



*Gruppo Interdivisionale di
Scienza delle Separazioni*

SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

Incontri di Scienza delle Separazioni

Il contributo della scienza delle separazioni alle problematiche ambientali



**Torino, 4-5 maggio 2011
Villa Gualino**



Incontri di Scienza delle Separazioni

Il contributo della scienza delle separazioni alle problematiche ambientali

Torino, 4-5 maggio 2011

Villa Gualino

Atti del Convegno

Il contributo della scienza delle separazioni alle problematiche ambientali

Scopo del Convegno

Il Gruppo di Scienza delle Separazioni della Società Chimica Italiana, con il patrocinio delle Divisioni di Chimica Analitica e Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali, dell'Università di Torino e dell'Ordine dei Chimici del Piemonte e della Valle d'Aosta si propone con questi Incontri di promuovere uno scambio di informazione scientifica nell'ambito delle tecniche separative con particolare riferimento alla loro applicazione a tematiche ambientali.

Si intende realizzare un forum di discussione, con particolare attenzione all'attività svolta dai giovani ricercatori ed utilizzatori di tali tecniche, in cui verranno valutati lo stato dell'arte e le più recenti innovazioni nel settore delle tecniche separative in risposta alle problematiche ambientali emergenti.

Sarà altresì oggetto degli incontri il contributo interdisciplinare dato da tali tecniche nel contesto dei beni culturali.

Maria Concetta Bruzzoniti
Comitato Organizzatore

Danilo Corradini
Coordinatore del Gruppo Interdivisionale di
Scienza delle Separazioni della
Società Chimica Italiana

COMITATO SCIENTIFICO

Giuseppe ARENA	Università degli Studi di Catania
Alessandro BACALONI	Università di Roma La Sapienza
Maria Concetta BRUZZONITI	Università degli Studi di Torino
Danilo CORRADINI	CNR, Istituto di Metodologie Chimiche, Montelibretti, Roma
Francesco DONDI	Università degli Studi di Ferrara
Salvatore FANALI	CNR, Istituto di Metodologie Chimiche, Montelibretti, Roma
Giuseppe GEDA	Ordine dei Chimici del Piemonte e della Valle d'Aosta
Luigi MONDELLO	Università degli Studi di Messina
Corrado SARZANINI	Università degli Studi di Torino
Peter Quinto TRANCHIDA	Università degli Studi di Messina

SEGRETERIA ORGANIZZATIVA

Dott.ssa Maria Concetta Bruzzoniti
Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino
Tel. 011 6707844
Fax: 011 6707615
E-mail: mariaconcetta.bruzzoniti@unito.it
Sito web: www.scisep.it <http://socchimdabc.it/> alla sezione News

Con il patrocinio di



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO



e il gentile contributo di



Si ringrazia inoltre per la collaborazione



Relazioni ad invito

F. Abballe

Dionex Italia, San Donato Milanese (MI)

Recenti sviluppi in cromatografia ionica. Cromatografia su scala capillare e fasi monolitiche

G. Cobelli, R. Gaita , S. Santacesaria , E. Sebastiani

SRA Instruments, Cernusco sul Naviglio (MI)

Soluzioni SRA per l'analisi di VOC e S-VOC in aria tramite Desorbimento Termico e GC/MS

V. Tumiatti

Sea Marconi Technologies, Collegno (TO)

CO₂ e effetto serra e lo sviluppo sostenibile globale:casi pratici di innovazione tecnologica

A. Lombardi

Merck Millipore, Vimodrone (MI)

Acqua ultrapura: soluzioni per l'analisi ambientale

Photodegradation of Anthracene and Benzo[a]anthracene in Polar and Apolar Media

*Giuseppina Bracchitta¹, Alfio Catalfo¹, Guido de Guidi^{1,2,3}, Zelica Minniti^{1,2}, Giancarlo Perrini^{1,2}
and Vito Librando^{1,2}*

¹*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125, Catania, Italy*

²*Research Center for Analysis, Monitoring and Minimization Methods of Environmental Risk
Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale Doria, 6 Catania, IT 95125.*

³*Inca - Consorzio Interuniversitario Chimica per l'Ambiente, Via delle Industrie 21/8, 30175 Marghera (VE), Italy*

Parole chiave

Photodegradation, BaAN, AN, PAH, particulate matter, aqueous environment, pollution.

The photochemical reactions of anthracene and benzo[a]anthracene polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polar and apolar solvents (cyclohexane and water/ACN) were studied using spectroscopic and chromatographic techniques. Experiments were conducted in apolar and polar solvents to simulate the PAH photolysis process that occurs on particulate matter and aerosol surfaces. In both media, new photochemical reaction products were found and characterised. Generally, the reaction rate in the polar medium is faster than that in the apolar medium, and the photodegradation quantum yields increase with increasing polarity of the medium. HPLC analysis confirmed the literature reports that the main oxygenated photoproducts, such as PAH-hydroxides, were formed. In addition, GC data revealed the presence of new photoproducts that have not yet been described. This simplified model system allowed us to characterise the product distribution, thus simplifying the interpretation of the photodegradation mechanism.

Studio delle trasformazioni dell’N,N-dietil-m-toluamide in acque fluviali.

E. Raso, P. Calza, C. Minero, C. Medana

Dipartimento di Chimica Analitica, via Pietro Giuria 5 10125 Torino

E-mail: elena.raso@libero.it

PAROLE CHIAVE: N,N-dietil-m-toluamide, fototrasformazione, acqua fluviale

La crescente diffusione di microinquinanti emergenti nell’ambiente ha dato il via a numerosi studi circa il loro comportamento e la loro influenza nell’ambiente stesso. In particolare un sempre maggiore numero di Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCP) viene rilevato all’interno del comparto acquatico, in cui giungono attraverso gli scarichi industriali, agricoli o domestici, fino a concentrazioni di parti per bilione (ppb) o parti per trilione (ppt). Sebbene si tratti di concentrazioni relativamente basse, è importante ricordare che i potenziali effetti tossici da loro esplicati sono ancora poco conosciuti e non possono essere trascurati.

La ricerca è quindi volta a determinare se questi contaminanti possano costituire un rischio per l’ambiente o per l’uomo e soprattutto a valutare se i loro prodotti di trasformazione manifestino un impatto ambientale diverso rispetto a quello della molecola da cui sono originati.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di seguire i processi di trasformazione a cui vanno incontro i contaminanti nell’ambiente acquatico, mediante l’utilizzo di un fotocatalizzatore, e, in seguito, di identificare i prodotti di trasformazione all’interno di campioni di acqua fluviale.

L’attenzione si è concentrata su un diffuso repellente antizanzare, l’N,N-dietil-m-toluamide. Per le analisi dei campioni si è ricorso alla cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (MS^n) che permette l’identificazione e la caratterizzazione dei vari prodotti di degradazione formati.

Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando un dispositivo che simula la radiazione solare a livello del mare. Dapprima il comportamento del DEET è stato studiato in acqua sterilizzata in presenza o meno di un fotocatalizzatore (TiO_2); in seguito gli esperimenti sono stati effettuati in acqua di fiume, in cui è stata aggiunta una quantità nota di DEET. Successivamente sono stati effettuati studi su campioni naturali, utili per verificare le possibili correlazioni tra i nostri modelli di simulazione di degradazione ed il reale comportamento ambientale dei contaminanti, al fine di una miglior comprensione del ruolo rivestito dalla fotodegradazione sul destino delle sostanze inquinanti nelle matrici di tipo ambientale.

Dai risultati ottenuti si è potuto osservare che le prove condotte al buio mostrano un effetto termico trascurabile ed un effetto biotico piuttosto significativo; le prove condotte sotto irraggiamento evidenziano una totale scomparsa della sostanza in seguito a 20 giorni di trattamento, ad opera di fotocatalizzatori naturali, mentre l’aggiunta del catalizzatore (TiO_2) ne promuove la completa degradazione in 1 h di irraggiamento. La trasformazione del DEET nelle diverse condizioni sperimentali procede attraverso la formazione di intermedi organici che comprendono derivati formati per via ossidativa e/o riduttiva, identificati mediante HPLC-HRMS.

Per quanto riguarda i campioni naturali, sono stati individuati 8 punti di prelievo lungo il percorso del fiume Po, dalla sorgente al delta, in modo tale da effettuare un’analisi di screening generale sul comportamento del DEET all’interno del comparto acquatico naturale e sulla contaminazione del fiume stesso. Esso è stato individuato in 7 degli 8 campioni prelevati durante la stagione estiva, con concentrazioni fino a 155 ng/L, insieme a 15 suoi metaboliti. Questa parte dello studio ha permesso, non solo di confermare la presenza dei PPCP nelle acque naturali, ma anche di identificare quali vie degradative, precedentemente studiate su campioni artificiali, si verificano effettivamente nell’ambiente naturale.

Fotodegradazione di composti aromatici solfonati in presenza di biossido di titanio o di sostanze bio-organiche isolate da biomasse residuali

Paola Avetta¹, Alessandra Bianco Prevot¹, Debora Fabbri¹, Edmondo Pramauro¹, Enzo Montoneri²

¹Dipartimento di Chimica Analitica, via Pietro Giuria 5 10125 Torino

²Dipartimento di Chimica Generale e Chimica Organica, C.so Massimo d'Azeglio 48 10125 Torino

E-mail: paola.avetta@unito.it

Parole chiave: biossido di titanio, sostanze bio-organiche, naftalensolfonati

Negli ultimi decenni è stata dedicata particolare attenzione ai trattamenti di purificazione delle acque che permettono di ottenere la distruzione delle molecole inquinanti; a questo proposito si sono rivelati particolarmente interessanti i processi di ossidazione avanzata (AOP). Tali processi prevedono la formazione di specie chimiche altamente reattive, come ad esempio radicali OH, che promuovono la degradazione di substrati organici.

La catalisi eterogenea ad opera del TiO₂ è una delle tecniche AOP maggiormente diffuse, è stata ampiamente studiata ed in letteratura si ritrovano moltissime applicazioni. È invece più recente e poco approfondito il tema relativo alla possibilità di introdurre in concentrazione significativa sostanze umiche (HS) nelle acque da trattare; in natura tali sostanze, principali costituenti della materia organica naturale, sono infatti note per la loro capacità fotosensibilizzante. Lo sfruttamento di tali proprietà, finora studiate principalmente per la comprensione dei meccanismi di autodepurazione delle acque, per il trattamento di acque contaminate, richiede di poter disporre di una fonte di HS, che non siano acque naturali o suoli. A tal proposito la componente organica dei rifiuti può costituire una risorsa interessante. Da questa frazione possono essere isolate sostanze bio-organiche (BOS), strutturalmente confrontabili con le HS, le quali presentano buone proprietà fotosensibilizzanti [1] e buone proprietà tensioattive, che ne consentono l'impiego come additivi in numerose applicazioni [2].

