

Il controllo dei composti organoalogenati nelle acque minerali naturali

AUGUSTO GALLI E ROBERTA REALI

A.R.P.A. Lombardia- Dipartimento di Bergamo - Bergamo

Riassunto - *Il lavoro mette in evidenza i punti critici nei quali si può avere una contaminazione, seppur in lieve entità, delle acque minerali da parte dei solventi organoalogenati partendo dalla sorgente arrivando al prodotto finito attraverso le tubazioni, la linea di imbottigliamento, lo stoccaggio e la distribuzione. Poiché il Decreto 31 maggio 2001 prevede che questi composti siano assenti ai limiti di rivelabilità facendo riferimento alle metodiche degli Standard methods for the examination of water and wastewater dell'American Public Health Association, si è messo a punto un sistema di analisi che per mezzo di Purge & Trap GC/MSD con criofocalizzatore permette di raggiungere la sensibilità prevista dalla normativa.*

Summary - *The research shows the critical points where even a slight mineral water contamination may occur due to chlorinated organic solvents. Solvents starting from the spring to the final produce through pipelines, bottling, stocks and distribution.*

Law 31/5/2001 decrees that such components must be absent at the limits stated by the Standard methods. At this purpose a system of analysis has been carried out by means of Purge & Trap GC/MSD with crio-focusing that allows to reach the limits stated by the required standards.

Parole chiave: acque minerali naturali, composti organoalogenati

INTRODUZIONE

I composti organoalogenati, sostanze organiche contenenti uno o più atomi di alogeni, principalmente cloro, fluoro, bromo, sono contaminanti che assumono particolare interesse nell'ambito analitico delle acque minerali naturali, la cui qualità è sempre stata peraltro oggetto di attenzione sia da parte delle Aziende produttrici che degli organi istituzionali preposti al controllo.

Sono sostanze che rientrano tra quelle "contaminanti o indesiderabili" indicate nell'art. 6 del DM 542/92 (1) modificato in alcune sue parti dal Decreto 31 maggio 2001 (2).

Questo Decreto, partendo proprio dal concetto di purezza originaria che contraddistingue le acque minerali naturali dalle ordinarie acque potabili, prevede che le sostanze organiche contaminanti o indesiderabili debbano essere "assenti al limite di rivelabilità del metodo utilizzato per le analisi". L'assenza deve essere stabilita facendo riferimento ai metodi pubblicati nell'ultima edizione degli *Standard methods for the examination of water and wastewater* dell'American Public Health Association (3).

Con il termine di composti organoalogenati si identificano prevalentemente due categorie di sostanze: i solventi clorurati e gli alometani. La presenza nelle matrici ambientali dei solventi clorurati (freon, diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,1,1-tricloroetano,

tetracloruro di carbonio, tricloroetilene, tetracloroetilene) è direttamente riconducibile ad inquinamento industriale o artigianale: l'uso di quantità rilevanti di queste sostanze, accoppiato a volte ad improprie procedure di smaltimento (sversamenti puntiformi o ricadute al suolo di aerosol) ha provocato un diffuso inquinamento di alcune falde acquifere. Inoltre, la maggior densità rispetto all'acqua e la bassa solubilità, favoriscono la migrazione verso il basso e la persistenza, come contaminanti, per lunghissimo tempo. La loro presenza, seppure in tracce, nelle acque sotterranee, determina la compromissione delle sorgenti captate: nel caso di acque minerali viene meno "la purezza originaria", caratteristica peculiare di queste acque. In questi casi non ci sono alternative all'abbandono della risorsa.

Gli alometani hanno un'altra origine: sono sottoprodotti della clorazione dell'acqua per reazione tra i disinfettanti e le sostanze organiche, acidi umici e fulvici, naturalmente presenti nelle acque. Oltre al cloroformio, nelle acque che contengano anche tracce di ione bromuro, il processo di clorazione può produrre Bromodichlorometano, Dibromochlorometano e Bromoformio.

