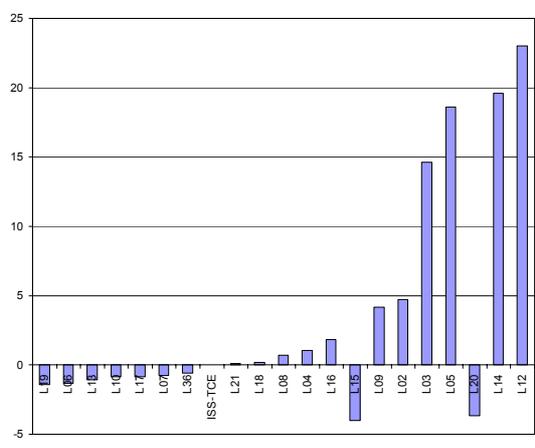


Figura B2. PCB 28: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rit}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rit}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rit}$) (c)

a



b



c

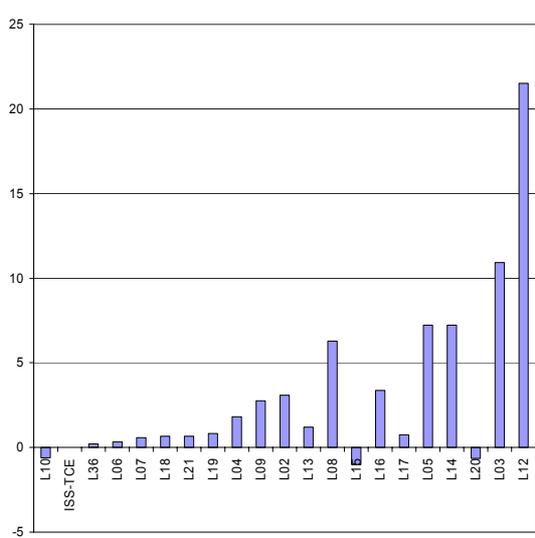


Figura B3. PCB 52: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

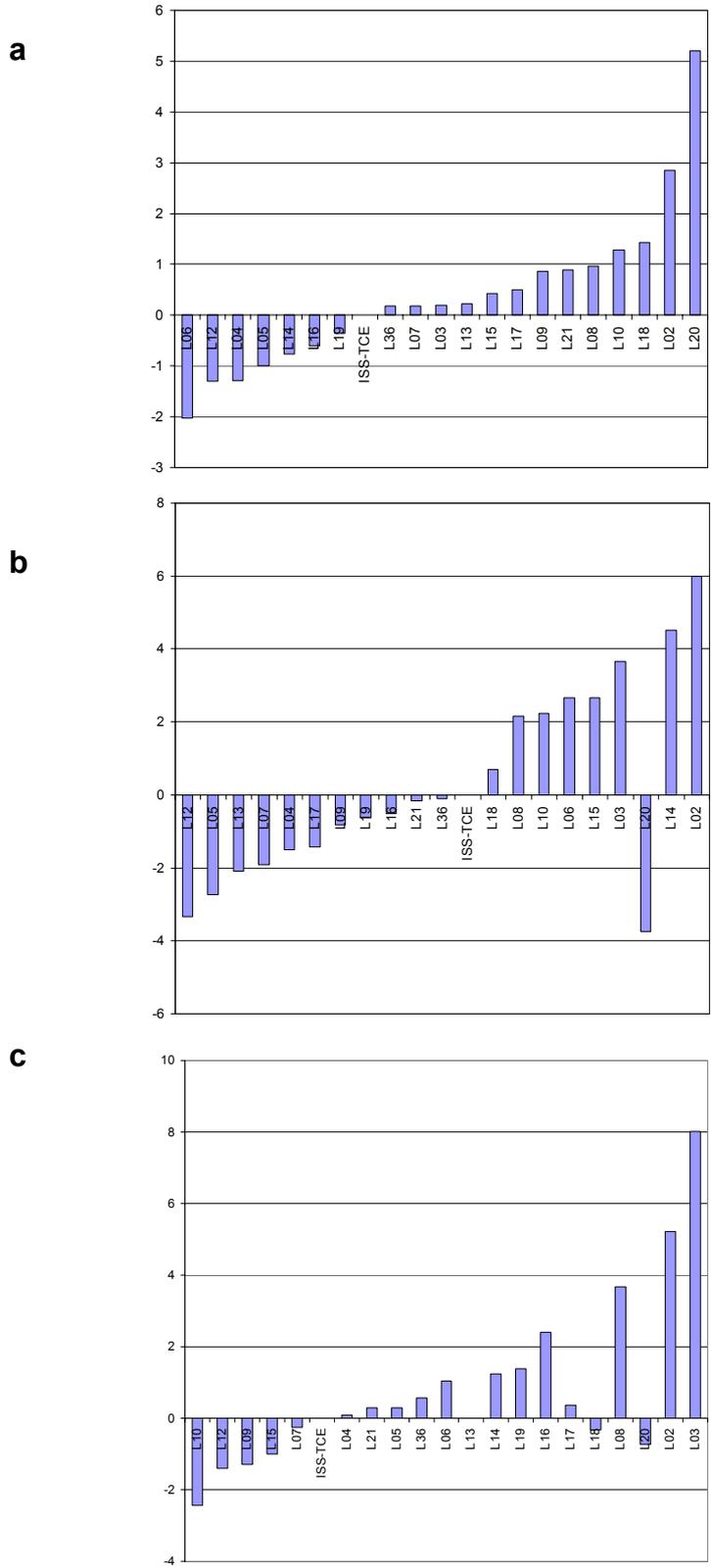
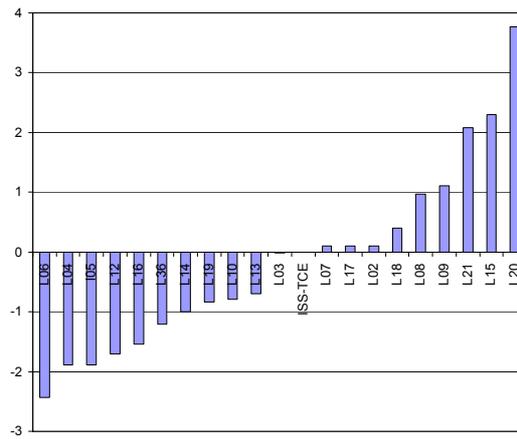
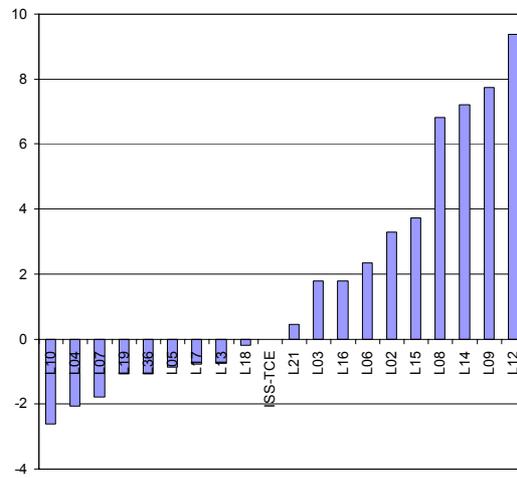


Figura B4. PCB 101: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

a



b



c

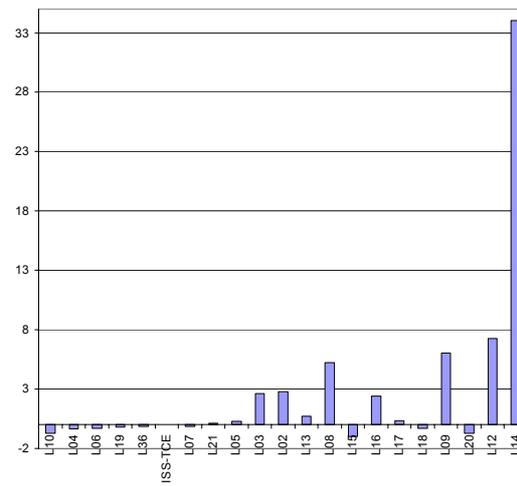
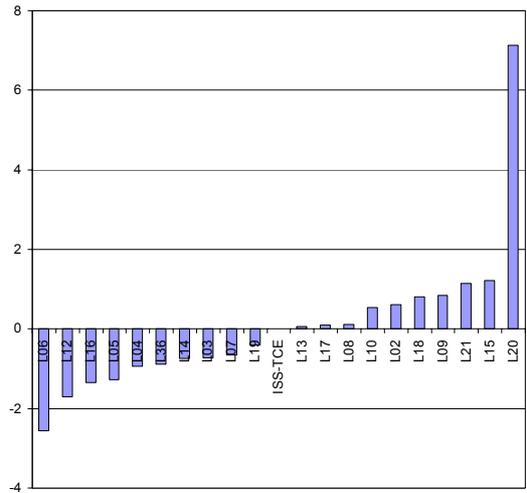
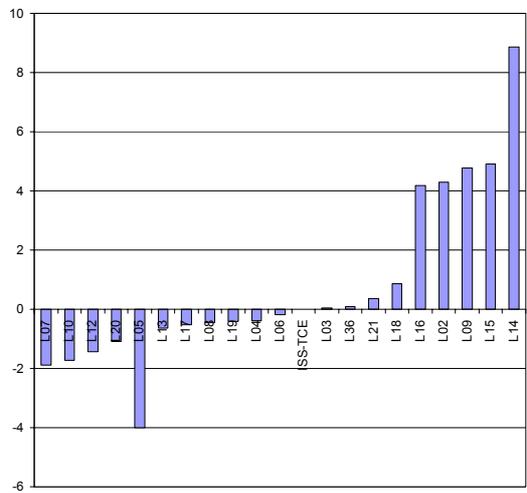