Nel presente lavoro è stata studiata la fotodegradazione di naftalensolfonati in soluzione acquosa, in presenza di TiO₂ o di BOS, irraggiando le miscele di substrato ed agente fotosensibilizzante con luce solare simulata. Sono stati seguiti la progressiva scomparsa dei substrati (mediante HPLC), la formazione dei solfati come prodotto di degradazione dello zolfo organico (mediante IC) e la diminuzione del carbonio organico totale per valutare la mineralizzazione della componente organica (mediante analisi TOC). Poiché è importante non limitarsi allo studio della sola evoluzione della molecola di partenza, ma estendere lo studio anche all'identificazione dei possibili intermedi che si formano e che possono accumularsi nel sistema durante il processo, uno studio condotto mediante HPLC-MS ha permesso l'identificazione di una serie di prodotti intermedi transienti. Misure di biotossicità non hanno evidenziato la formazione di composti tossici a seguito del trattamento. Entrambe i trattamenti (TiO₂ e BOS) si sono dimostrati efficaci per la degradazione e la mineralizzazione dei substrati esaminati, con cinetiche di abbattimento meno rapide per le fotodegradazioni condotte in presenza di BOS. Ai fini applicativi i risultati ottenuti si possono ritenere incoraggianti; grazie alle loro proprietà tensioattive i BOS potrebbero sostituire nei formulati i comuni tensioattivi di sintesi. Acque reflue di processi che utilizzino tali prodotti potrebbero successivamente essere sottoposte a purificazione mediante fotodegradazione senza la necessità di aggiungere ulteriori reattivi.

Bibliografia

- [1] A. Bianco Prevot, D. Fabbri, E. Pramauro, C. Baiocchi, C. Medana, E. Montoneri, V. Boffa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 209, (2010), 224-231.
- [2] Montoneri, E.; Savarino, P.; Bottigliengo, S.; Musso, G.; Boffa, V.; Bianco Prevot, A.; Fabbri, D. and Pramauro, E., *BioResources*, 3, (2008), 217-233.

HPLC-DAD-MS/MS per lo studio della fotodegradazione di pesticidi solfonilureici in acqua

M. Benzi, E. Robotti, V. Gianotti

*Università Piemonte Orientale, Dip. Scienze dell'Ambiente e della Vita
Via T. Michel 11, 15121 Alessandria
e-mail: gianotti@mfn.unipmn.it*

Keywords

Degradazione fotoindotta, erbicidi solfonilureici, HPLC ESI-MS/MS, HPLC APCI-MS/MS

L'interesse ambientale dei pesticidi solfonilureici deriva dalla possibilità che essi hanno di diffondere e penetrare negli strati più profondi del terreno; in particolare nei suoli sabbiosi o poveri di argille possono arrivare fino alle acque sotterranee; risulta inoltre interessante lo studio della loro degradazione naturale che può portare alla formazione di nuove specie potenzialmente più tossiche e stabili dei pesticidi di partenza.

In quest'ultimo caso, quindi, una bassa persistenza nell'ambiente non coincide, sfortunatamente, con una bassa tossicità: da qui emerge l'importanza dell'identificazione delle specie che potenzialmente possono formarsi.

Nel presente lavoro nicosulfuron e amidosulfuron, due tipici erbicidi solfonilureici, sono stati studiati per ottenere notizie sul loro destino ambientale in seguito ad un trattamento che simuli uno degli effetti che le molecole subiscono in natura, la fotodegradazione.

A tale scopo soluzioni acquose dei pesticidi in studio sono state sottoposte ad irradiazione solare accelerata e le nuove specie formate sono state identificate mediante HPLC-DAD-MS/MS; per completare il quadro del comportamento naturale sono stati valutati anche gli effetti della temperatura e dell'idrolisi.

L'identificazione dei prodotti di degradazione si è potuta ottenere con la spettrometria di massa, ma, date le basse concentrazioni in gioco, solo l'accoppiamento con la cromatografia ha permesso di ottenere il quadro completo del destino ambientale dei pesticidi studiati.

In particolare, lo studio dei cromatogrammi in corrente ionica totale seguito dall'estrazione dei cromatogrammi SIM relativi ai segnali m/z più intensi hanno permesso l'identificazione e l'attribuzione di una possibile struttura ai prodotti di fotodegradazione.

Applicazione della Cromatografia Ionica capillare nell'analisi di campioni ambientali.

C. Giuriati¹, M. C. Cristofori¹, F. Abballe²

¹Syndial S.p.a P.Le Donegani 12- 44122 Ferrara Italy

²Dionex S.p.a Via XXV Aprile San Donato Milanese (MI) Italy

Parole chiave: cromatografia ionica capillare, sensibilità, versatilità, innovazione.

L'introduzione della cromatografia ionica (IC) nella modalità capillare presenta diversi vantaggi in termini di utilizzo di piccoli volumi di campionamento, di miglioramento dei limiti di rivelazione e di minore consumo di eluente in relazione alla bassa velocità di flusso usata per le colonne capillari. In questo lavoro viene illustrato l'utilizzo della cromatografia ionica capillare per l'analisi di campioni ambientali in applicazione ai metodi ufficiali valutando le prestazioni di un nuovo sistema cromatografico in termini di precisione, sensibilità, rumore, deriva e linearità strumentale.

La precisione del sistema capillare è risultata paragonabile a quella dei sistemi ionici standard, è risultata altresì evidente la sensibilità strumentale del nuovo sistema capillare.

Il confronto è stato condotto analizzando campioni ambientali quali: acque di scarico, di superficie, potabili, ultra pure, acque di mare, emissioni e campioni ottenuti dopo ossidazione in bomba di Mahler.

Analisi della frazione ionica in campioni di particolato atmosferico: applicazione alla progettazione di centri di calcolo nella prevenzione dei fenomeni corrosivi

Luca Ferrero¹, Giorgia Sangiorgi¹, Maria Grazia Perrone¹, Ezio Bolzacchini¹

¹Centro di Ricerca POLARIS, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126 Milano.

Parole chiave: Cromatografia Ionica, Particolato Atmosferico, Deliquescenza, Fenomeni Corrosivi.

La progettazione e costruzione di Data Center a Free Cooling Diretto, mediante utilizzo dell'aria esterna come fluido diretto di scambio termico all'interno degli elaboratori, permette di ottenere un risparmio energetico nella fase di condizionamento che si traduce in un minor impatto ambientale; tuttavia la normativa (ASHRAE 2009) richiede un controllo della qualità dell'aria, con particolare riferimento alle concentrazioni di particolato atmosferico e alle sue proprietà igroscopiche, al fine di prevenire i fenomeni corrosivi a carico degli elaboratori. Lo studio condotto ha riguardato la progettazione del Green Data Center ENI presso Sannazzaro dé Burgondi situato al centro della Pianura Padana presso l'omonima raffineria e centrale tubogas a ciclo combinato ENI da 1 GW. Sono state condotte due campagne di misura (invernale ed estiva) presso il sito di Sannazzaro dé Burgondi nei pressi di EniPower. Sono stati raccolti campioni di particolato atmosferico PM_{2.5}, PM₁ e PM_{0.4} (FAI-Hydra dual channel) in concomitanza alla misura della sua concentrazione numerica e della distribuzione dimensionale secca e a umidità ambiente mediante l'utilizzo di un sistema OPC-Tandem (OPC GRIMM 1.107 "Environcheck") e alla misura dei principali parametri meteorologici. I campioni di particolato atmosferico sono stati analizzati in cromatografia ionica (Dionex ICS-90 e ICS-2000) al fine di determinarne la frazione ionica inorganica (Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, NH₄⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) e organica (acidi mono e dicarbossilici) dopo estrazione dei campioni mediante bagno a ultrasuoni (SONICA®, Soltec, Italy) in 3 mL di H₂O ultrapura (Milli-Q system, Millipore, Bedford, MA, USA). I cationi sono stati analizzati mediante colonna CS12A-5 µm (precolonna CG12A-5 µm) con eluizione isocratica di acido metansolfonico (MSA) a 0.4 M (flusso: 0.5 mL min⁻¹). Gli anioni sono stati analizzati mediante colonna AS11A-5 µm (precolonna AG11A-5µm) con eluizione a gradiente di KOH con un flusso di 1.2 mL min⁻¹ (Perrone et al., 2011). L'analisi della frazione ionica del particolato atmosferico ha permesso la determinazione della deliquescenza dello stesso mediante l'applicazione di un modello termodinamico di ripartizione di fase: l'Extended AIM Aerosol Thermodynamics Model (Clegg et al., 1998 <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>). Il punto di deliquescenza è risultato in media maggiore del 60% di RH%, sia mediante simulazione modellistica, che mediante misure sperimentali (Tandem-OPC), favorendo quindi la presenza di aerosol disidratato nelle condizioni termodinamiche di funzionamento del centro di calcolo (298.15 K, 10-60% RH%) condizione questa che previene l'instaurarsi di fenomeni corrosivi legati alla deliquescenza del particolato atmosferico.

Bibliografia:

ASHRAE whitepaper (2009). Gaseous and particulate concentration guidelines for data centers.
S. L. Clegg, P. Brimblecombe, and A. S. Wexler (1998) A thermodynamic model of the system H⁺ - NH₄⁺ - SO₄²⁻ - NO₃⁻ - H₂O at tropospheric temperatures. *J. Phys. Chem. A*, 102, 2137-2154.
Perrone M.G. et al. (2011). Source apportionment of fine PM in the North of Italy by using molecular marker data in a CMB model. *Science of Total Environment*, Submitted.

Separazione e determinazione di Sb (III), Sb (V) e Sb nanoparticellare in campioni di particolato atmosferico mediante IC-ICP-MS

Silvia Canepari,¹ Elisabetta Marconi,¹ Maria Luisa Astolfi¹, Cinzia Perrino²

¹Dipartimento di Chimica, "Sapienza" Università di Roma, P.le Aldo Moro, 00185 Roma

²IIA-CNR, Via Salaria Km.29,300 – 00015 Monterotondo St., Roma

E-mail: elisabetta.marconi@uniroma1.it

Parole chiave: Antimonio – Particolato atmosferico (PM) – Cromatografia Ionica (IC)-Plasma Induttivamente Accoppiato (ICP)-Spettrometria di Massa (MS) – Nanoparticelle – Distribuzione dimensionale

L'antimonio è considerato dalla comunità scientifica uno dei problemi ambientali emergenti a causa del rilevante aumento negli ultimi decenni delle sue concentrazioni ambientali [1-2]. Attualmente è l'elemento in traccia presente alle maggiori concentrazioni nelle atmosfere urbane e le sue sorgenti emissive principali sono di tipo antropico (traffico, incenerimento di rifiuti, etc). Inoltre, come per altri elementi (Cr, As), è noto che il comportamento tossicologico e fisiologico dell'antimonio dipendono dal suo stato di ossidazione.

Il presente lavoro ha riguardato l'ottimizzazione di una metodica analitica basata sull'estrazione a ultrasuoni di Sb da campioni di PM seguita dalla determinazione di Sb(III) e Sb(V) mediante accoppiamento IC-ICP-MS. In particolare, sono stati analizzati campioni di PM₁₀ e campioni *size-segregated* ottenuti mediante un impattore a 13 stadi, prelevati durante una breve campagna di misura in un sito urbano di traffico. Lo studio ha evidenziato che nei campioni di PM₁₀ le concentrazioni delle due forme chimiche sono paragonabili, in contrasto con quanto osservato per le altre matrici ambientali, nelle quali viene indicato come prevalente Sb(V), prodotto dall'ossidazione spontanea del più tossico Sb(III).