Vediamo ora quali sono i punti critici nei quali si può riscontrare la presenza di organoalogenati in un sistema complesso qual'è la captazione, l'adduzione allo stabilimento, l'imbottigliamento, la distribuzione e il consumo di un'acqua minerale.

Le condutture di collegamento tra captazione, serbatoi e impianti di imbottigliamento che a volte si estendono anche per chilometri, possono essere esposti a rischi di dissesto idrogeologico e necessitare pertanto di immediati interventi di manutenzione e successive opere di sanificazione (4).

Può succedere, talvolta, che inadeguate e insufficienti operazioni di risciacquo possano lasciare residui di alometri nelle acque da imbottigliare. Analoghi problemi si verificano durante le disinfezioni programmate delle linee di imbottigliamento a seguito di soste prolungate, di modifiche delle riempitrici o di cambiamento di prodotto qualora, per la fretta di riprendere la produzione, non si eseguano massicci risciacqui fino a verificare la scomparsa dei residui dei prodotti disinfettanti usati. Si ricorda a tal proposito che le operazioni di sanificazione si rendono ancor più necessarie e frequenti per quelle aziende (poche per la verità) che utilizzano la stessa riempitrice per imbottigliare sia l'acqua minerale che le bibite.

Particolare attenzione dovrà essere inoltre rivolta agli ambienti dove avviene l'imbottigliamento: l'aria usata per le riempitrici, per il soffiaggio o per il movimento delle bottiglie in PET lungo i nastri, venendo a contatto con l'acqua da imbottigliare, dovrà essere adeguatamente filtrata onde evitare la compromissione del prodotto finito.

Rigorosi controlli infine necessita l'anidride carbonica alla luce delle quantità utilizzate (4-6 g/l) per le acque "gassate".

Per quanto riguarda il prodotto finito, i punti critici sono rappresentati dal trasporto, l'immagazzinamento, la distribuzione ed il consumo finale.

I problemi connessi col trasporto ma soprattutto con lo stoccaggio riguardano prevalentemente grossisti e dettaglianti. L'immagazzinamento in locali con insufficiente

ventilazione, nei quali vengono contemporaneamente detenuti altri prodotti, può essere causa di inquinamento.

Si ricorda il caso emblematico di una partita di bottiglie in PET di acqua minerale, segnalata tempestivamente alle autorità competenti, nella quale era stata accertata la presenza di trielina. Le bottiglie erano state acquistate in un piccolo esercizio commerciale dove si era verificata la rottura di una bottiglia di smacchiatore, a base di trielina, detenuta sullo stesso bancale sul quale erano appoggiate le bottiglie di acqua minerale.

Anche nell'ambito domestico si possono riscontrare analoghi inconvenienti: la frequente abitudine, da parte dei consumatori, di acquistare parecchie confezioni di acqua minerale costringe, per carenza di spazi adeguati, a conservare a lungo l'acqua in ambienti inidonei, nelle immediate vicinanze di prodotti usati per l'igiene domestica a base di composti clorurati, determinando una contaminazione per contiguità. A tal proposito è stata condotta un'indagine, anche se pur limitata, per verificare la contaminazione che può subire un'acqua minerale sia in bottiglia di vetro che di PET, esposta in locali dove vi è la presenza di solventi clorurati. Sono state collocate 10 bottiglie in diversi esercizi di "Lavasecco", esercizi che tra l'altro utilizzano per il lavaggio percloroetilene in macchine a tenuta stagna con poca dispersione di solvente nell'ambiente circostante. Le bottiglie sono state lasciate per cinque giorni sul banco del locale dove i clienti consegnano e ritirano i capi di vestiario. Nei campioni di acque minerali confezionate in bottiglie di vetro non si sono riscontrate anomalie, mentre nelle bottiglie in PET abbiamo avuto i seguenti risultati: una sola bottiglia è risultata esente da percloroetilene, mentre nelle altre sono stati trovate concentrazioni tra 0,07 e 1,0 $\mu\text{g/l}$ (Figura 1).