Figura B5. PCB 118: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

a



b



c

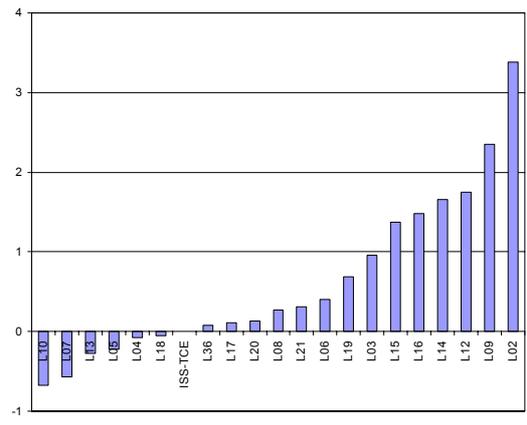
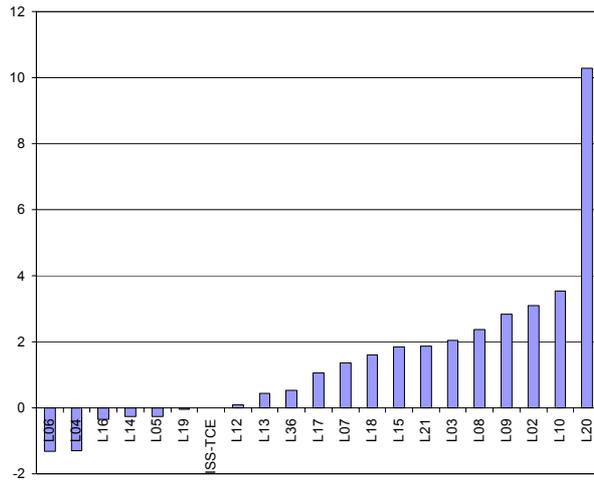
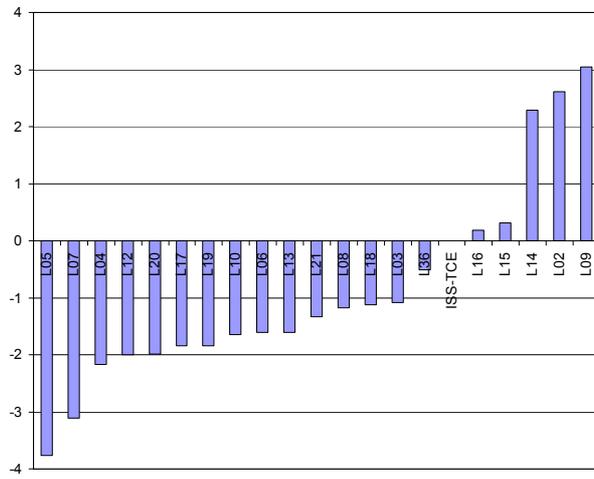


Figura B6. PCB 138: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

a



b



c

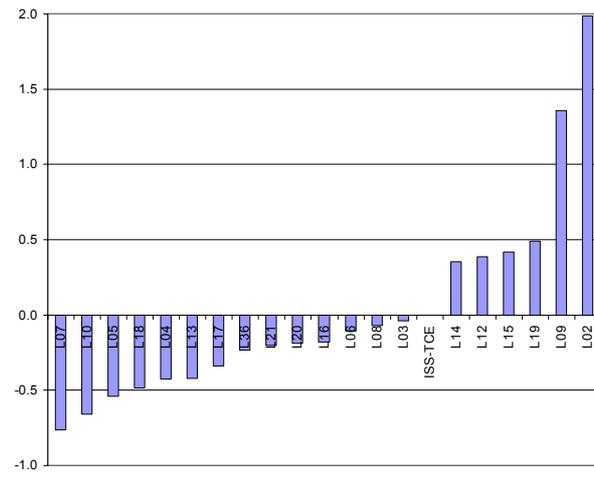
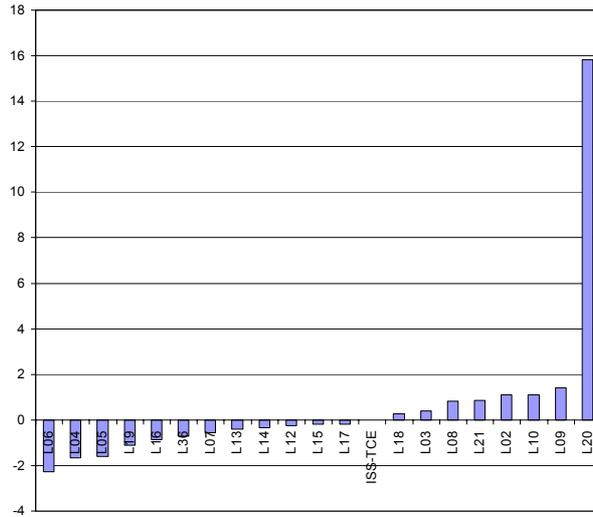
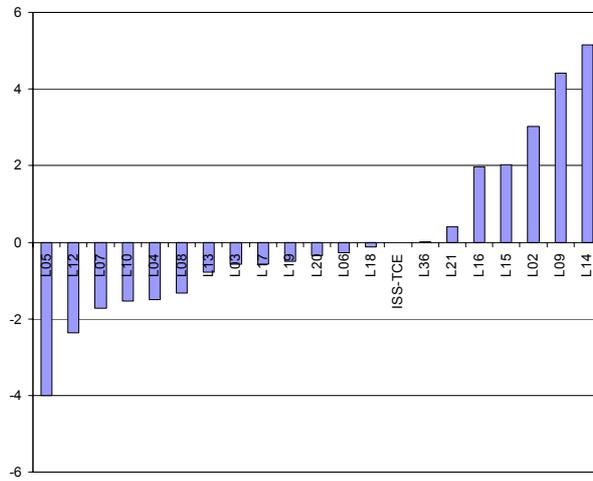


Figura B7. PCB 153: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

a



b



c

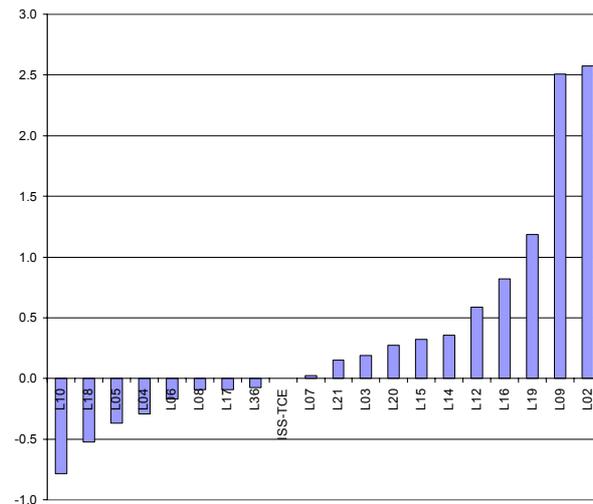


Figura B8. PCB 180: z-score sulla miscela standard ($\sigma = x_{rif}/8$) (a); sul campione a 100 ppb (02) ($\sigma = x_{rif}/4$) (b); sul campione a 10 ppb (03) ($\sigma = x_{rif}$) (c)

APPENDICE C
Risultati relativi al secondo esercizio d'intercalibrazione
per la determinazione dei PCB:
distribuzione dei singoli congeneri