I risultati delle analisi su campioni *size-segregated* mostrano la presenza delle due forme chimiche presenti solo nelle particelle con diametro aerodinamico > 1 µm. Inoltre, la separazione analitica è stata applicata a campioni di polvere generata da abrasione delle pastiglie dei freni, principale sorgente di questo tipo di particelle in atmosfera urbana. Il rapporto Sb(III)/Sb(V) è risultato dipendere dalla temperatura raggiunta durante la fase di frenata e non è stata evidenziata una conversione ossidativa spontanea durante la permanenza in atmosfera. Per quanto riguarda il contributo di Sb nelle particelle con diametro aerodinamico < 1 µm, immesso in atmosfera prevalentemente mediante processi combustivi, l'Sb sembra essere presente in aggregati di nanoparticelle non solubili in acqua, che non riescono a superare la colonna cromatografica e non vengono quindi rilevate mediante IC-ICP-MS. Tali nanoparticelle possono però essere analizzate escludendo la colonna cromatografica per analisi ICP-MS diretta del campione. Il contributo di Sb relativo alle nanoparticelle può essere quindi stimato mediante differenza tra la misura della concentrazione totale di Sb ottenuta mediante ICP-MS e la somma delle concentrazioni di Sb(III) e Sb(V) ottenute mediante cromatografia.

L'applicazione di una procedura simile può essere presa in considerazione anche per altri elementi che potrebbero essere presenti in aggregati di nanoparticelle, come Pb, Cd e As.

Inoltre occorre sottolineare che lo studio ha evidenziato una facile alterazione dello stato di aggregazione delle nanoparticelle in soluzione acquosa, che potrebbe avvenire anche nei fluidi biologici; il loro effetto sulla salute merita sicuramente ulteriori indagini.

Bibliografia

- [1] Shotyk W., Krachler M., Chen B., *J. Environ. Monit.*, 7 (2005) 1135-1136.
- [2] Maher, W.A., *Environ. Chem.*, 6 (2009) 93-94.

Utilizzo di campionatori passivi d'aria e tecniche di gascromatografia nel monitoraggio del inquinamento atmosferico

Karla Pozo¹, Victor H. Estellano¹, Simonetta Corsolini¹, Silvano Focardi¹

¹*Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Siena, Via Mattioli, 4, 53100 Siena, Italia*

E-mail: gallardokarla@gmail.com

Parole chiave: campionatori passivi d'aria, pesticidi clorurati, gascromatografia (GC-MS).

L'inquinamento atmosferico rappresenta un rischio accertato per la salute umana, anche se, per molte delle sostanze nocive facenti parte della miscela complessa di cui è composto, non sono del tutto noti gli effetti sulla salute e la concentrazione a cui tali effetti si manifestano. L'obiettivo principale di questo studio è quello di applicare metodologie innovative a basso costo, quali i campionatori passivi d'aria, per stabilire linee guida della qualità ambientale in diverse zone (aree industriali, agricole, e urbane) della Toscana. I campionatori passivi sono costituiti da due recipienti in acciaio inox, fra i quali viene sospeso per mezzo di una griglia un disco in poliuretano denominato PUF disk. La descrizione teorica di come i composti organici persistenti si integrano nel filtro di poliuretano è stata esposta precedentemente da [1], [2], [3], [4]. I PUF disk sono stati esposti per 3 mesi ed analizzati mediante un sistema Soxhlet, con etere di petrolio per 24. L'estratto viene concentrato tramite Rotavapor. Il campioni finali sono stati analizzati per 16 idrocarburi policiclici aromatici (IPA), 20 pesticidi clorurati e 12 pesticidi fosforici tramite un GC/MS (ion trap detector). I risultati ottenuti dalle nostre indagini evidenziano elevati livelli di contaminanti quali IPA in aree industriali e urbane. Per quanto riguarda i pesticidi fosforici, i composti, frequentemente riscontrati sono il clorpirifos metil e pendimetalin. Questi composti mostrano un chiaro andamento stagionale con elevate concentrazioni durante primavera e state. Questi risultati sono in accordo con i periodi di applicazione di alcuni agrochimici utilizzati in agricoltura.

Bibliografia

- [1] Shoeib, M.; Harner, T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 4142-4151
- [2] Pozo K., Harner T., Shoeib M., Urrutia R., Barra R. and Focardi S. 2004. Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants (POPs) on a North-South Transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6529-6537.
- [3] Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D., Jones K.C. and Barrie L.A. 2006. Towards a Global Network for Persistent Organic Pollutants in Air: Results from the GAPS Study. *Environ. Sci. & Technol.* 40, 4867-4873.
- [4] Pozo K., Harner T., Lee S.C., Wania F., Muir D. and Jones K.C. 2009. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 796-803. Seasonally Resolved Concentrations of Persistent Organic Pollutants in the Global Atmosphere from the First Year of the GAPS Study.

Analisi GC-MS delle 2,5-dichetopiperazine prodotte dalla pirolisi di proteine

Alessio Adamiano, Daniele Fabbri

Laboratorio di Scienze Ambientali “R. Sartori”, Centro Interdipartimentale di Ricerca in Scienze Ambientali (C.I.R.S.A.), Università di Bologna,
E-mail: alessio.adamiano2@unibo.it

Parole chiave: Pirolisi analitica, GC-MS, dipeptidi ciclici, sililazione, albumina, biocombustibili, nanofibre.

Le proteine costituiscono una classe molto vasta e complessa di polimeri organici molto diffusi in natura. La loro degradazione termica porta alla formazione di un gran numero di molecole tra cui le 2,5-dichetopiperazine o DKPs, dipeptidi ciclici formati da due aminoacidi adiacenti nella catena peptidica. Le DKP si formano durante la cottura di alcuni cibi o durante la preparazione di bevande come birra e caffè [1, 2] e in alcuni casi sono tra le molecole responsabili del sapore caratteristico di questi alimenti. Inoltre esse sono presenti nei pirolizzati di materiale organico dall'alto contenuto in proteine. Di recente interesse è l'individuazione delle DKPs tra i prodotti di pirolisi di biomassa algale per la produzione di biocombustibili da fonti rinnovabili [3]. L'analisi GC-MS di queste molecole risulta essere dipendente dalle catene laterali, e quindi dagli aminoacidi da cui si origina l'anello piperazinico. Le DKP che si originano da aminoacidi neutri e non-polari hanno caratteristiche ottimali all'analisi GC-MS in quanto le loro catene laterali, oltre a conferire stabilità alla molecola, ne aumentano la volatilità [4]. Ciò avviene soprattutto quando uno dei due aminoacidi coinvolti nella formazione del dimero ciclico è la prolina. L'analisi delle DKP formate da altri aminoacidi è invece generalmente ostacolata dalla polarità e dalla scarsa volatilità degli stessi analiti. In letteratura molto è reperibile sull'analisi delle DKP apolari [5], ma poco si conosce delle DKPs prodotte dalla ciclizzazione di aminoacidi con catene laterali acide o basiche. In questo studio viene riportato un metodo GC-MS in pirolisi analitica per lo studio quali/quantitativo della produzione di DKP dal trattamento termico di proteine. A tal fine è stata messa a punto una procedura in configurazione *off-line* con il quale le DKP prodotte dalla pirolisi sono intrappolate in una resina XAD, eluite con acetonitrile e dopo aggiunta dello standard interno analizzate in GC-MS, direttamente o dopo trimetilsililazione per ottenerne una migliore analisi GC delle DKP polari. Sono stati analizzati diversi dipeptidi formati dalla Pro ed un aminoacido polare (Glu, Lys, Asp e Gln) e alcune proteine modello, tra cui l'albumina di siero bovino (BSA) e il collagene. Le pirolisi sui composti modello hanno portato alla identificazione di nuove DKP prodotte da Glu, Lys, Gln. I risultati del metodo sono stati applicati alla quantificazione delle nuove DKP e di quelle già riportate in letteratura in campioni di interesse ambientale (addotti BSA-nanofibre di crisotilo; bio-olio da alghe per la produzione di biocarburanti) e archeologico (resti ossei di una necropoli italiana).

Ringraziamenti

MIUR nell'ambito del PRIN2007 498XRF_005.

Bibliografia

- [1] M.Z. Chen, M.L. Dewis, K. Kraut, D. Merrit, L. Reiber, L. Trinnaman, N.C. Da Costa, *Journal of Food Science*, 74 (2009), 100-105.
- [2] M. Ginz, U.H. Engelhardt, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (2000), 3528-3532
- [3] C. Torri, C. Samori, A. Adamiano, D. Fabbri, C. Faraloni, G. Torzillo, *Bioresource Technology*, (2011), doi:10.1016/j.biortech.2011.01.064.
- [4] Peter M. Fischer, *Journal of Peptide Science*, 9 (2003) 9-35
- [5] Jian-Hua Wang, Chun-Shan Quan, Xiao-Hui Qi, Xin Li, Sheng-Di Fan, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396 (2010) 1773-1779.

Il contributo della pirolisi analitica allo studio dei beni culturali

Chiara Riedo, Dominique Scalarone, Oscar Chiantore

Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica IFM, Gruppo Materiali Polimerici

Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino

E-mail: chiara.riedo@unito.it

Parole chiave: pirolisi, gascromatografia/spettrometria di massa, idrolisi e metilazione termicamente assistita, agenti sililanti

Una delle condizioni più importanti che bisogna avere per l'analisi di materiali provenienti da manufatti storici e artistici è la non invasività, e qualora un campionamento sia necessario è preferibile che sia minimo. La tecnica analitica che si utilizza deve di conseguenza soddisfare il requisito di fornire la massima informazione possibile con la minima quantità di campione. Una delle tecniche che possiede questo requisito è senz'altro la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS), la quale consente di separare e identificare gli analiti in un unico step analitico. Tuttavia la GC/MS necessita spesso di trattamenti preliminari del campione, quali dissoluzione, decomposizione delle eventuali parti polimeriche, eliminazione di matrici interferenti. Tali procedure richiedono sovente più campione di quanto è possibile prelevarne dai manufatti e la sequenza delle fasi di trattamento è lunga in termini di tempo e può comportare la perdita del campione. Eliminare la fase di pretrattamento è quindi una strategia che riduce significativamente le quantità di materiale richieste e la durata delle analisi. La pirolisi analitica permette di ottenere questo risultato in quanto piccole aliquote di materiale (inferiori a 100 µg) possono essere introdotte nella sonda del pirolizzatore direttamente interfacciata con l'iniettore del sistema GC/MS.

L'utilizzo di derivatizzanti, addizionati al campione immediatamente prima della pirolisi, permette di implementare i risultati dell'analisi. In particolare tra gli agenti sililanti [1] è stato sperimentato con successo l'esametildisilazano, mentre tra i metilanti ottimi risultati sono stati ottenuti con il tetrametilammonio idrossido [2]. Il riconoscimento di materiali lipidici, resine naturali e artificiali e polisaccaridi è stato possibile su standard freschi ed invecchiati e su campioni reali provenienti da manufatti artistici e archeologici. Tra i materiali analizzati vi sono campioni provenienti da affreschi pompeiani, frammenti di maschere funerarie dell'antico Egitto e materiali raccolti da unguentari spagnoli del XVI secolo [3].