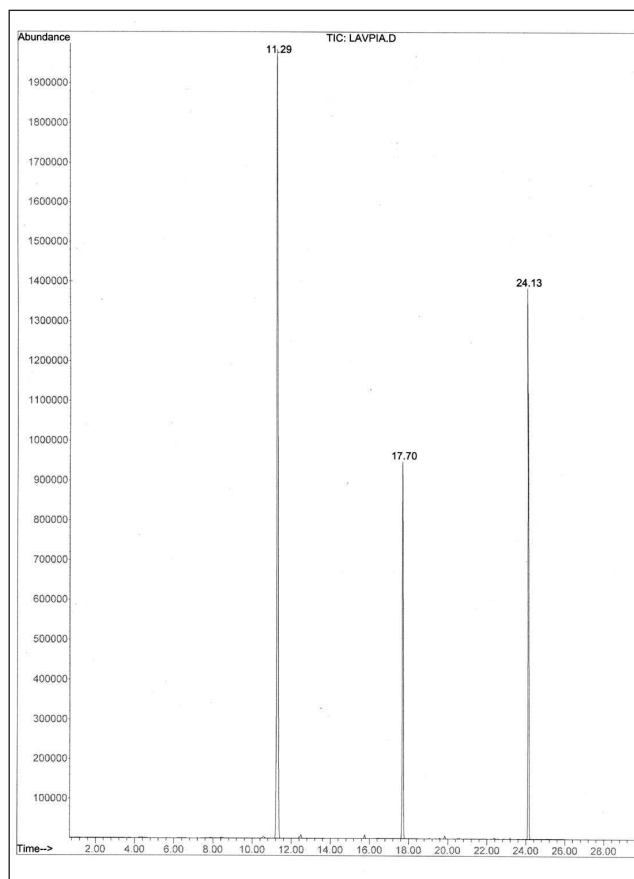


Fig.1 - Presenza di 1 $\mu\text{g/l}$ percloroetilene in un'acqua minerale posta per cinque giorni nell'ambiente di una lavanderia a secco.

PARTE ANALITICA

L'analisi dei composti organoalogenati volatili è quasi sempre stata eseguita mediante gascromatografia con l'utilizzo della cattura di elettroni come rivelatore (GC/ECD).

La tecnica dello spazio di testa è spesso stata preferita a quella estrattiva con solvente (pentano o esano). Quest'ultima, pur offrendo buone sensibilità, risente delle eventuali impurezze del solvente utilizzato e richiede l'uso di una maggior quantità di vetreria con più possibilità di inquinamento.

Per ridurre al minimo le contaminazioni si possono estrarre i solventi clorurati dall'acqua con piccole quantità di pentano (1 o 2 ml) direttamente in matraccio con l'uso di un agitatore magnetico che sia in grado di garantire un adeguato contatto pentano-acqua. Questo metodo, pur offrendo ottime sensibilità, soprattutto per i composti più pesanti (trielina, percloroetilene), non è altrettanto valido in quanto a ripetibilità dei risultati.

Più pratico e veloce è da sempre risultato il metodo che utilizza la tecnica dello spazio di testa.

I campioni di acqua sono trasferiti in vial che contengono quantità di sale (NaCl o MgSO_4) sufficiente a rendere sature le soluzioni. I vial, tappati con setti e ghiere, vengono riscaldati e agitati per un tempo adeguato per favorire il passaggio dei solventi dall'acqua all'aeriforme sovrastante. I composti volatili sono prelevati con siringa termostata o tramite valvola di campionamento e iniettati direttamente nel gascromatografo.

Gli standard sono preparati diluendo opportunamente i composti puri dapprima in metanolo e operando successive diluizioni con acqua sicuramente esente da solventi clorurati



Fig.2 - Gascromatografo, rilevatore massa a quadrupolo, autocampionatore con sistema purge & trap con criofocalizzatore

Questo metodo, utilizzato soprattutto per la semplicità della preparazione del campione, oltre a risentire, come peraltro tutte le tecniche analoghe, della contaminazione dell'aria ambiente dimostra scarsa sensibilità verso alcuni composti quali ad esempio il cloruro di vinile, diclorometano, 1,2-dicloroetano ed il bromoformio.