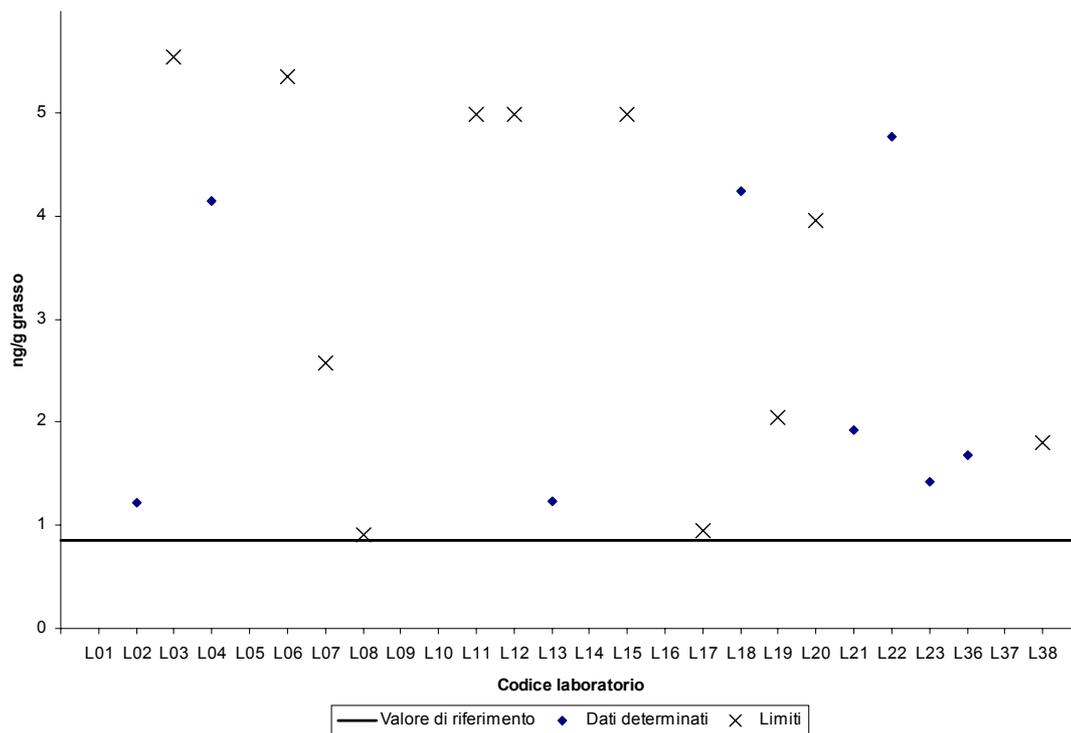


Figura C1. PCB 28: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

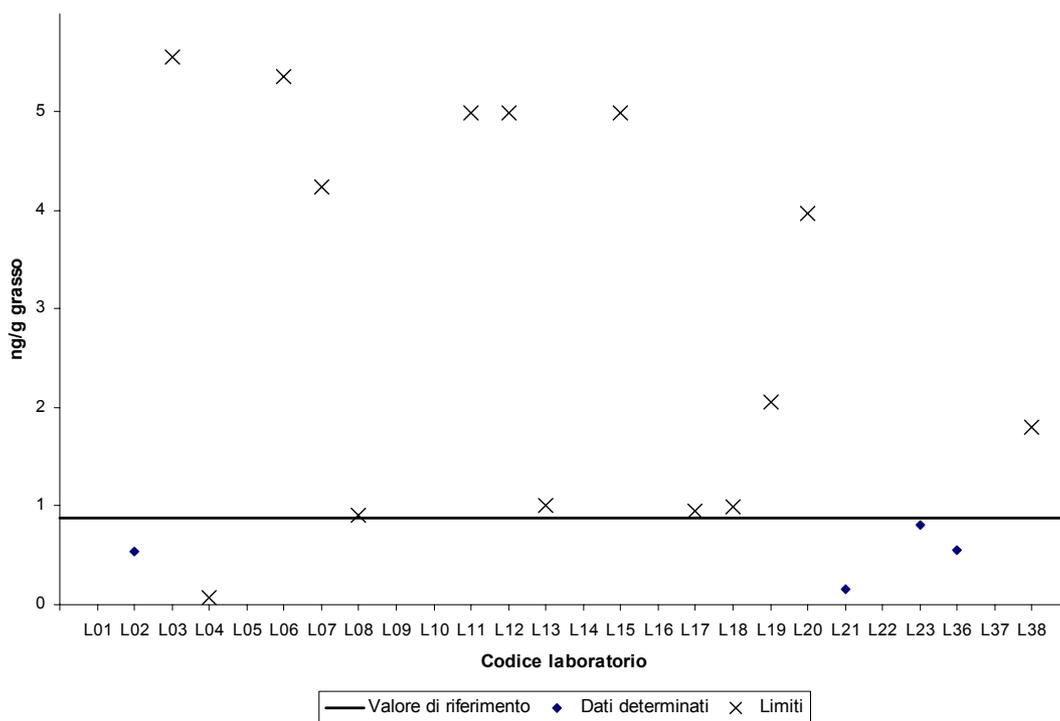


Figura C2. PCB 52: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

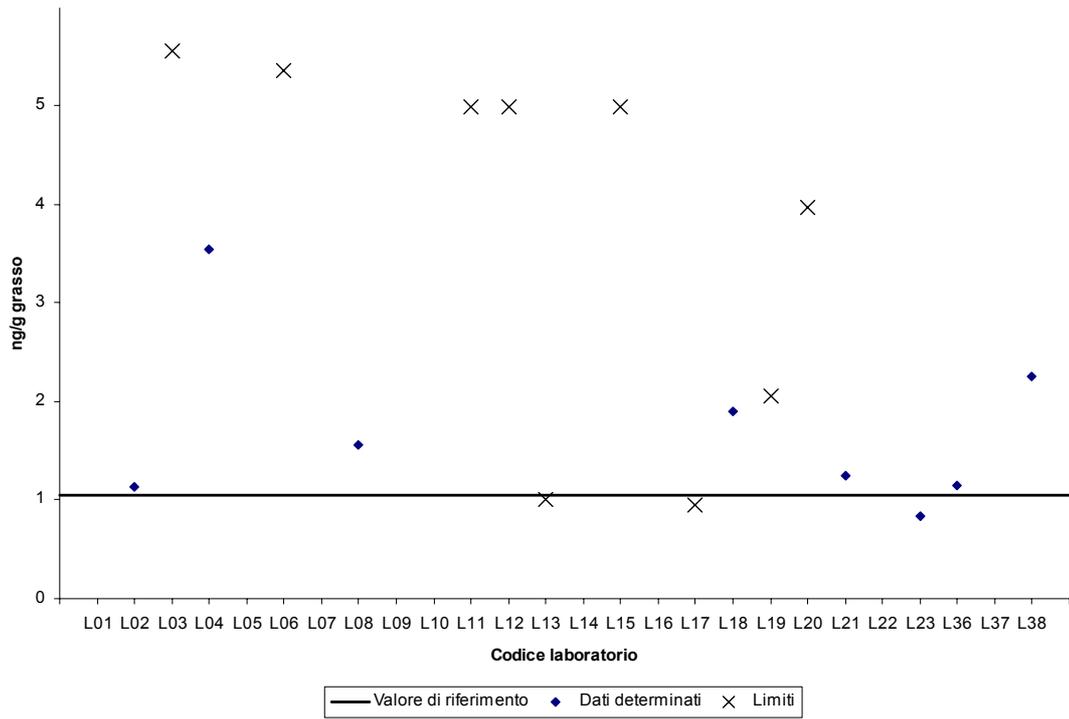


Figura C3. PCB 95: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

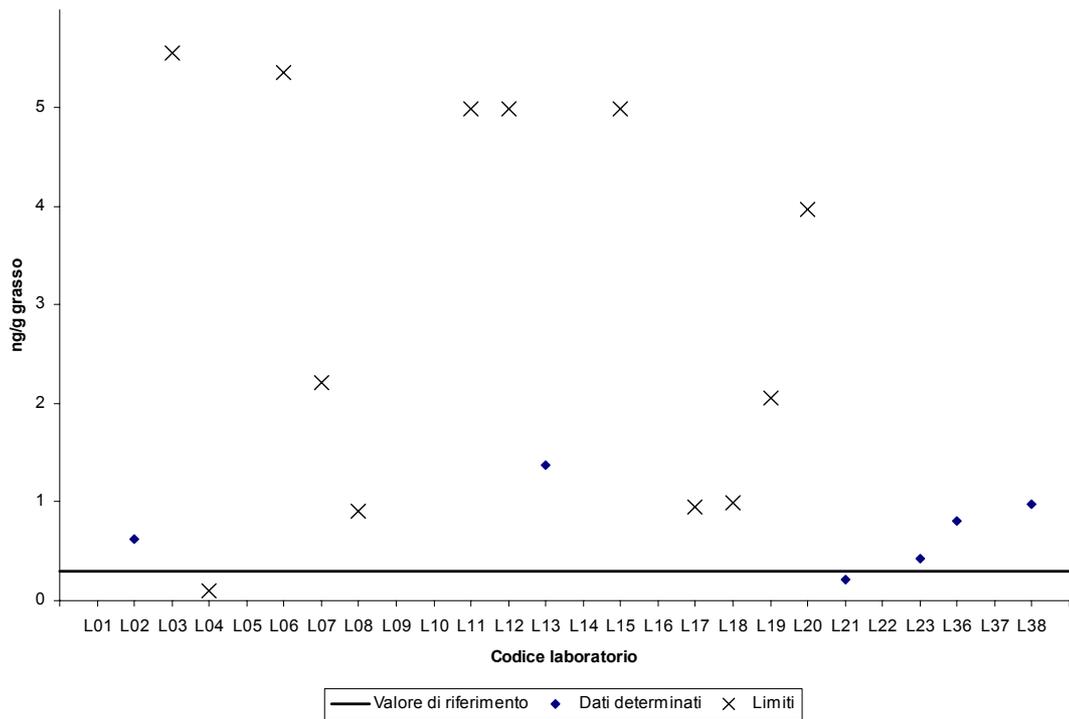


Figura C4. PCB 99: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

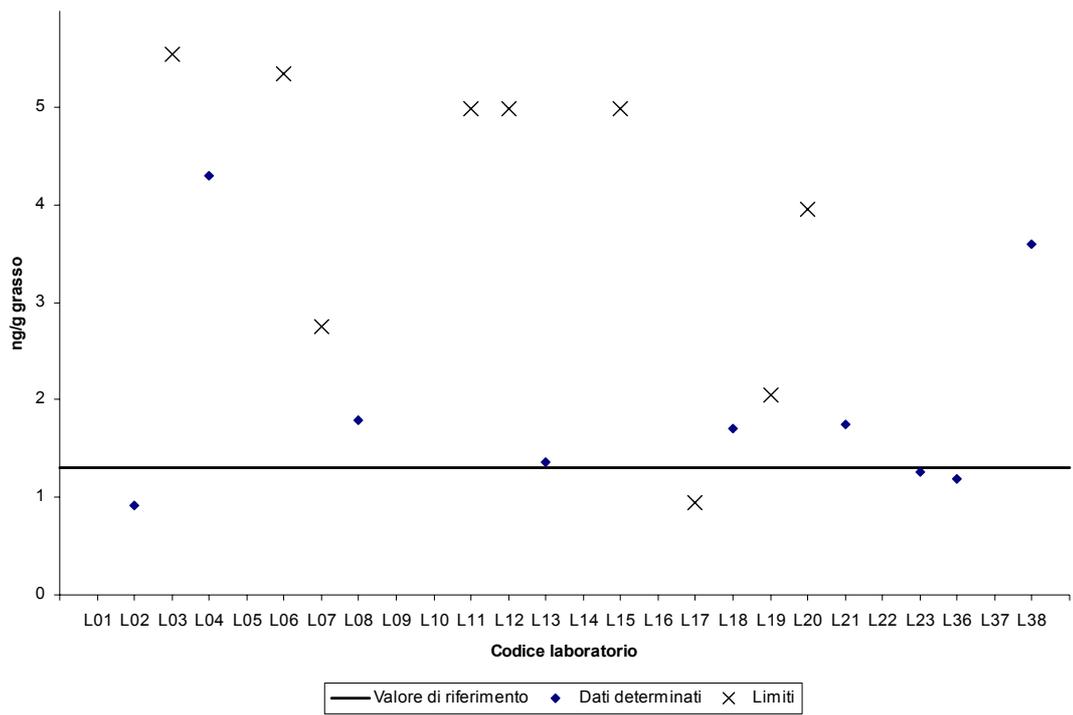


Figura C5. PCB 101: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

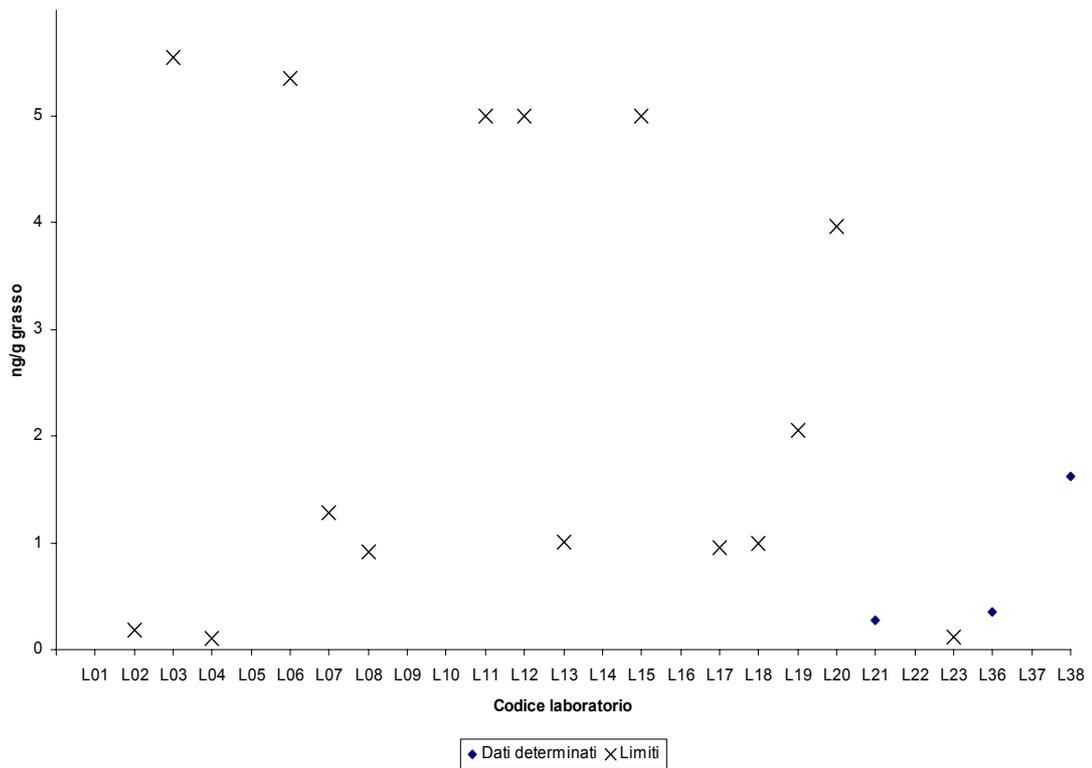


Figura C6. PCB 105: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

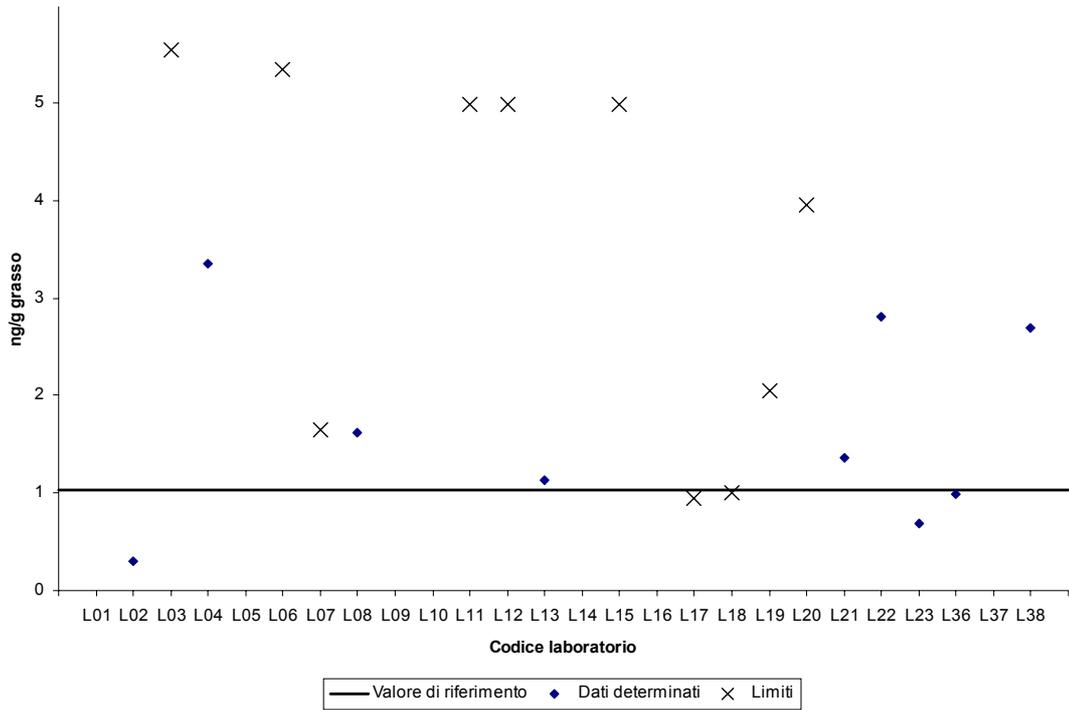


Figura C7. PCB 110: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

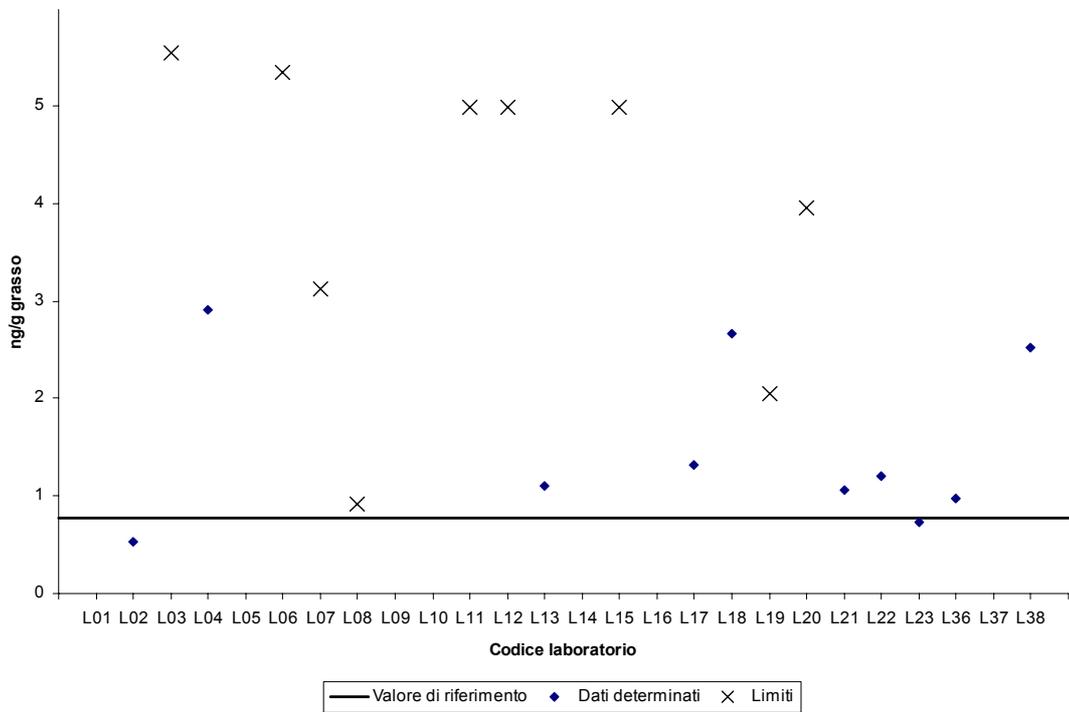


Figura C8. PCB 118: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

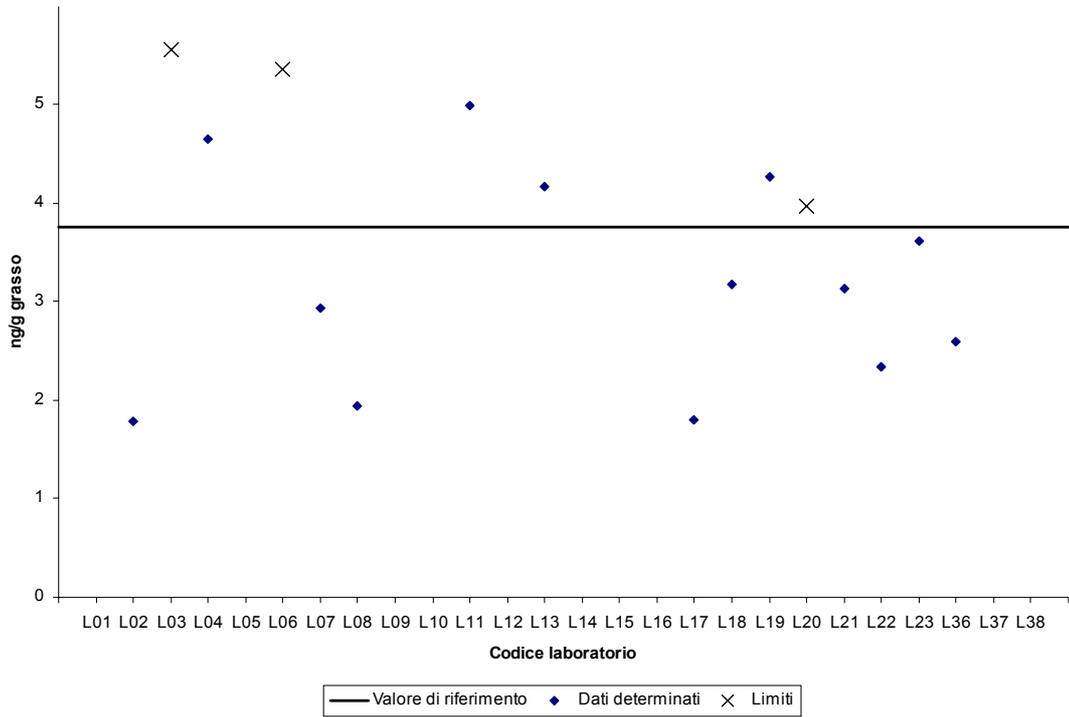