Bibliografia

[1] O.Chiantore, C.Riedo, D. Scalarone, Gas chromatography-mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media, *International Journal of Mass Spectrometry* 284 Issues 1-3 (2009) 35-41

[2] C. Riedo, D. Scalarone, O. Chiantore, Advances in identification of plant gums in cultural heritage by thermally assisted hydrolysis and methylation, *Anal Bioanal Chem* 396 Issue 4 (2010) 1559-1569

[3] C. Riedo, D. Scalarone, O. Chiantore Pyrolysis-GC/MS for the identification of macromolecular components in historical recipes, *Anal Bioanal Chem*, submitted

Caratterizzazione mediante GC/MS di oli siccativi. Confronto tra derivatizzazione off-line ed on-line

Anna Piccirillo, Dominique Scalarone, Oscar Chiantore

Dip. Chimica I.F.M., Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italia

anna.piccirillo@unito.it

Keywords: gas-cromatografia/spettrometria di massa, oli siccativi, derivatizzazione

La gas-cromatografia/spettrometria di massa è ampiamente utilizzata nell'analisi di leganti pittorici poiché permette, mediante l'individuazione di markers caratteristici, l'identificazione dei diversi leganti naturali e sintetici. Nel caso degli oli siccativi, gli acidi grassi costituenti l'olio vengono idrolizzati e derivatizzati in esteri, più volatili, analizzabili con la gas-cromatografia. I segnali dei picchi cromatografici relativi ad esteri di acidi grassi saturi e insaturi e i loro rapporti sono identificativi di ciascun specifico olio siccativo.

Lo scopo di questo lavoro è un confronto di tre metodi differenti di derivatizzazione: la metodologia classica off-line¹ con trimetilsilildiazometano (TMSDM), una derivatizzazione on-line ottenuta con l'utilizzo del tetrametilammonio idrossido (TMAH) condotta in un pirolizzatore² e un secondo tipo di derivatizzazione on-line con trifluorometilfeniltrimetilammonio idrossido (TMTFTH), che prevede un'iniezione diretta in colonna³.

I tre metodi sono stati confrontati sottoponendo a diversi trattamenti di invecchiamento quattro oli siccativi, valutando l'aspetto del cromatogramma, le componenti individuate, la riproducibilità dei risultati e le possibili interferenze.

Tutte e tre le metodologie danno risultati riproducibili e confrontabili e sono adatte all'analisi di oli siccativi. I due metodi on-line permettono di ottenere risultati più rapidamente del metodo classico e soprattutto senza rischi di perdita del campione. La tecnica di pirolisi con TMAH, malgrado alcuni fenomeni di isomerizzazione legati alle temperature di utilizzo, si conferma come metodo preferibile di derivatizzazione diretta per l'analisi di oli siccativi, per la presenza minima di interferenze rispetto alle altre metodologie messe a punto.

References

- [1] Mills J.S., White R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994
- [2] Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O. *J. Anal Appl. Pyrolysis* 58–59, 503–512 (2001)
- [3] Sutherland K.R. *Solvent Extractable Components of Oil Paint Films*, PhD thesis, Amsterdam (2001)

Applicazione dell'HPLC-HR-TOF-MS allo studio della componente organica nei dipinti di Pietro Longhi (1701-1785) del Museo "Ca' Rezzonico" di Venezia

Susanna Marras^a, Giulio Pojana^a, Eligio Sebastiani^b, Renzo Ganzerla^c, Antonio Marcomini^a

*^a DAIS-Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università "Ca' Foscari"
Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia*

^b SRA Instruments, Viale Assunta 101, 20063 Cernusco sul Naviglio (MI)

*^c Dipartimento di Scienze molecolari e Nanosistemi, Università "Ca' Foscari" Venezia, Calle
Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia*

Lo studio dei materiali utilizzati dagli artisti è importante non solo perché permette di ampliare le conoscenze sul nostro patrimonio artistico e sui suoi artefici, ma anche e soprattutto perché è funzionale alla sua conservazione. La conoscenza preliminare dei materiali costituenti un'opera può e dovrebbe infatti fungere da guida negli interventi di manutenzione e di restauro. Lo studio di manufatti artistici rappresenta spesso una vera e propria sfida dal punto di vista analitico per via della complessità delle matrici e della scarsa quantità di materiale a disposizione.

Questo studio riporta l'applicazione della Cromatografia Liquida ad Elevate Prestazioni accoppiata a Spettrometria di Massa a Tempo di Volo ad Alta Risoluzione (HPLC-HR-TOF-MS) all'analisi dei leganti organici impiegati dal pittore veneziano Pietro Longhi (1701-1785) attraverso lo studio di dieci tele appartenenti alla collezione del Museo Ca' Rezzonico di Venezia (Museo del Settecento veneziano).

Lo studio della componente organica qui presentato è inserito in un più ampio progetto avente la finalità di studiare l'evoluzione della tecnica ed i diversi materiali impiegati dal maestro nel corso della sua carriera artistica. Le opere selezionate per lo svolgimento di analisi mediante HPLC-MS appartengono ad un arco temporale di circa 40 anni (1740-1781) e comprendono alcuni tra i maggiori capolavori dell'artista. L'indagine ha permesso di determinare i leganti organici impiegati per la realizzazione delle opere e di scoprire che, contrariamente a quanto ritenuto fino ad oggi, le tele esaminate non risultano essere state eseguite ad olio ma mediante una tecnica mista.

La cromatografia ionica nel settore delle acque potabili in SMAT (Torino)

Alessandro Cedrino, Silvia Fiore, Mariachiara Zanetti

*Dipartimento di Ingegneria del Territorio, dell'Ambiente e delle Geotecnologie (DITAG),
Politecnico di Torino, corso Duca degli Abruzzi 24 – 10129 Torino*

Parole chiave: cromatografia ionica, potabilizzazione, disinfection-by products, cloriti, clorati.

Il Centro Ricerche della Società Metropolitana Acque Torino (SMAT) utilizza quotidianamente nei propri laboratori la tecnica della cromatografia ionica per il monitoraggio delle acque potabili che distribuisce ai cittadini.

La cromatografia ionica viene utilizzata sia per le analisi di routine nel controllo di anioni e cationi sulle acque, sia per il controllo degli ioni clorito e clorato, che appartengono alla categoria dei cosiddetti *Disinfection-By Products (DBPs)*, una tipologia di sostanze chimiche che si possono formare nel processo di disinfezione. Essi si generano principalmente per reazione delle sostanze a base di cloro con la materia organica presente nell'acqua, ma anche per via di reazioni secondarie indesiderate (fattori che concorrono alla loro formazione comprendono la presenza di specifici ioni, la dose di disinfettante, il valore del pH, della temperatura e l'intensità della radiazione solare). Altri esempi di DBPs possono essere i trialometani, gli acidi aloacetici, i clorofenoli.

Le concentrazioni di cloriti e clorati controllate nell'impianto SMAT di potabilizzazione delle acque superficiali del Po provengono in parte dall'aggiunta di biossido di cloro nei bacini di disinfezione, in parte dalla degradazione dell'ipoclorito di sodio, che avviene già durante lo stoccaggio, utilizzato come ulteriore agente disinfettante.

Sia l'ipoclorito di sodio che il biossido di cloro sono due disinfettanti che vengono aggiunti all'acqua durante il suo percorso lungo l'impianto e svolgono soprattutto funzione battericida. Si sviluppano in acqua moltissime reazioni, alcune delle quali sono ormai ben conosciute; altre restano invece ancora ignote e sono in fase di studio.

Cloriti e clorati sono parametri fondamentali nel monitoraggio delle prestazioni di un impianto di potabilizzazione, in quanto la legge italiana (DLgs 31/2001) stabilisce una concentrazione limite pari a 700 µg/L per i cloriti, mentre per i clorati, in assenza di un limite specifico, si fa riferimento alle linee guida della *World Health Organization (WHO)*, che impone una concentrazione limite pari a 700 µg/L.

Il metodo utilizzato in SMAT è basato sull'uso di un cromatografo ionico DIONEX DX 500, con eluente che fluisce a 0,25 ml/min una miscela al 10% in NaOH, 80% acqua ultrapura e 10% carbonato di sodio. Con questa metodica vengono identificati fluoruri, cloruri, cloriti e clorati. Saranno illustrati l'importanza del monitoraggio di questi sottoprodotti e il metodo utilizzato per l'identificazione.

Rimozione di nitrati e di acidi aloacetici da acque naturali mediante materiali mesoporosi

R.M De Carlo,¹ M.C. Bruzzoniti,¹ D. Caldarola,² B. Onida,² C. Sarzanini¹

¹*Dipartimento di Chimica Analitica - Università degli Studi di Torino*

²*Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica - Politecnico di Torino*

E-mail: rosa.decarlo@unito.it

Parole chiave: Acidi aloacetici, nitrati, rimozione, mesoporosi, cromatografia ionica

Gli acidi aloacetici (HAA) sono composti organici alogeno-sostituiti appartenenti alla categoria dei cosiddetti “sottoprodotti di disinfezione” delle acque destinate ad uso umano. Essi, infatti, hanno origine dai trattamenti di disinfezione delle acque grezze con cloro e ipoclorito di sodio, in seguito alla reazione tra il disinfettante stesso e la materia organica e gli alogenuri naturalmente presenti nell’acqua. Poiché anche basse concentrazioni di acidi aloacetici sono risultate avere possibili effetti cancerogeni sull’uomo [1], l’US-EPA ha fissato a 0.060 mg/L la massima concentrazione totale consentita per cinque acidi aloacetici (acidi monoclora, monobromo, dicloro, dibromo e tricloroacetico, HAA5).

Tra le sostanze maggiormente presenti nelle acque naturali, particolare interesse è stato inoltre dedicato ai nitrati, la cui presenza è dovuta principalmente a fertilizzanti e concimi non assimilati dalle piante. La loro tossicità è fondamentalmente imputabile alla possibile riduzione a nitriti, a loro volta causa primaria della mataemoglobinaemia, malattia infantile che inibisce il legame ed il trasporto dell’ossigeno. Inoltre, l’utilizzo sempre più intensivo di fertilizzanti artificiali e lo smaltimento di sempre più elevate quantità di rifiuti hanno contribuito ad un progressivo incremento del livello dei nitrati nelle acque di falda. Da qui la necessità di regolamentare la concentrazione dei nitrati in acqua potabile, il cui livello massimo è stato fissato a 50 mg/L dalla WHO (World Health Organization), e la loro rimozione nel caso in cui questo limite venga superato.

In questo studio sono state investigate le proprietà di ritenzione di un materiale alluminosilicato mesoporoso verso gli HAA5, in una matrice contenente Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} alle concentrazioni presenti in acqua potabile. L’adsorbente in oggetto, Al-MCM41, è stato sintetizzato in ambiente basico in presenza di un templante (CTABr) al fine di ottenere una struttura mesoporosa ordinata, e di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ così da consentire le interazioni elettrostatiche che sono alla base del trattenimento degli analiti di interesse. La caratterizzazione del materiale sintetizzato, effettuata mediante XRD, TGA, EDX e SEM, ha confermato la presenza di atomi di Al e di tensioattivo residuo, rispettivamente del 5% e 25,5%. Le soluzioni, contenenti gli analiti di interesse a concentrazione nota, sono state poste a contatto con il materiale per 30 minuti, e successivamente analizzate, previa filtrazione, mediante cromatografia ionica, al fine di valutarne il trattenimento. A tale scopo è stato applicato un metodo separativo ottimizzato in precedenza [2], che consente di determinare gli HAA5 e gli anioni presenti in soluzione. Da tale analisi cromatografica è emerso che l’Al-MCM41 ha consentito la rimozione del 100% dei nitrati e di tre dei 5 acidi aloacetici regolamentati (DCA, DBA e TCA).