Per ottenere migliori prestazioni per raggiungere le prestazioni indicate, si è adottato come tecnica analitica il sistema Purge & Trap/GC/MSD con criofocalizzatore. Questa tecnica, oltre ad analizzare i composti organoalogenati, ci permette di identificare e quantizzare altri composti volatili, ad esempio gli aromatici (benzene, toluene, xileni, stirene, etc.).

Lo strumento utilizzato per l'analisi dei solventi organoalogenati è un gascromatografo Agilent 6890N con

COLUMN:	DB-5, 30m x 0.32mm x 1µm	PURGE & TRAP	Column: Tenax Silica Gel Charcoal
CARRIER	Helium, 43 cm/sec		Purge time: 11min
	Constant pressure mode		Desorb time: 5 min
	0,2 psi		Desorb temp: 225 °C
OVEN	10 °C for 5 min		Cryo Focuser: -150 °C
	10-70 °C at 5 °C/min		Cryo inject time: 1 min
	70-145 °C at 10 °C/min		Cryo inject temp: 200 °C
	145 °C for 5 min		Bake time: 11 min
	145-160°C at 15 °C/min		Bake temp: 260°C
			MCS Bake temp: 300°C
			MCS Line temp: 40°C
			Line temp: 150°C

Tabella 1 - Condizioni operative del GC e del Purge & trap

1	Fluorobenzene - Internal Standard	32	Tetracloroetilene
2	Diclorofluorometano	33	Clorobenzene
3	Clorometano	34	1,1,1,2-Tetracloroetano
4	Cloruro di vinile	35	Etilbenzene
5	Bromometano	36	m-Xilene
6	Cloroetano	37	p-Xilene
7	Triclorofluorometano	38	Bromoformio
8	1,1-Dicloroetilene	39	Stirene
9	Metilene cloruro	40	o-Xilene
10	trans-1,2-Dicloroetilene	41	1,1,2,2-Tetracloroetano
11	1,1-Dicloroetano	42	1,2,3-Tricloropropano
12	cis-1,2-Dicloroetilene	43	Isopropilbenzene
13	2,2-Dicloropropano	44	Bromobenzene
14	Bromoclorometano	45	2-Clorotoluene
15	Cloroformio	46	n-Propilbenzene
16	1,1,1,-Tricloroetano	47	4-Clorotoluene
17	1,2-Dicloroetano	48	1,3,5-Trimetilbenzene
18	1,1-Dicloropropilene	49	ter-Butilbenzene
19	Benzene	50	1,2,4-Trimetilbenzene
20	Tetracloruro di carbonio	51	1,3-Diclorobenzene
21	Tricloroetilene	52	sec-Butilbenzene
22	1,2-Dicloropropano	53	1,4-Diclorobenzene
23	Dibromometano	54	p-Isopropiltoluene
24	Bromodiclorometano	55	1,2-DiclorobenzeneD4 - Surrogato
25	cis-1,3-Dicloropropilene	56	1,2-Diclorobenzene
26	Toluene	57	n-Butilbenzene
27	trans-1,3-Dicloropropilene	58	1,2-Dibromo-3-cloropropano
28	1,1,2-Tricloroetano	59	1,2,4-Triclorobenzene
29	1,3-Dicloropropano	60	Naftalene
30	Dibromoclorometano	61	1,2,3-Triclorobenzene
31	1,2-Dibromoetano	62	Esaclorobutadiene

Tabella 2 - Composti organoalogenati e aromatici analizzati

una massa a quadrupolo come detector, modello 5973. Questo è inoltre dotato di un autocampionatore Tekmar 2016 Purge & Trap con criofocalizzatore (Figura 2).

Il campione è iniettato tal quale direttamente nel vessel dell'autocampionatore tramite una siringa da 25 µl, in cui sono stati precedentemente aggiunti 5 µl di standard interno.