Figura C9. PCB 138: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

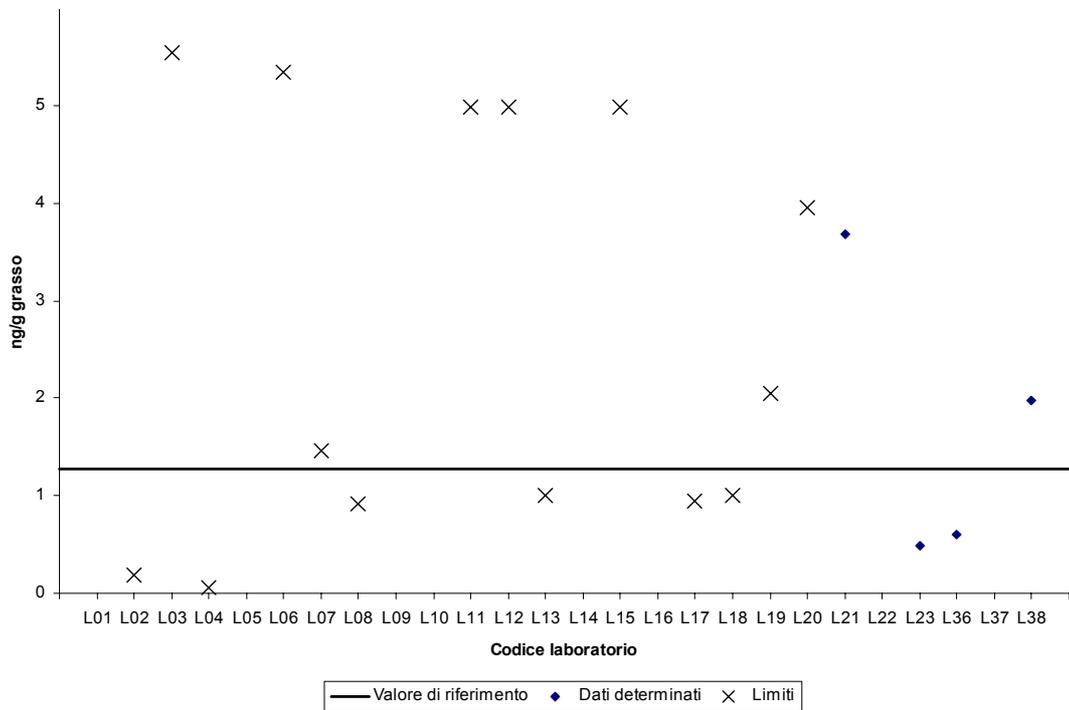


Figura C10. PCB 146: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

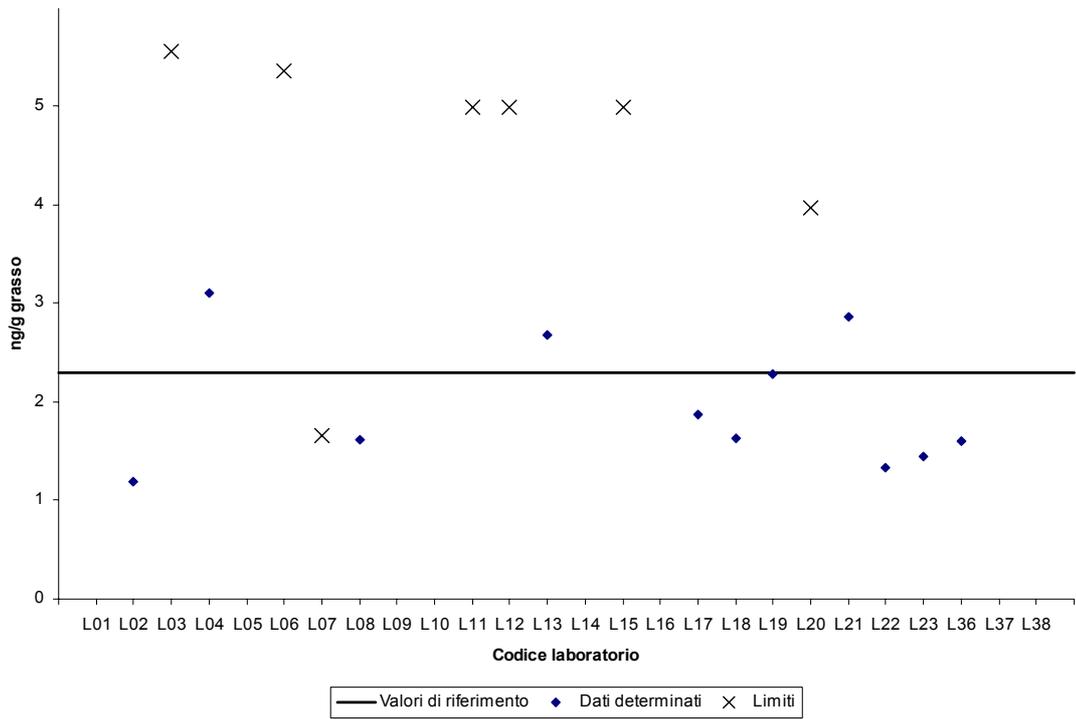


Figura C11. PCB 149: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

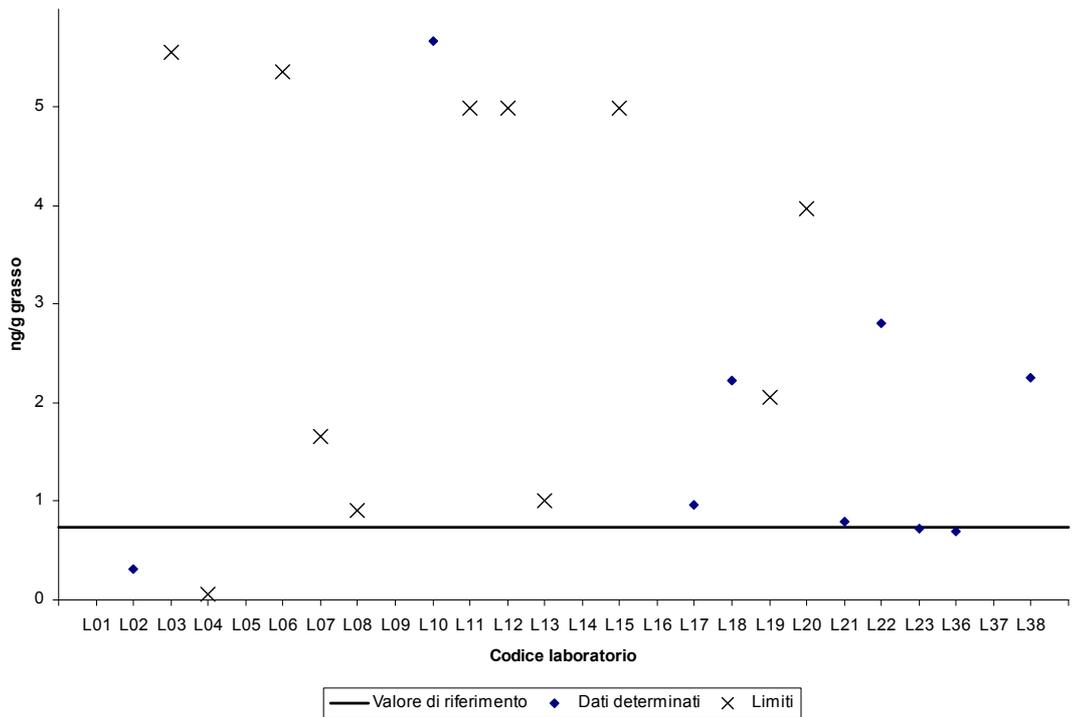


Figura C12. PCB 151: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

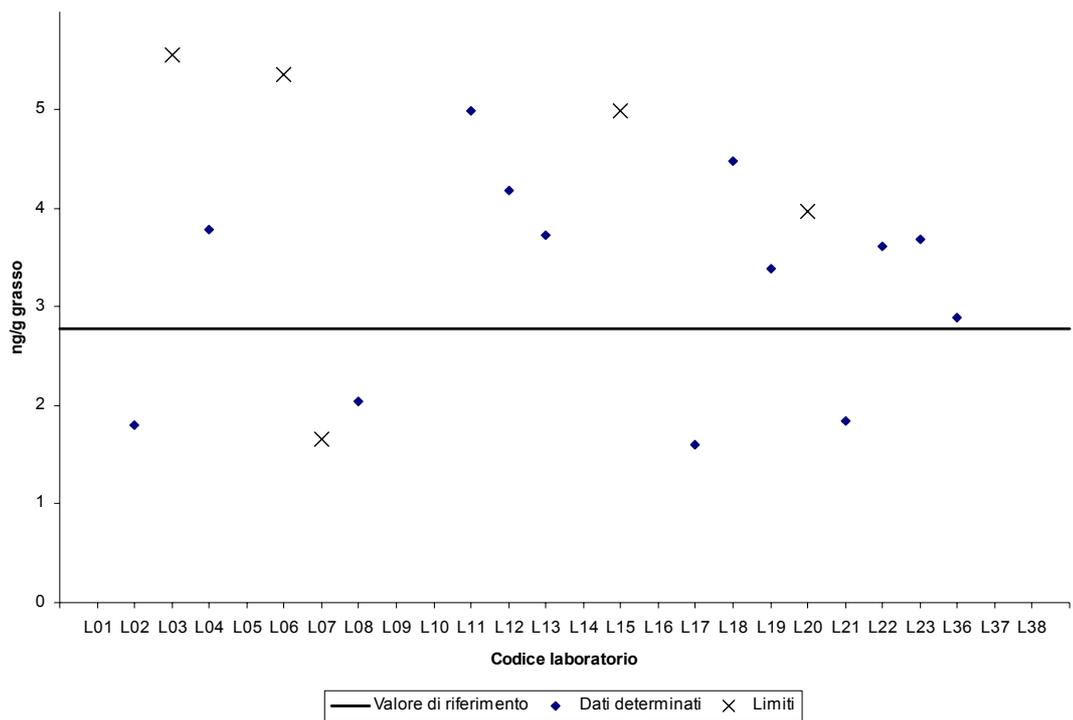


Figura C13. PCB 153: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

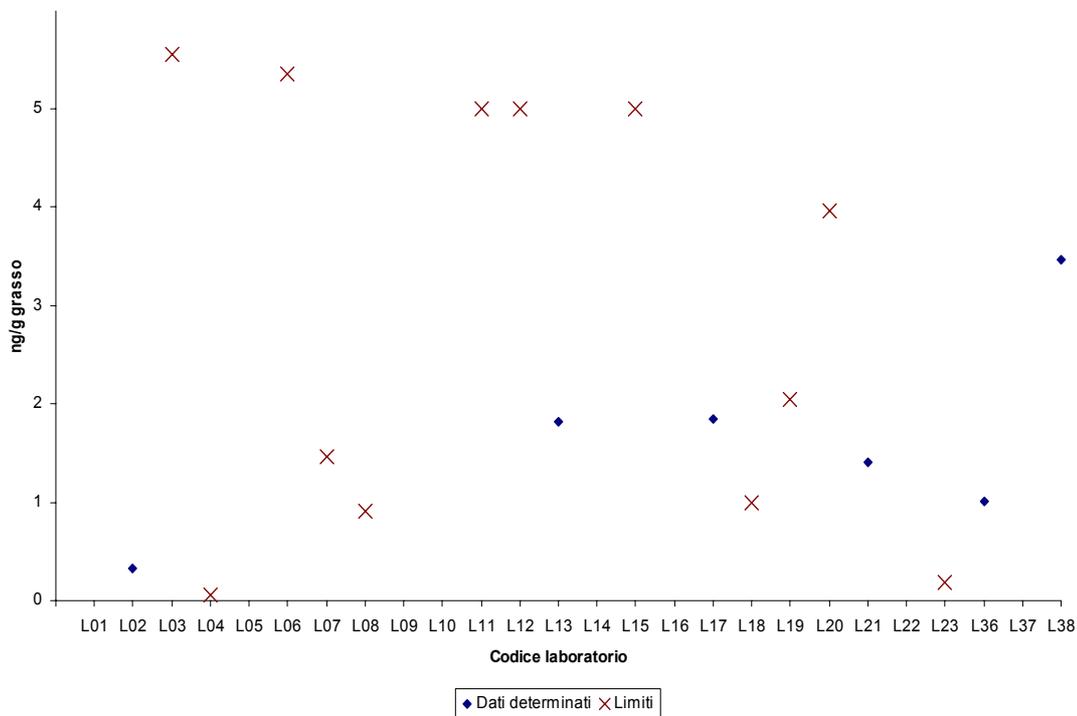


Figura C14. PCB 170: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

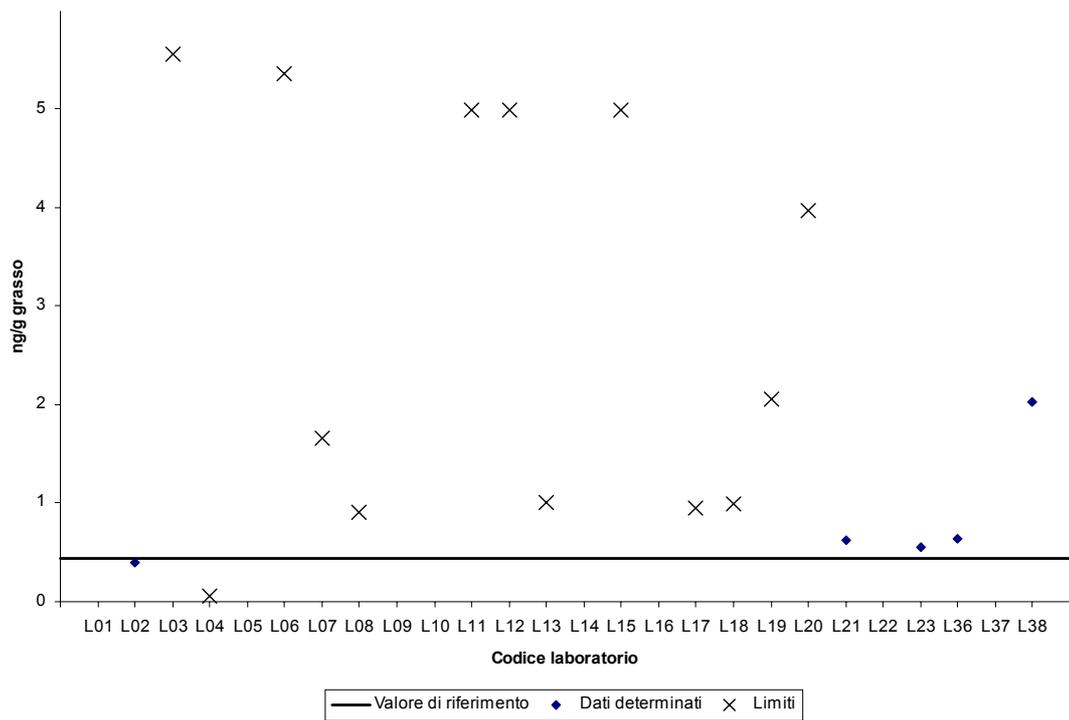


Figura C15. PCB 177: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

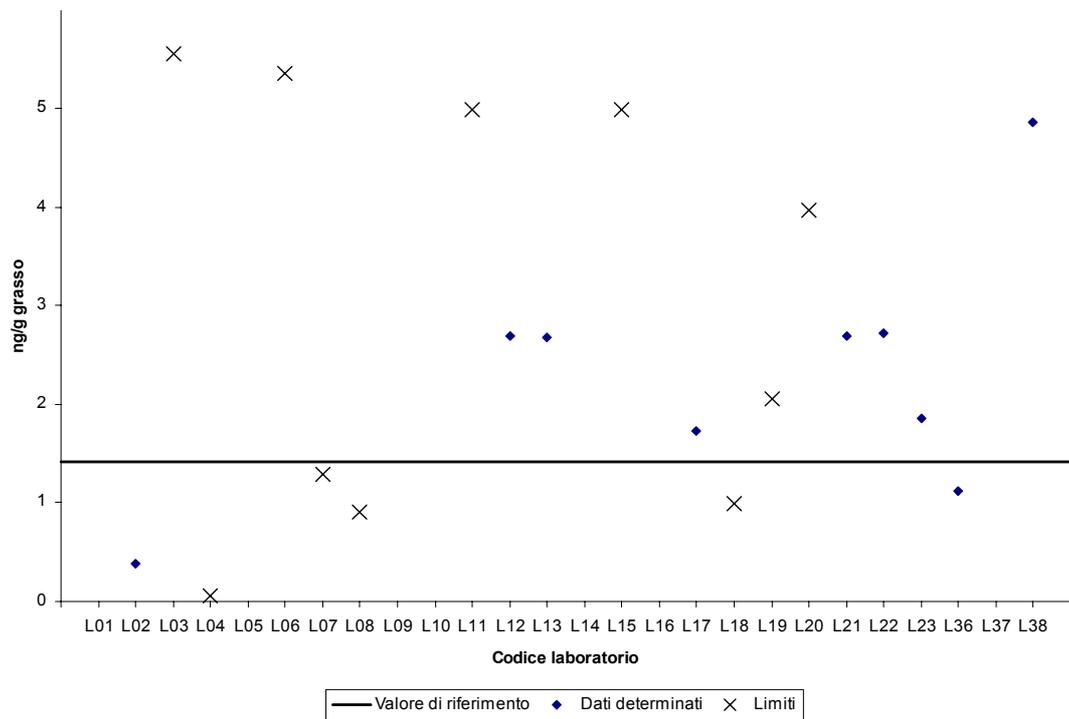


Figura C16. PCB 180: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

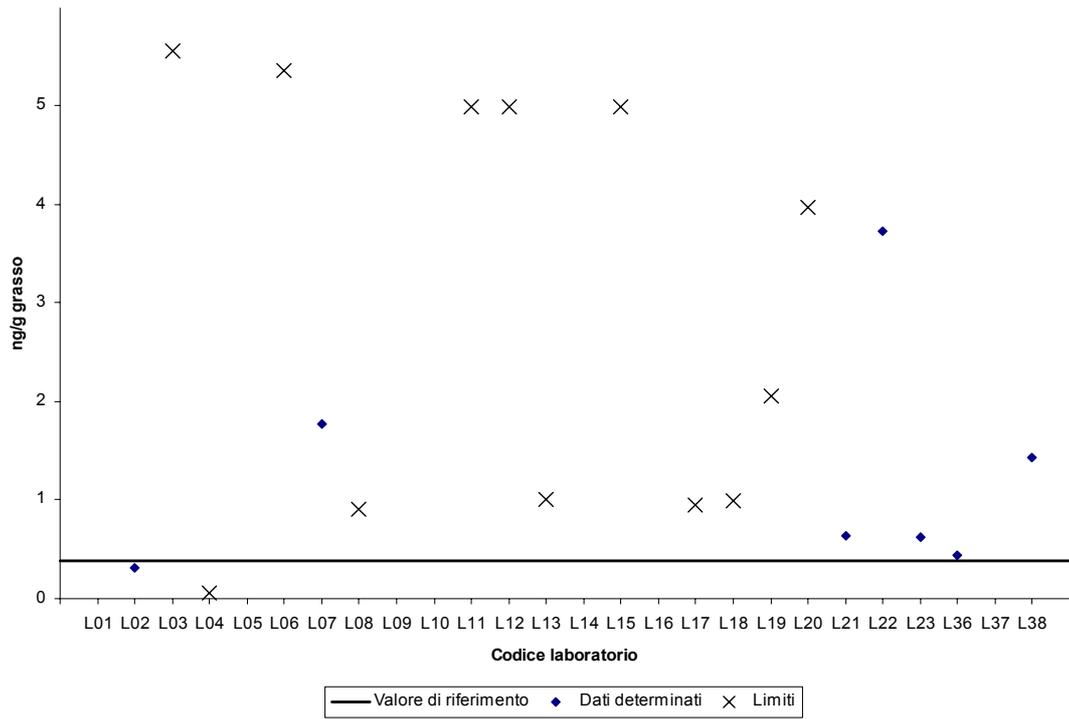


Figura C17. PCB 183: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