Bibliografia

- [1] R. Kuhn, M. Pattard, *Water Res.*, 24 (1990) 31
- [2] M.C. Bruzzoniti, R.M. De Carlo, K. Horvath, D. Perrachon, A. Prella, R. Tofalvi, C. Sarzanini, P. Hajos, *J. Chromatogr. A*, 1187 (2008) 188-196.

Monoliti a base di silice mesostrutturata per applicazioni cromatografiche

Dario Caldarola,¹ Barbara Onida¹ Sonia Fiorilli¹, Maria Concetta Bruzzoniti², Corrado Sarzanini²

¹Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi, 24. Torino

²Dipartimento di Chimica Analitica, Via Giuria, 5. Torino

E-mail: dario.caldarola@polito.it

Parole chiave: monoliti, silice mesostrutturata, cromatografia

Negli ultimi 10 anni i materiali monolitici mesostrutturati hanno avuto ricevuto crescente attenzione per applicazioni nei campi della cromatografia^[1], dell'elettrocromatografia capillare^[2] (CEC) e dell'elettroforesi^[3].

L'obiettivo del lavoro è la sintesi di monoliti a struttura cubica senza rimozione del templante.

La struttura cubica tridimensionale è stata scelta in vista della permeabilità del sistema mesostrutturato, che dovrebbe essere più elevata rispetto a quella della struttura esagonale bidimensionale.

La maggiore innovazione consiste nell'utilizzo del materiale ancora contenente il templante, al fine di sfruttare le capacità separative di un sistema contenente il tensioattivo anfifilico, anziché i sistemi più classici a base di silice funzionalizzata con gruppi organici.

Si è scelto di investigare le proprietà di due diversi sistemi:

- SBA-16, preparata a partire da un tensioattivo non ionico, copolimero a blocchi (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, Pluronic F127)
- MCM-48, preparata a partire da due tensioattivi cationici, C₁₆- e C₁₈- trimetil ammonio bromuro, con catene idrofobiche analoghe a quelle di una tipica colonna a fase inversa.



Figura 1: monolita SBA-16

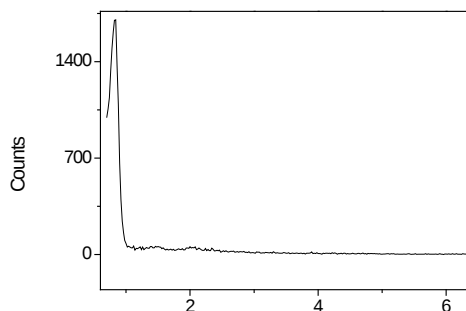


Figura 2: diffrattogramma di SBA-16

I materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X, analisi termica e microscopia elettronica a scansione.

I monoliti sono stati utilizzati per preparare colonne cromatografiche testate nella separazione di analiti anionici e cationici.

Bibliografia

1. Chambers, S.D., K.M. Glenn, and C.A. Lucy, J. Sep. Sci., 2007. 30(11): p. 1628-1645.
2. Lammerhofer, M. and A. Gargano, J. Pharm. Biomed. Anal., 2010. 53(5): p. 1091-1123.
3. Sedlakova, P., J. Svobodova, and I. Miksik, J. Chromatogr. B, 2006. 839(1-2): p.112-117.

Modalità di interazione e trattenimento di ioni metallici su substrati solidi di origine naturale

*Isabella Zelano, Ornella Abollino, Mery Malandrino, Agnese Giacomino
Università di Torino Dipartimento di Chimica Analitica, Via Giuria 5, 10125 Torino*

Parole chiave: ioni metallici – adsorbimento – scambio ionico - argille – vegetali

Numerosi materiali solidi di origine naturale, sia minerale sia vegetale, presentano in superficie gruppi funzionali in grado di interagire con ioni metallici in soluzione e quindi rimuoverli dalla soluzione stessa. Un tipico esempio è rappresentato dalle argille, che possono adsorbire ioni metallici con due meccanismi: i) scambio cationico, mediante le cariche negative permanenti del materiale; ii) formazione di complessi a sfera interna, attraverso gruppi Si-O e Al-O presenti sui bordi delle particelle di argilla. Inoltre, nell'ultimo decennio, numerosi studi sono stati dedicati all'utilizzo di residui di attività agricole, ad esempio pula di riso e sansa di olive, come substrati per il fissaggio di ioni metallici (Johnson et al., 2008).

Sia le argille, sia i residui vegetali hanno buone potenzialità di utilizzo per la depurazione di fluidi contaminati da metalli, come acque naturali, acque di scarico, estratti derivanti dalla bonifica di suoli contaminati mediante tecniche di "soil washing". In effetti, alcune argille, come la montmorillonite, sono attualmente utilizzate per ricoprire il fondo delle discariche ed agire come barriere per impedire il passaggio di metalli dal percolato al sottosuolo od alle acque sotterranee.

Dal punto di vista analitico, le argille sono state usate come modificatori in elettrodi, al fine di ottenere la preconcentrazione di ioni metallici prima della loro determinazione voltammetrica, oppure, dopo modificazione, come substrati per l'estrazione in fase solida, seguita da eluizione e determinazione mediante spettroscopia atomica.

In questo studio sono state prese in esame le proprietà di due substrati di origine minerale, le argille montmorillonite e vermiculite, e di uno di origine vegetale, la pula di riso. L'entità del trattenimento di uno ione metallico su un substrato dipende dalle proprietà chimico-fisiche di entrambi, oltre che dalla composizione della soluzione di partenza. Per questo motivo è stato studiato l'effetto del pH e della presenza di leganti sull'efficienza di fissaggio di ioni metallici (Ni, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd per le argille, Cd, Cu e Mn per la pula di riso). Gli esperimenti sono stati condotti in flusso, eluendo soluzioni degli ioni considerati, da soli o in miscela, attraverso colonne impaccate con i substrati, e determinando le concentrazioni residue negli eluati mediante spettroscopia di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES). I risultati sono stati interpretati alla luce dei meccanismi di interazione ione-substrato. Inoltre i dati ottenuti in presenza di leganti sono stati trattati con tecniche chemiometriche (analisi dei componenti principali e clustering gerarchico agglomerativo), che hanno evidenziato gruppi di leganti con caratteristiche simili dovuti a simili stabilità dei complessi formati o simili strutture. La capacità totale dei substrati nei confronti degli ioni metallici presi in esame è stata valutata con una procedura di breakthrough: i valori ottenuti confermano la possibilità di utilizzare i materiali per la decontaminazione di fluidi inquinati. Infine è stato dimostrato che i metalli trattenuti possono essere eluiti con un piccolo volume di acido, ed i substrati possono essere rigenerati e riutilizzati: questa proprietà è molto utile per il loro utilizzo sia in campo ambientale, in procedure di decontaminazione, sia in campo analitico, per estrazione in fase solida.

Bibliografia

Johnson, T.A., Jain, N., Joshi, H.C., Prasad, S., 2008. Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. *J. Sci. Ind. Res.* 67, 647-658.
Bhattacharyya, K.G., Sen Gupta, S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114-131.
Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E., Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 38, 227-236.

Estrazione SPE di composti organici ed inorganici del rame da liquidi isolanti.

*Carlotta Ceccarini¹, Rosa Maria De Carlo¹, Riccardo Maina², Corrado Sarzanini¹,
Maria Concetta Bruzzoniti¹, Vander Tumiatti²*

¹*Dipartimento di Chimica Analitica, via P. Giuria 5, 10125 Torino*

²*Sea Marconi Technologies, via Ungheria 20, 10090 Collegno (TO)*

E-mail: carlotta.ceccarini@hotmail.it; mariaconcetta.bruzzoniti@unito.it

Parole chiave: estrazione in fase solida (SPE), rame, oli isolanti

La rigenerazione degli oli impiegati come liquidi isolanti nei trasformatori di potenza permette un prolungamento della vita dell'isolante stesso (limitandone le quantità da smaltire) e della macchina che lo contiene, riducendo le interruzioni di servizio dovute a guasti o interventi manutentivi straordinari, dal momento che le operazioni di depurazione possono essere effettuate con il trasformatore in esercizio.

Una delle cause di contaminazione degli oli isolanti è la presenza di rame e dei suoi composti. Infatti, la presenza di ossigeno unita alle elevate temperature di esercizio, dissolve il rame impiegato nei conduttori metallici dei trasformatori. Gli oli contaminati, se non subiscono appropriati interventi di decontaminazione, perdono le loro proprietà dielettriche isolanti e possono causare anomalie di funzionamento nei trasformatori, con importanti conseguenze in termini sociali (interruzione del servizio di erogazione di energia: Black-Out) e ambientali (scoppio, incendio, sversamento di prodotti pericolosi nell'ambiente).

L'intervento si propone di presentare i risultati preliminari di uno studio, attualmente in corso, riguardante l'estrazione e la speciazione del rame e di suoi complessi organici presenti in liquidi isolanti, per mezzo di tecniche SPE con l'impiego di adsorbenti a scambio cationico e idrofobici. Per la valutazione delle rese di estrazione, si è impiegata una rivelazione mediante ICP ottico.

Sulla resina a scambio cationico, dopo aver inizialmente ottimizzato una procedura di pretrattamento, sono state eseguite prove di trattenimento con due oli nuovi, a diversa composizione, addizionati di rame organometallico in forma solfonata. Al fine di recuperare il rame trattenuto, sono state effettuate prove di eluizione con diverse tipologie di eluenti (acidi e soluzioni acquose e organiche di EDTA).

Lo stesso studio è stato condotto su una resina idrofobica.

La procedura di estrazione è stata successivamente applicata all'analisi di un olio reale, ad elevato contenuto di rame, proveniente da una macchina in esercizio. È stato inizialmente valutato il trattenimento del rame su quattro diverse resine (cationica, anionica, neutra e chelante), su terre follari e su miscugli delle quattro resine e di ciascuna resina con le terre follari. Dai risultati ottenuti, si è deciso di proseguire lo studio su campioni di olio reale addizionati di rame in forma solfonata; testando la resina a scambio cationico, si è verificato che essa è in grado di trattenere la sola frazione di rame addizionato.

Lo studio proseguirà impiegando la stessa procedura di estrazione su altri 15 oli reali con diverse età e concentrazioni di rame. In questo modo si avranno dati sufficienti per comprendere quale possa essere la forma di rame maggiormente presente negli oli in esercizio, ed eventualmente estendere lo studio all'impiego di adsorbenti di diversa natura (scambio anionico, chelante).

Monitoraggio di tossine algali nei laghi con tecnica HPLC - SPE - “On-Line”

*M. Volante, R. Fumagalli, A. Girola, A. Rotasperi, S. Giovenzana, G. Cuda, M.D. Lotta
ARPA Lombardia - Dip. di LECCO– Centro Riferimento Regionale per i Laghi – U.O. Laboratorio*

Negli ultimi 30 anni si sono originati in tutto il mondo particolari incrementi delle fioriture algali tossiche di cianobatteri (o alghe verdi-azzurre). La presenza di cianobatteri è stata segnalata anche in molti laghi italiani e nel Nord Europa. Le cause di questo fenomeno sono molteplici e complesse, nella maggioranza dei casi riconducibili all'influenza delle attività umane. In particolari condizioni ambientali, un popolamento monospecifico di cianobatteri può raggiungere densità molto elevate ed eccessive rispetto alla densità degli altri gruppi algali. Essi possono produrre varie classi di tossine suddivise in neurotossine (Saxitossine, Anatossine), epatotossine (Microcistine), ed altre (es. Cilindrospermopsina). Altri oligopeptidi (es. Anabaenopeptine) sono stati identificati più recentemente (progetto europeo PEPCY). Durante una fioritura da ceppi tossici la produzione di tossina avviene all'interno delle cellule, successivamente, con la senescenza e la conseguente lisi cellulare vi è il rilascio della tossina nell'acqua.