I composti organici volatili, inizialmente presenti nel campione, vengono "strippati" dalla fase acquosa mediante gorgogliamento di un gas inerte (He) a temperatura ambiente (purging) e convogliati all'interno di una trappola adsorbente previo passaggio attraverso il Moisture Control System per trattenere l'umidità (trapping). Al termine della

fase estrattiva la trappola viene riscaldata a 225 °C e attraversata da un flusso di gas inerte che la percorre in senso inverso (termodesorbimento). I composti desorbiti dalla trappola, tramite una transfer line riscaldata, raggiungono una precolonna in silice fusa (interfaccia capillare) dove sono focalizzati criogenicamente a -150 °C con azoto liquido. Successivamente l'interfaccia viene riscaldata a 200 °C consentendo il rapido deflusso nella colonna cromatografica (Tabella 1).

Il recupero di ciascun composto dal campione acquoso dipende dalla tensione di vapore dell'analita e dal tempo di purge.

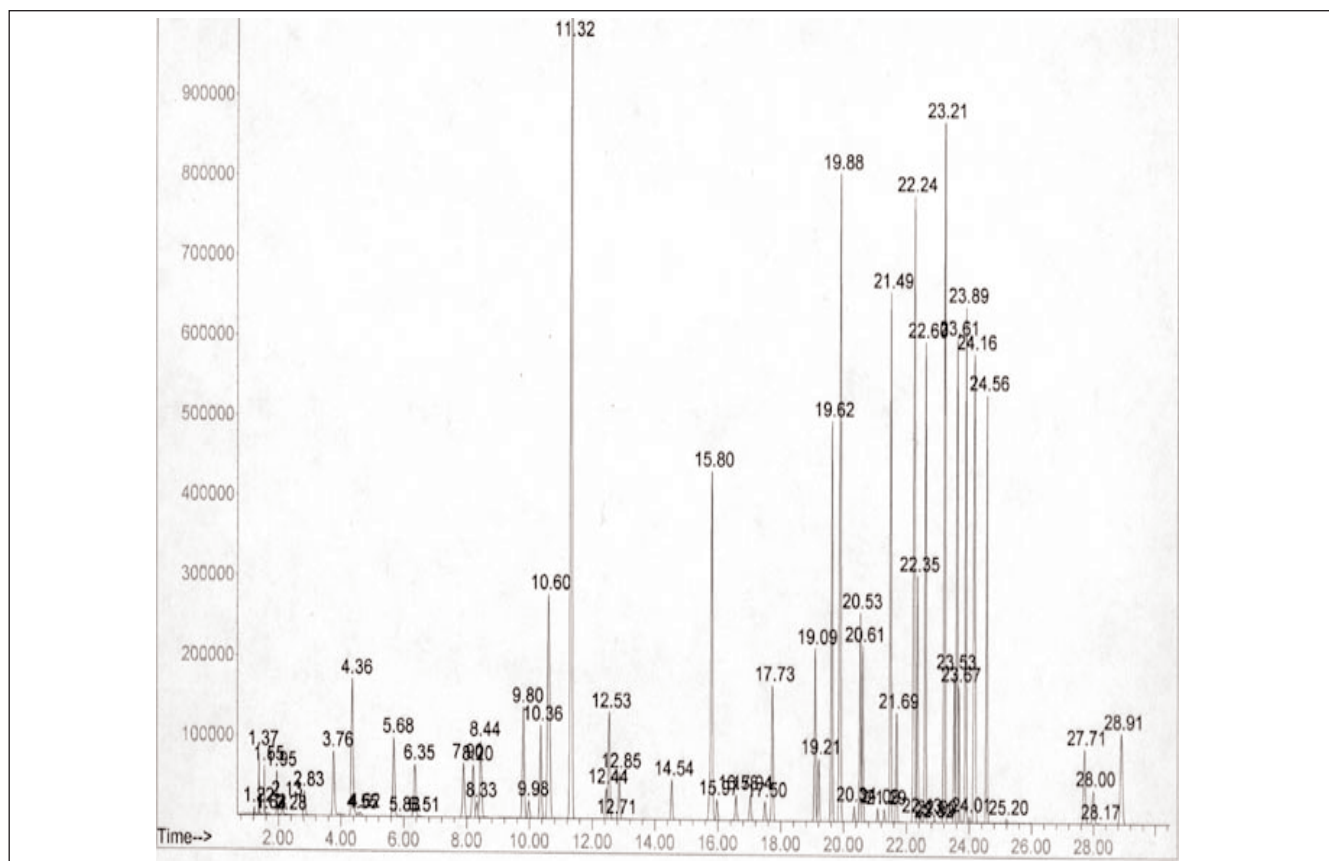


Fig.3 - Standard da 0,4 µg/l per ciascun composto

Il detector utilizzato è uno spettrometro di massa a quadrupolo, con la tecnica della ionizzazione elettronica (EI). Con questa metodica analitica si possono evidenziare, come già detto, oltre ai composti organoalogenati anche altre sostanze volatili, in tutto 60 composti. Lo standard utilizzato per la calibrazione è la miscela di 2 standard, uno che comprende le sostanze “gassose” più volatili e un’altra di sostanze “liquide”. Per la quantizzazione vengono utilizzati 2 standard interni, il primo per la calibrazione dei primi 30 composti ed il secondo per i successivi (Tabella 2).

Inizialmente si procede al riconoscimento dei vari picchi, operando in scansione ed utilizzando miscele di standard a concentrazioni superiori di quelle usate per le calibrazioni. Una volta identificate tutte le sostanze, si procede con l’iniezione degli standard in SIM (Selected Ion Monitoring), dove ogni composto viene identificato in base ai due ioni principali (target e qualificatore).

Per un miglior risultato è bene suddividere gli analiti in gruppi contenenti il minor numero di ioni da ricercare (massimo 10), in modo di aumentare il numero di scansioni al secondo, ottenendo così maggior sensibilità e precisione.