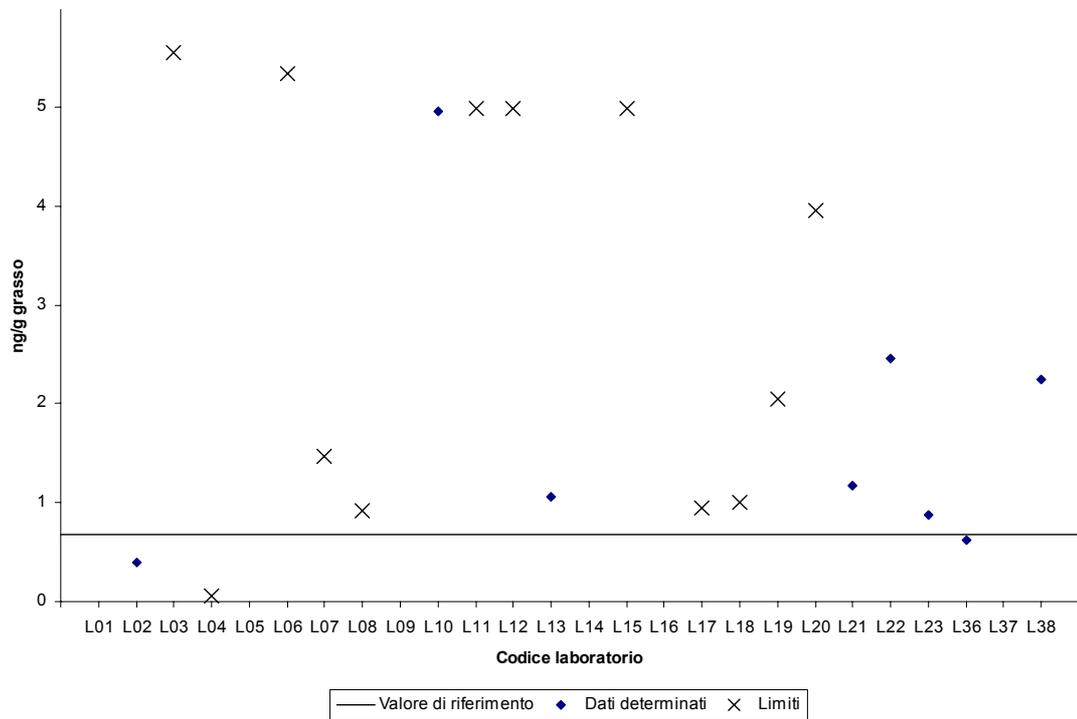


Figura C15. PCB 187: distribuzione dei dati rispetto al valore di riferimento

APPENDICE D
Risultati relativi al secondo esercizio:
valori delle repliche e relativa deviazione standard
per ciascun congenere di PCB

Tabella D1. Valori delle repliche e relativo coefficiente di variazione (c.v.) ottenuti per ciascun PCB (i c.v. sono stati calcolati solo sui valori determinati; l'elaborazione risulta assente nei casi in cui non stati inviati i dati finali)

LAB	28			52			95		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	1,319	1,135	10,59%	0,628	0,474	19,73%	0,999	1,285	17,67%
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	3,915	4,387	8,04%	<0,079	<0,047		3,436	3,671	4,69%
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<2,505	<2,584		<4,115	<4,244		<0,000	<0,000	
L08	<0,912	<0,923		<0,912	<0,923		1,241	1,900	29,69%
L09									
L10	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000		8,463	<0,000	