Queste molecole sono analizzabili mediante HPLC con opportuni detector (UV/DAD, massa) previa estrazione. La tecnica utilizzata nel presente lavoro è l'estrazione in fase solida (SPE). Presso il laboratorio del Dipartimento ARPA di Lecco è stato messo a punto un gradiente HPLC per la determinazione simultanea di Microcistine, Nodularina ed Anatossina-a. La fase di estrazione delle tossine mediante SPE è stata automatizzata su sistema “on-line” Spark-Holland. L'incertezza estesa di misura ($k = 2$, liv. conf. 95%) del procedimento analitico inclusa la fase di estrazione è stata stimata tra il 22% ed il 25% con fasi C18 oppure “General Purpose” di tipo polidivinilbenzene. La tossina totale riferita al volume di acqua viene determinata previa rottura delle cellule con rilascio in acqua anche della frazione intracellulare mediante congelamento-scongelo e sonicazione; il recupero analitico è massimizzato con lavaggio del residuo algale in fase di filtrazione finale con alcuni ml di metanolo riuniti alla fase acquosa. La frazione libera – sempre riferita al volume di acqua – viene determinata su altra aliquota di campione previa rimozione per semplice filtrazione del materiale cellulare tal quale. Per la filtrazione devono essere utilizzati filtri in fibra di vetro: altri materiali (acetato, nitrato di cellulosa, polipropilene) causano sottostime per adsorbimento selettivo di alcune varianti.

Monitoraggi via via più sistematici sul lago di Como e su alcuni laghi minori della Brianza, hanno prodotto i primi risultati. Nel 2007, sul lago di Pusiano, con l'ausilio di sistemi LC/MS e dati di letteratura, sono state identificate delle varianti demetilate delle Microcistine RR, LR e HTyYR ($M+H = 1024, 1038, 995$ e 1045) e le Anabaenopeptine B ed E oppure F ($M+H = 837$ e 857). Successivamente, è stata evidenziata presenza di tracce intorno a $0,1 \mu\text{g/l}$ di varianti RR, LR, YR, LW e Nodularina nei laghi di Alserio, Montorfano e Como (Argegno). Sul lago di Annone sono stati evidenziati anche casi di Anatossina A e probabili Oscillopeptine. Successivi monitoraggi hanno evidenziato in primavera-estate 2010 presenza di Microcistina RR demetilata sul lago di Pusiano ed alcune varianti (RR, LR, YR, LF) a livelli di concentrazione compresi tra $0,1$ e $0,6 \mu\text{g/l}$ sui laghi Segrino, Montorfano, Annone ed Alserio. Negli anni 2009 e 2010 sul lago di Como - nel periodo autunnale - è stata anche identificata una variante di microcistina RR demetilata ($0,05-0,1 \mu\text{g/l}$) all'ingresso di una captazione a lago in profondità per uso idropotabile.

Analisi dei contaminanti organici nelle aree di riserva marina

Guido Perra,¹ Cristiana Guerranti,¹ Karla Pozo¹, Silvano Focardi¹

¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Siena, Via Mattioli, 4, 53100 Siena, Italia

E-mail: guidoperra@unisi.it

Parole chiave: riserve marine, inquinanti organici, gascromatografia, HPLC

In Italia, gli studi sulla qualità degli ambienti marini hanno tradizionalmente privilegiato aree fortemente impattate, come i porti e le aree industriali [1], [2], [3], [4], [5], mentre poche sono le indagini mirate alla valutazione della presenza di inquinanti organici nelle aree di riserva marina. In questo lavoro verranno illustrati i risultati degli studi sulla contaminazione nelle riserve marine italiane, in gran parte effettuati nell'ambito dei progetti di ricerca nazionali sulle aree marine protette italiane [6]. In questo contesto, le indagini in alcune aree di riserva marina italiane [7], [8], [9] relative al monitoraggio dei livelli e della distribuzione spaziale di diverse classi di contaminanti organici nei sedimenti marini e in alcuni bioindicatori, - le cui analisi sono state effettuate mediante tecniche di gascromatografia interfacciata alla spettrometria di massa (GC-MS) e di cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) -, hanno consentito di tracciare un primo profilo dello stato della qualità ambientale di queste aree. Queste indagini hanno evidenziato che le concentrazioni rilevate per gli inquinanti studiati si attestano o sono inferiori rispetto ai valori tipici degli ambienti marini mediterranei, fornendo un quadro complessivamente positivo e non evidenziando particolari fenomeni d'inquinamento che possano pregiudicare il pregio dal punto di vista ambientale e naturalistico o la fruibilità dal punto di vista turistico dell'area. L'esito dell'attività del monitoraggio ha permesso di individuare, tuttavia, aree a forte pressione antropica in grado di condizionare sensibilmente le caratteristiche qualitative di aree esenti da contaminazione diretta, come le riserve marine. Gli studi qui proposti ci pongono davanti ad una situazione che ci consente di affermare che l'intero sistema di aree marine protette italiane non è un ambiente particolarmente inquinato ma presenta degli *hot spots*, dove l'inquinamento si dimostra più consistente. In questo senso, i risultati di questi studi hanno evidenziato differenze che si originano non solo dalla diversa morfologia delle riserve marine italiane ma anche da differenti apporti di tipo sia naturale che antropico, che derivano dalla diversa collocazione territoriale.

Bibliografia

- [1] De Luca G, Furesi A, Leardi R, Micera G, Panzanelli A, Piu PC, Sanna G, *Marine Chemistry*, 86 (2004) 15-32.
- [2] Romano E, Ausili A, Zaharova N, Celia Magno M, Pavoni B, Gabellini M, *Marine Pollution Bulletin*, 49 (2004) 487-495.
- [3] De Luca G, Furesi A, Leardi R, Micera G, Panzanelli A, Piu PC, Sanna G, *Marine Pollution Bulletin*, 50 (2005) 1223-1232.
- [4] Sprovieri M, Feo ML, Prevedello L, Malvagio, Manta D, Sammartino S, Tamburino S, Marsella E, *Chemosphere*, 67 (2007) 998-1009.
- [5] Renzi M, Perra G, Guerranti C, Mariottini M, Baroni D, Volterrani M, Graziosi M, Specchiulli A, Focardi S, *Toxicology and Industrial Health*, 25 (2009) 351-363
- [6] Greco S, Notarbartolo di Sciarra G, Tunesi L, *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 14 (2004) 119-122.
- [7] Pozo K, Lazzeri D, Perra G, Volpi V, Corsolini S, Focardi S, *Marine Pollution Bulletin*, 58 (2009) 773-776.
- [8] Perra G, Pozo K, Guerranti C, Lazzeri D, Volpi V, Corsolini C, Focardi S, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011) 874-877.
- [9] Renzi M, Perra G, Lobianco A, Mari E, Guerranti C, Specchiulli A, Pepi M, Focardi SE, *Chemistry and Ecology*, 26 (2010) 299-317.

Analisi di Ice Cores per IC e Fast-IC per la ricostruzione di record paleo-climatici e paleo-ambientali in Antartide.

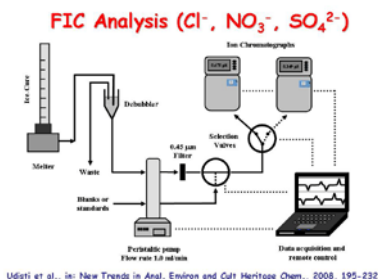
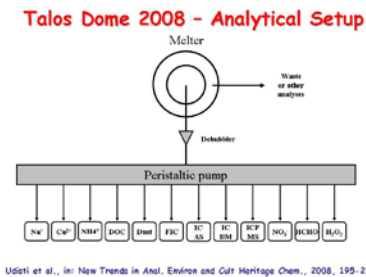
*Roberto Udisti, Mirko Severi, Silvia Becagli, Francesco Rugi, Rita Traversi, Daniele Frosini,
Miriam Marconi, Costanza Ghedini, Desire' Manganelli.*

Univ. di Firenze – Dip. di Chimica – Via della Lastruccia, 3 50019 – Sesto F.no (FI)
E-mail: udisti@unifi.it

Parole Chiave: Analisi di carote di ghiaccio. Fast Ion Chromatography. Marker Chimici. Ricostruzioni Paleo-climatiche e Paleo-ambientali.

Le carote di ghiaccio (ice core) prelevate nelle aree polari rappresentano un insostituibile archivio naturale di dati paleo-climatici e paleo-ambientali per le epoche passate. Il recente ottenimento di tre ice core di elevata profondita' in Antartide, nell'ambito dei progetti internazionali EPICA (EDC e EDML ice core) e Taldice (TD ice core), ha permesso la ricostruzione della composizione delle paleo-atmosfere per periodi variabili da 250.000 anni (EDML e TD) a 900.000 anni (EDC), con una risoluzione anche annuale (per l'Olocene, ultimi 11.500 anni). La capacita' di poter ottenere profili di marker chimici di processi climatici ed ambientali, contenuti nella neve al momento della sua deposizione e poi fissati irreversibilmente nel ghiaccio, e' legata alla capacita' di analizzare, in tempi sufficientemente brevi, un elevatissimo numero di campioni (fino a circa 200.000 campioni per ice core). Per tale ragione, nel corso degli ultimi anni, questo gruppo di ricerca ha sviluppato metodi in Ion Chromatography (IC) e in Fast Ion Chromatography (FIC) in grado di consentire l'analisi rapida di anioni e cationi lungo una carota di ghiaccio, anche contemporaneamente al suo discioglimento per l'ottenimento di campioni discontinui.

In questa comunicazione, vengono presentati i sistemi di analisi in flusso (FIC e Chemical Flow Analysis-CFA), utilizzati in campo a Dome C (EDC) e nei laboratori europei dell'Alfred Wegener Institute (AWI) durante il processamento degli ice core EDC, EDML e TD, e i sistemi per l'analisi discontinua (IC), usati a Firenze. Tali sistemi hanno permesso la determinazione di un elevato numero di parametri chimici che possono essere utilizzati come marker di variazioni climatiche e ambientali nel corso dei cicli climatici glaciali/interglaciali. Inoltre, vengono qui presentati i risultati piu' importanti ottenuti attraverso l'analisi chimica ad alta risoluzione dei tre ice core e riguardanti le variazioni nel passato dell'attivita' biologica marina, dell'attivita' vulcanica e del trasporto di polveri continentali e di spray marino nell'Emisfero Sud.



Bibliografia

Morganti A., S. Becagli, E. Castellano, M. Severi, R.Traversi, R. Udisti. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 603, 190-198.

Wolff E.W.,...S. Becagli,...M. Severi... Traversi,...R. Udisti, et al. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29, 285-295.