La calibrazione è stata fatta iniettando tre standard a concentrazioni diverse, precisamente 0,1 – 0,4 – 0,8 µg/l. (FIG.3)

CONCLUSIONI

I vantaggi dell’utilizzo di tale strumentazione sono l’elevata sensibilità, la ripetibilità e la minima manipolazione del campione, in quanto l’acqua viene iniettata tramite siringa da 25 ml direttamente nel vessel dell’auto-

campionatore.

I problemi che si possono riscontrare nell’utilizzo di questa strumentazione sono di varia natura. Innanzitutto l’atmosfera del laboratorio deve essere adeguatamente purificata, in quanto lo strumento si è rivelato molto sensibile alla presenza di solventi utilizzati in locali anche non strettamente adiacenti a quella dello strumento.

Molto importanti sono la purezza del gas di trasporto e la pulizia dei vessel dell’autocampionatore.

I vessel, pur subendo risciacqui con acqua distillata dopo ogni ciclo di analisi, dovranno essere smontati periodicamente e lavati con solvente (ad es. metanolo o acetone) ed acido, trattati con ultrasuoni e infine asciugati in stufa a 300/350 °C. Anche la trappola stessa può essere fonte di inquinamento, in quanto può rilasciare, col tempo, sostanze quali benzene, toluene, etilbenzene, stirene, benzaldeide, come anche evidenziato dal manuale d’uso della Tekmar.

Uno svantaggio di non poca importanza è il notevole consumo di azoto liquido per il raffreddamento del criofocalizzatore e del forno stesso; infatti una bombola da 50 litri è sufficiente per 20/25 analisi.

BIBLIOGRAFIA

1. D.M. del 12 novembre 1992 n.542. Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali. (G.U.S.G. n. 8 del 12 gennaio 1993, pag.16)
2. Decreto 31 maggio 2001: “Modificazioni al decreto 12 novembre 1992 n°542 concernente il regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali (G.U. n.147 del 27/6/2001)

3. APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - American Public Health Association, American Water Works Association, 20th Ed., Washington, D.C., 2000.
4. G. P **Fiorentino**, **F. Mantelli** - Principali cause di alterazione dei requisiti di qualità delle acque minerali naturali. Boll. Chim. Igien. Vol. 52, pp. 45-53, 2001.