L11	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L13	1,242	1,239	0,15%	<1,008	<1,011		<1,008	<1,011	
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	<0,962	<0,949		<0,962	<0,949		<0,962	<0,949	
L18	3,901	4,604	12,01%	<1,004	<1,008		2,090	1,721	13,27%
L19	<2,058	<2,058		<2,058	<2,058		<2,058	<2,058	
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	2,009	1,854	5,69%	<0,163	<0,097		1,758	<0,751	
L22	4,233	5,317	16,05%	11,034	12,508	8,85%	<0,000	<0,000	
L23	1,103	1,754	32,24%	0,882	0,762	10,36%	0,876	0,802	6,25%
L36	1,536	1,839	12,67%	0,640	0,492	18,56%	1,134	1,174	2,49%
L37									
L38	<1,815	<1,792		<1,815	<1,792		2,541	1,971	17,85%
L40	0,829	0,890	5,08%	0,863	0,911	3,83%	1,022	1,102	5,41%
LAB	99			101			105		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	<0,197	<0,634		0,896	0,970	5,66%	<0,197	<0,195	
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	<0,110	<0,094		4,064	4,544	7,88%	<0,110	<0,094	
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<2,147	<2,214		<2,684	<2,768		<1,252	<1,292	
L08	<0,912	<0,923		1,734	1,873	5,46%	<0,912	<0,923	
L09									
L10	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000		<0,000	<0,000	
L11	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L13	1,493	1,286	10,51%	1,444	1,303	7,23%	<1,008	<1,011	
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	<0,962	<0,949		<0,962	<0,949		<0,962	<0,949	
L18	<1,004	<1,008		1,932	1,512	16,58%	<1,004	<1,008	
L19	<2,058	<2,058		<2,058	<2,058		<2,058	<2,058	
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	0,324	0,117	66,21%	3,021	0,503	101,03%	0,357	<0,222	
L22	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000		<0,000	<0,000	
L23	0,419	0,438	3,16%	1,278	1,258	1,13%	<0,132	<0,132	
L36	0,746	0,893	12,75%	1,359	1,036	19,12%	0,278	0,456	34,24%
L37									
L38	1,089	0,896	13,74%	4,083	3,136	18,56%	2,087	1,165	40,11%
L40	0,292	0,329	8,61%	1,245	1,374	7,05%	<0,165	<0,179	