Determinazione di Polibromodifenileteri (PBDEs) mediante GC-MS

*Martina Giannoni, Tania Martellini, Massimo Del Bubba, Francesca Pieri e Alessandra Cincinelli
Dipartimento di Chimica – Via della Lastruccia, 3-50019 Sesto Fiorentino (FI)*

Parole chiave: Ritardanti di fiamma bromurati, PBDEs, GC-MS

I polibromodifenileteri (PBDEs) per le loro proprietà di persistenza, tossicità, capacità di bioaccumulo e trasporto a lungo raggio appartengono alla categoria di sostanze denominate POPs (Persistent Organic Pollutants) emergenti. Fin dagli anni '60, i PBDEs sono stati utilizzati in maniera indiscriminata come additivi in diversi prodotti commerciali (tessuti, materiali polimerici, attrezzature elettroniche, materiali isolanti) al fine di prevenirne la combustione accidentale. I congeneri a diverso grado di bromurazione che caratterizzano le miscele commerciali penta- ed octa-BDE sono stati riconosciuti come tossici e pertanto il loro uso e la loro produzione sono stati banditi dalla Comunità Europea, a partire dal 2004. La miscela deca-BDE è andata a sostituire progressivamente le altre due, con un relativo aumento di produzione a livello mondiale, non essendo soggetta a regolamentazione in quanto il suo maggior costituente, il BDE-209, non si è dimostrato tossico nel corso delle ricerche condotte fino a oggi. Il gran numero di applicazioni, gli elevati quantitativi utilizzati e la loro facilità di rilascio hanno reso i PBDEs inquinanti ubiquitari facendo sì che fosse, quindi, sempre più necessario uno studio mirato all'identificazione dei loro livelli di concentrazione nei differenti comparti ambientali a tutti i livelli di antropizzazione.

In letteratura sono riportati vari metodi di analisi strumentale per la determinazione di questa classe d'inquinanti come, ad esempio: GC- ECD, HRGC-MS, GC-EI-MS, GC-NCI-MS. La scelta di una specifica tecnica di analisi è strettamente legata al tipo di matrice ed ai livelli di concentrazione che si devono determinare. Ad esempio, la tecnica GC-NCI-MS è preferibile quando è necessario avere alta selettività e sensibilità nella quantificazione mentre la tecnica GC-EI-MS permette di avere maggiori informazioni strutturali a discapito di un più alto detection limit. L'elevata sensibilità della GC-NCI-MS permette di determinare con ottimi risultati PBDEs in matrici complesse come, ad esempio, i fanghi di depurazione. Il suo utilizzo, inoltre, diventa fondamentale qualora si debba rilevare la presenza di questa classe di contaminanti in campioni provenienti da aree remote dove le concentrazioni sono generalmente molto basse; questo permette infatti di esaltare al massimo il segnale ottenibile in modo da poter rivelare anche concentrazioni nell'ordine della frazione del picogrammo. Un altro fattore critico per la determinazione di questa classe di composti è legato alla scelta della colonna cromatografica; infatti, la presenza di 209 congeneri con caratteristiche molto differenti e particolari ne impone una scelta molto accurata vista la termolabilità di alcuni di essi.

Determinazione simultanea di erbicidi e contaminanti emergenti in acque superficiali, potabili e minerali mediante HPLC tandem MS

Daniela Perret, Fulvia Caretti, Alessandra Gentili

Dipartimento di Chimica, “Sapienza” Università di Roma, P.le A. Moro 5, P.O. Box 34, Posta 62, 00185 Roma.

Parole chiave: erbicidi; farmaci antinfiammatori non steroidei; LC-MS/MS

Un ampio range di sostanze chimiche, note e/o di nuova generazione, è prodotto ogni anno per gli scopi più vari e riversato nell'ambiente con conseguenze spesso non prevedibili. Ne sono un significativo esempio i *fitofarmaci* ed i *contaminanti emergenti* che, per la loro comune possibilità di raggiungere l'ambiente acquatico e le risorse idropotabili attraverso numerose vie, sono oggetto di studio continuo da parte della comunità scientifica internazionale.

Mentre i fitofarmaci costituiscono una problematica ambientale nota fin dagli anni '60, regolata da leggi e normative, i contaminanti emergenti, pur avendo origini anche più remote, erano fuori da eventuali studi di monitoraggio ambientale fino a qualche decennio fa. Ciò spiega la mancanza di normative che impongano limiti alla loro presenza nell'ambiente e che le metodologie proposte per la valutazione del rischio ambientale ad esse associato siano ancora in fase di sviluppo.

Il presente lavoro è stato rivolto alla determinazione di alcuni tra i chemicals più utilizzati nel nostro paese e rilasciati nell'ambiente a livello di tracce, con lo scopo di ottenere un quadro, seppur ristretto, della “contaminazione multi-residuale” alla quale siamo esposti. Considerato lo stato di degradazione in cui si trovano le acque superficiali italiane, nonché quelle di falda e ad uso umano in generale, lo studio ha cercato di essere più ampio possibile andando ad esaminare non solo le *acque superficiali*, ma anche quelle *potabili e minerali*, comparti particolarmente sensibili, in quanto facilmente raggiungibili dagli xenobiotici riversati nell'ambiente.

E' stata quindi sviluppata e validata una metodica analitica basata sulla cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa tandem (LC-MS-MS), per la determinazione in matrice acquosa di alcuni erbicidi (MCPA, 2,4 D, dicamba, bentazone) e di diversi farmaci ad uso umano ed animale (ibuprofene, diclofenac, nimesulide, indometacina, chetoprofene, naprossene, acido tolfenamico, acido meclofenamico, acido clofibrico, idroclorotiazide); queste sostanze, pur avendo caratteristiche chimico-fisiche diverse sono state scelte perchè particolarmente rappresentative della contaminazione antropogenica. Dopo la fase di estrazione degli analiti, su cartucce OASIS HLB, la separazione cromatografica era realizzata con colonna C18 narrow-bore (150 mm x 2.1 mm i.d.; 5µm) usando dibutilammina come agente di coppia ionica. L'identificazione e l'analisi quantitativa erano condotte rivelando gli analiti mediante sorgente electrospray in ionizzazione negativa, selezionando per ciascun analita due transizioni SRM (Selected-Reaction-Monitoring).

Il metodo sviluppato è stato poi applicato all'analisi di diversi campioni di acque superficiali, minerali e potabili; i risultati ottenuti mostrano un quadro di contaminazione abbastanza preoccupante soprattutto per lo stato di alcuni corsi d'acqua risultati positivi sia ai farmaci che agli erbicidi.

Estrazione e clean up di due ormoni vegetali

M.C. Cavallero, D. Fabbri, M. Ginepro, E. Pramauro, V. Zelano
Dipartimento di Chimica Analitica
Università degli Studi di Torino
mariachiara.cavallero@unito.it

Parole chiave: Fitormoni, erbicidi, HPLC/UV-Fluorescenza

Le scienze delle separazioni hanno costituito un valido aiuto lungo il mio percorso del Dottorato di ricerca, che si pone come obiettivo la costruzione di un modello ambientale del destino di due erbicidi in uso nella Regione Piemonte: il Propanil (3,3,4-Dicloropropionanilide) e il Linuron (3-(3,4-diclorofenil)-1-metossi-1-Methylurea). È primario lo studio dei loro possibili meccanismi di degradazione, posto che nell'ambiente i fitofarmaci possono subire una serie di processi, che includono la degradazione biologica a carico dei microrganismi del suolo e delle piante vegetali e le trasformazioni fotochimiche. Con lo scopo di simulare i suddetti processi sono stati allestiti in laboratorio dei sistemi acquatici funzionali allo studio. Le soluzioni dei due erbicidi sono state utilizzate per contaminare le matrici scelte che sono i sedimenti del fiume Po, il macrofite acquatico *Lemna Minor* e la pianta del riso. In ognuna delle quali è stata studiata la cinetica di scomparsa dalla soluzione inquinante di diserbante e il progressivo arricchimento della matrice usata per la degradazione e la caratterizzazione dei prodotti degli eventuali metaboliti secondari.

L'azione di stress biotici e abiotici sugli organismi vegetali, può indurre l'attivazione di meccanismi di difesa nelle piante che non sono target delle molecole usate per il controllo delle maleerbe, permettendo loro di resistere alle condizioni più dure. Tra questi meccanismi, l'alterazione nella produzione di composti endogeni permette loro di prevenire gli effetti negativi dell'attacco. L'effetto dello stress a cui la pianta può essere sottoposta può essere rilevato attraverso la variazione dei livelli cellulari di una classe importante di fitormoni: le gibberelline.

Le Gibberelline sono regolatori di crescita che interessano molte fasi di crescita e sviluppo della pianta dalla germinazione, all'espansione delle foglie sino alla fioritura e allo sviluppo del frutto.

Per concludere lo studio è atto a modellizzare il destino ambientale delle molecole suddette per poterne valutare la loro persistenza nell'ambiente, la loro trasformazione nei prodotti di evoluzione, spesso più tossici e nocivi di quello di partenza.

Un ulteriore aspetto dello studio riguarda la tutela della salute del consumatore perché l'indagine è volta al riconoscimento qualitativo dei fitofarmaci anche nelle parti epigee della pianta del riso.

In ultimo il lavoro si estende alla valutazione dell'eventuale sofferenza della pianta del riso che per essere preservata dalla crescita delle maleerbe viene irrigata con le soluzioni degli erbicidi con il fine di trovare, se possibile, delle concentrazioni di erbicida tali da esercitare lo stesso effetto diserbante senza sortire ripercussioni negative sulla pianta del riso.

Nello specifico i fitormoni ricercati sono le gibberelline: GA 3, GA 4 e GA 7 ed è proprio in questo frangente del lavoro che le scienze delle separazioni sono state un fondamentale aiuto in quanto dovendo provvedere ad estrarre quest'ultime dalla matrice si è potuto beneficiare della SPE, per purificare la matrice vegetale, e della cromatografia per ultimare la loro separazione.

Valutazione mediante RP-HPLC-MS delle variazioni del patrimonio fenolico delle bacche d'uva per effetto delle variazioni del microclima indotte dalla defogliazione della vite

¹Isabella Nicoletti ¹Antonella De Rossi, ²Andrea Bellincontro, ²Fabio Mencarelli, ¹Danilo Corradini

¹Istituto di Metodologie Chimiche del CNR, Area della Ricerca di Roma 1, Via Salaria Km 29,300, Montelibretti, C-P. 10, 00015 Monterotondo Stazione, Roma;

*²Dipartimento di Scienze dell'Ambiente Forestale e delle sue Risorse, Università degli Studi della Tuscia, Via S. Camillo de Lellis sns, 01100 Viterbo
E-mail: isabella.nicoletti@imc.cnr.it*

Parole chiave: RP-HPLC-MS, composti fenolici, microclima, patrimonio fenolico uva.

La valorizzazione delle produzioni viticole nazionali è un obiettivo da conseguire mediante il miglioramento della qualità globale, realizzabile anche attraverso l'individuazione di opportune modalità di gestione del rapporto vitigno-ambiente. Le proprietà salutistiche riconosciute ai composti fenolici rendono l'incremento di questi metaboliti secondari uno degli obiettivi da perseguire per il miglioramento della qualità globale, realizzabile mediante adeguate tecniche culturali. La comunicazione discute i risultati di uno studio intrapreso per valutare la variazione del patrimonio fenolico delle bacche d'uva in risposta a modificazioni dell'attività fisiologica della pianta in conseguenza di variazioni del microclima termico e luminoso, dovute a diverse esposizioni del grappolo alla radiazione solare. Le variazioni di microclima sono state realizzate mediante defogliazione della vite eseguita in successivi momenti di sviluppo delle bacche.