segue

continua

LAB	110			118			138		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	<0,223	<0,396		<0,197	<0,541		0,835	2,763	75,77%
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	3,113	3,624	10,73%	2,704	3,137	10,47%	4,253	5,063	12,29%
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<1,610	<1,661		<3,042	<3,137		2,943	<1,292	
L08	1,323	1,928	26,32%	<0,912	<0,923		1,752	2,159	14,71%
L09									
L10	9,873	21,490	52,38%	<0,000	<0,000		28,209	21,490	19,12%
L11	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		5,389	8,713	33,33%
L13	1,164	1,110	3,36%	1,122	1,094	1,78%	4,067	4,271	3,46%
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	16,584	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	<0,962	<0,949		<0,962	<1,328		1,250	2,372	43,81%
L18	<1,004	<1,008		2,677	<1,008		3,814	2,540	26,57%
L19	<2,058	<2,058		<2,058	<2,058		4,249	4,300	0,85%
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	2,145	0,587	80,67%	1,583	0,545	69,02%	4,759	1,524	72,80%
L22	3,203	2,435	19,27%	1,118	1,312	11,31%	3,140	1,557	47,65%
L23	0,889	0,499	39,72%	0,869	0,608	24,98%	3,623	3,633	0,21%
L36	1,111	0,893	15,34%	1,196	0,770	30,69%	3,105	2,092	27,55%
L37									
L38	3,267	2,151	29,14%	2,995	2,061	26,12%	12,886	9,319	22,72%
L40	0,955	1,122	11,72%	0,721	0,847	11,64%	3,612	3,903	5,55%
LAB	146			149			151		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	<0,197	<0,195		0,846	1,544	41,28%	0,300	0,334	7,55%
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	<0,063	<0,063		2,893	3,325	9,83%	<0,063	<0,063	
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<1,431	<1,476		<1,610	<1,661		<1,610	<1,661	
L08	<0,912	<0,923		1,496	1,762	11,53%	<0,912	<0,923	
L09									
L10	<0,000	<0,000		18,336	20,057	6,34%	7,052	4,298	34,32%
L11	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L13	<1,008	<1,011		2,736	2,639	2,58%	<1,008	<1,011	
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	<0,962	<0,949		<0,962	<1,879		<0,962	0,968	
L18	<1,004	<1,008		1,789	1,495	12,31%	2,234	<1,008	
L19	<2,058	<2,058		2,243	2,346	3,17%	<2,058	<2,058	
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	5,495	1,905	68,63%	4,382	1,362	74,33%	1,219	0,375	74,89%
L22	<0,000	<0,000		1,345	<0,000		3,203	2,435	19,27%
L23	0,455	0,531	10,80%	1,134	1,764	30,72%	0,675	0,785	10,61%
L36	0,829	0,381	52,39%	1,986	1,239	32,76%	0,867	0,548	31,88%
L37									
L38	2,269	1,703	20,16%	8,621	5,914	26,34%	2,632	1,882	23,50%
L40	1,194	1,380	10,46%	2,143	2,459	9,93%	0,683	0,817	12,94%

segue

continua

LAB	153			170			177		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	1,387	2,234	33,06%	<0,197	0,335		0,272	0,531	45,49%
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	3,569	4,017	8,35%	<0,063	<0,063		<0,063	<0,063	
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<1,610	<1,661		<1,431	<1,476		<1,610	<1,661	
L08	2,053	2,048	0,17%	<0,912	<0,923		<0,912	<0,923	
L09									
L10	31,030	41,547	20,49%	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000	
L11	5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	2,734	5,652	49,21%	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L13	3,651	3,824	3,28%	1,428	2,225	30,87%	<1,008	<1,011	
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	1,202	2,021	35,94%	<0,962	1,860		<0,962	<0,949	
L18	5,633	3,324	33,58%	<1,004	<1,008		<1,004	<1,008	
L19	3,344	3,447	2,14%	<2,058	<2,058		<2,058	<2,058	
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	2,590	1,101	57,04%	2,131	0,705	71,12%	0,952	0,304	72,95%
L22	3,530	3,717	3,65%	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000	
L23	3,522	3,861	6,51%	<0,199	<0,198		0,609	0,521	11,09%
L36	3,339	2,469	21,19%	1,029	1,001	1,92%	0,809	0,477	36,57%
L37									
L38	15,245	10,484	26,17%	4,356	2,599	35,73%	2,904	1,165	60,44%
L40	2,648	2,932	7,32%	<0,664	<0,745		0,444	0,458	2,23%
LAB	180			183			187		
	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie	1° campione	2° campione	c.v. 2 medie
L01									
L02	<0,294	0,496		<0,313	<0,318		<0,197	0,407	
L03	<5,556	<5,455		<5,556	<5,455		<5,556	<5,455	
L04	<0,063	<0,063		<0,063	<0,063		<0,063	<0,063	
L05									
L06	<5,357	<2,045		<5,357	<2,045		<5,357	<2,045	
L07	<1,252	<1,292		<1,777	<0,923		<1,431	<1,476	
L08	<0,912	<0,923		<0,912	<0,923		<0,912	<0,923	
L09									
L10	<0,000	<0,000		<0,000	<0,000		5,642	4,298	19,12%
L11	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L12	2,343	3,059	18,74%	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L13	2,360	3,024	17,43%	<1,008	<1,011		1,006	1,121	7,66%
L14									
L15	<5,000	<5,000		<5,000	<5,000		<5,000	<5,000	
L16	<11,096	<10,825		<11,096	<10,825		<11,096	<10,825	
L17	1,433	2,040	24,73%	<0,962	<0,949		<0,962	<0,949	
L18	<1,004	<1,008		<1,004	<1,008		<1,004	<1,008	
L19	<2,058	<2,058		<2,058	<2,058		<2,058	<2,058	
L20	<3,968	<3,846		<3,968	<3,846		<3,968	<3,846	
L21	4,178	1,228	77,17%	0,961	0,329	69,26%	1,787	0,565	73,45%
L22	2,720	2,731	0,28%	3,730	<0,000		2,475	<0,000	
L23	1,914	1,815	3,76%	0,593	0,664	8,07%	0,896	0,878	1,44%
L36	1,406	0,858	34,23%	0,511	0,378	21,06%	0,836	0,427	45,86%
L37									
L38	5,626	4,122	21,82%	1,724	1,165	27,38%	2,722	1,792	29,14%
L40	1,378	1,466	4,43%	0,374	0,413	7,19%	0,643	0,720	8,16%

APPENDICE E
Foglio elettronico per la raccolta dei dati

RILEVAMENTO DI PCB, PCDD, E PCDF IN PRODOTTI ALIMENTARI PIANO NAZIONALE RESIDUI ANNO:	
Laboratorio:	
Verbale:	
Data prelievo:	
Regione di prelievo:	
Tipologia del campione:	
Quantità di campione consegnata al lab. (g):	
Quantità di campione analizzata (g):	
Quantità di grasso estratta (g):	
Il campione è stato selezionato per analisi di Diossine? (SI/NO)	
Eventuali variazioni dalla procedura analitica già riportata:	
Note/commenti:	
Sezioni Compilate:	
Analista/compileratore:	

	Grasso estratto (%): <input style="width: 80%;" type="text"/>	Inserire la % di grasso estratto
RISULTATI ANALITICI	celle per segno <	celle per inserimento dati
<i>Analiti (PCB)</i>	<i>ng/g prodotto</i>	<i>ng/g grasso</i>
T ₃ CB-28		_____
T ₄ CB-52		_____
P ₅ CB-95		_____
P ₅ CB-99		_____
P ₅ CB-101		_____
P ₅ CB-105		_____
P ₅ CB-110		_____
P ₅ CB-118		_____
H ₆ CB-138		_____
H ₆ CB-146		_____
H ₆ CB-149		_____
H ₆ CB-151		_____
H ₆ CB-153		_____
H ₇ CB-170		_____
H ₇ CB-177		_____
H ₇ CB-180		_____
H ₇ CB-183		_____
H ₇ CB-187		_____
TOTALE	_____	_____
(e) Valore non significativo (f<60%)		

RISULTATI ANALITICI (1)	celle per segno <		
	pg/g prodotto	pg/g grasso	
<i>Analisti (PCDD e PCDF)</i>			
2,3,7,8-T ₄ CDD			
1,2,3,7,8-P ₅ CDD			
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD			
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD			
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD			
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD			
O ₈ CDD			
2,3,7,8-T ₄ CDF			
1,2,3,7,8-P ₅ CDF			
2,3,4,7,8-P ₅ CDF			
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF			
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF			
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF			
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF			
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF			
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF			
O ₈ CDF			
TOTALI			
Analitico			
I-TE			
WHO-TE			
	livello di marcatura		
<i>Traccianti</i>	<i>pg/g prodotto</i>	<i>pg/g grasso</i>	<i>Recupero %</i>
2,3,7,8-T ₄ CDD
1,2,3,7,8-P ₅ CDD
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD
O ₈ CDD
2,3,7,8-T ₄ CDF
1,2,3,7,8-P ₅ CDF
2,3,4,7,8-P ₅ CDF
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
O ₈ CDF

(e) Valore non significativo (f<60%)

*Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità
e Direttore responsabile: Enrico Garaci*

*Coordinamento redazionale:
Paola De Castro e Sandra Salinetti*

*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 2002 (n. 4) 13° Suppl.

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