I dati presentati sono stati prodotti per valutare l'effetto della defogliazione eseguita allo stadio di allegagione e di maturità sull'accumulo dei composti fenolici nella bacca. Le tesi di defogliazione condotte sui vitigni Nebbiolo (*Vitis vinifera* L.) sono state poste a confronto con un controllo non defogliato.

L'identificazione e quantificazione dei composti fenolici nelle bacche d'uva è stata eseguita mediante cromatografia liquida ad elevate prestazioni a fasi inverse (RP-HPLC), con rivelatore spettrofotometrico a serie di fotodiodi e spettrometro di massa, interfacciato alla colonna cromatografica mediante una sorgente di ioni per ionizzazione chimica a pressione atmosferica (APCI). I composti fenolici sono stati estratti dalle bacche d'uva, precedentemente liofilizzate, ed analizzati mediante un metodo rapido, efficiente ed accurato che utilizza una colonna narrow bore a fasi inverse, eluita in modalità a gradiente crescente della concentrazione di acetonitrile nella fase mobile idro-organica, contenente acido formico. La rivelazione mediante APCI-MS è stata eseguita in modalità di ionizzazione negativa per acidi fenolici, flavonoli, catechine e stilbeni e in modalità positiva per gli antociani. L'identificazione dei singoli composti fenolici è stata ulteriormente confermata mediante confronto degli spettri UV-Vis degli analiti separati nei campioni in esame con quelli di composti fenolici standard. La comunicazione discute gli effetti della composizione della fase mobile sulla separazione cromatografica e la rivelazione dei composti fenolici mediante APCI-MS, oltre ad esaminare il contenuto di composti fenolici in relazione alle variazioni del microclima termico e luminoso dovute alle diverse esposizioni alla radiazione solare del grappolo.

Utilizzo di uno spettrometro di massa ad analizzatore quadrupolare di ultima generazione in combinazione con la gascromatografia bi-dimensionale “comprehensive” per l’analisi di pesticidi in acque potabili

Francesco Cacciola¹, Giorgia Purcaro², Peter Quinto Tranchida¹, Paola Dugo^{1,3}, Luigi Mondello^{1,3}

¹ Dipartimento Farmaco-chimico, Facoltà di Farmacia, Università degli Studi di Messina, viale Annunziata, 98168 Messina, Italy

² Dipartimento di Scienze degli Alimenti, University of Udine, via Sondrio 2, 33100 Udine, Italy

³ Università Campus-Biomedico, Via Alvaro del Portillo, 21, 00128 Roma, Italy

E-mail: fcacciola@pharma.unime.it

Parole chiave: pesticidi; acque potabili; gascromatografia multidimensionale; spettrometria di massa

Le prestazioni di uno spettrometro di massa ad analizzatore quadrupolare (qMS) a rapida scansione (20,000 amu/sec sono state valutate attraverso l’analisi gas cromatografica bi-dimensionale nella modalità “comprehensive” (GC×GC) di pesticidi in acque potabili. L’estrazione degli analiti è stata effettuata mediante microestrazione in fase solida (SPME). Lo spettrometro di massa ad analizzatore quadrupolare è stato utilizzato con un intervallo di massa da 50 a 440 m/z con una frequenza di acquisizione di 33 Hz, sufficiente a fornire una quantificazione corretta. Le prestazioni della massa quadrupolare sono state valutate considerando: I) numero di punti per picco; II) qualità degli spettri di massa; III) grado di “peak skewing”; IV) ripetibilità dei tempi di ritenzione.

Per la quantificazione dei pesticidi, sono state costruite delle curve di calibrazione su otto livelli di concentrazione, fino a 1000 µg/L. La metodica SPME-GC×GC-qMS impiegata è stata validata calcolando i limiti di rivelazione e quantificazione, l’accuratezza, la ripetibilità “intra-day” delle aree e la ripetibilità “intra-day” dei tempi di ritenzione. Una serie di campioni di acqua potabile sono state analizzate fornendo risultati negativi.

Analisi di diesel mediante un approccio “off-line” LC-GC×GC in combinazione con uno spettrometro di massa ad analizzatore quadrupolare a rapida scansione

Mariosimone Zoccali¹, Danilo Sciarrone¹, Peter Quinto Tranchida¹, Luigi Mondello^{1,2}

¹ *Dipartimento Farmaco-chimico, Facoltà di Farmacia, Università degli Studi di Messina, viale Annunziata, 98168 Messina, Italy*

² *Università Campus-Biomedico, Via Alvaro del Portillo, 21, 00128 Roma, Italy*

E-mail: mzoccali@unime.it

Parole chiave: diesel; gascromatografia multidimensionale; spettrometria di massa.

Il presente lavoro è focalizzato sull'accoppiamento “off-line” di un sistema HPLC in fase normale, con uno strumento GC multidimensionale “comprehensive” (GC×GC), a sua volta combinato con uno spettrometro di massa ad analizzatore quadrupolare (qMS) a rapida scansione. Inizialmente, un campione di diesel, è stato analizzato con un sistema LC-GC multidimensionale “comprehensive” (LC×GC) completamente automatizzato, per definire le finestre di eluizione di quattro frazioni, idrocarburi saturi, aromatici mono-ciclici, aromatici di-ciclici e tri- + tetra-ciclici; successivamente, ogni frazione, raccolta sfruttando il sistema HPLC, è stata sottoposta ad un'analisi “large-volume” GC×GC usando una combinazione di colonne apolare-polare. Le condizioni sperimentali GC×GC sono state ottimizzate in base alla composizione chimica di ogni singola frazione.

I principali benefici di quello che può essere definito come un sistema “off-line” LC-GC×GC-qMS sono: a) l'elevata selettività della prima dimensione LC; b) l'iniezione di grandi quantitativi di campione nel sistema GC×GC, che permette la rilevazione e la quantificazione di una serie di costituenti presenti in piccole quantità; c) la possibilità di ottimizzare le condizioni sperimentali GC×GC per ogni frazione; d) la quarta dimensione analitica.

Metodo strumentale per l'analisi e la deconvoluzione on-line di picchi cromatografici multicomponente in condizioni di overloading

Valentina Costa, Luisa Pasti, Nicola Marchetti, Francesco Dondi, Alberto Cavazzini
Università Di Ferrara, Dipartimento di Chimica, Via L. Borsari 46, 44121, Ferrara
E-mail: valentina.costa@unife.it

Parole chiave: cromatografia preparativa in gradiente multicomponente, profili cromatografici sovrapposti, deconvoluzione automatica dei picchi

Un sistema cromatografico bidimensionale, non ortogonale, è stato sviluppato per l'analisi on-line e la deconvoluzione di bande cromatografiche multicomponente in condizioni di overloading. Il set-up strumentale prevede l'uso di due pompe binarie, due colonne cromatografiche impaccate con fasi stazionarie simili, interfacciate tramite una valvola a due posizioni per il campionamento on-line, e un detector UV-Vis. Nella prima dimensione i componenti sono iniettati nel sistema in condizioni di overloading; ciò che viene eluito da questa prima colonna viene regolarmente campionato e iniettato nella seconda colonna in condizioni analitiche tramite la valvola multivie.

Questo approccio è stato validato sia in condizioni di eluizione isocratica, sia in gradiente. Esso rende agevolmente possibile, tramite una fase di calibrazione, la conversione on-line dell'intensità dei picchi in overloading da unità di assorbanza ad unità di concentrazione e la loro deconvoluzione nei singoli componenti [1, 2].

L'approccio proposto consente di analizzare in maniera automatica e veloce, sistemi multicomponente in condizioni nonlineari, laddove non sia possibile applicare comuni metodi per il modeling di separazioni cromatografiche (come ad esempio il metodo inverso). L'ottimizzazione di importanti parametri strumentali, come il tempo di campionamento tra la prima e la seconda dimensione in funzione della ritenzione nella seconda dimensione, consente una ricostruzione efficace dei profili di concentrazione dei singoli componenti.

Bibliografia

- [1] A. Cavazzini, V. Costa, G. Nadalini, and F. Dondi. Instrumental method for automated on-line fraction analysis and peak deconvolution in multicomponentoverloaded high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1137 (2006) 36–41.
- [2] V. Costa, L. Pasti, N. Marchetti, F. Dondi, A. Cavazzini. Automated instrumental method for on-line fraction analysis and peak deconvolution in gradient multicomponent overloaded high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 4919–4924.

Indice Autori

A

Abballe F.	5
Abollino O.	16
Adamiano A.	9
Astolfi M.L.	7
Avetta P.	3

B

Becagli S.	20
Bellincontro A.	24
Benzi M.	4
Bianco Prevot A.	3
Bolzacchini E.	6
Bracchitta G.	1
Bruzzoniti M.C.	14, 15, 17

C

Cacciola F.	25
Caldarola D.	14, 15
Calza P.	2
Canepari S.	7
Caretti F.	22
Catalfo A.	1
Cavallero M.C.	23
Cavazzini A.	27
Ceccarini C.	17
Cedrino A.	13
Chiantore O.	10, 11
Cincinelli A.	21
Corradini D.	24
Corsolini S.	8
Costa V.	27
Cristofori M.C.	5
Cuda G.	18

D

De Carlo R.M	14, 17
de Guidi G.	1
De Rossi A.	24
Del Bubba M.	21
Dondi F.	27
Dugo P.	25

E

Estellano V.H.	8
----------------	---

F

Fabbri Daniele	9
Fabbri Debora	3, 23
Ferrero L.	6
Fiore S.	13
Fiorilli S.	15
Focardi S.	8, 19
Frosini D.	20
Fumagalli R.	18

G

Ganzerla R.	12
Gentili A.	22
Ghedini C.	20
Giacomino A.	16
Giannoni M.	21
Gianotti V.	4
Ginepro M.	23
Giovenzana S.	18
Girola A.	18
Giuriati C.	5
Guerranti C.	19

L

Librando V.	1
Lotta M.D.	18

M

Maina R.	17
Malandrino M.	16
Manganelli D.	20
Marchetti N.	27
Marcomini A.	12
Marconi E.	7
Marconi M.	20
Marras S.	12
Martellini T.	21
Medana C.	2
Mencarelli F.	24
Minero C.	2
Minniti Z.	1
Mondello L.	25, 26
Montoneri E.	3

N

Nicoletti I.	24
--------------	----

O

Onida B. 14, 15

P

Pasti L. 27

Perra G. 19

Perret D. 22

Perrini G. 1

Perrino C. 7

Perrone M.G. 6

Piccirillo A. 11

Pieri F. 21

Pojana G. 12

Pozo K. 8, 19

Pramauro E. 3, 23

Purcaro G. 25

R

Raso E. 2

Riedo C. 10

Robotti E. 4

Rotasperti A. 18

Rugi F. 20

S

Sangiorgi G. 6

Sarzanini C. 14,15, 17

Scalarone D. 10, 11

Sciarrone 26

Sebastiani E. 12

Severi M. 20

T

Tranchida P.Q. 25, 26

Traversi R. 20

Tumiatti V. 17

U

Udisti R. 20

V

Volante M. 18

Z

Zanetti M. 13

Zelano I. 16

Zelano V. 23

Zoccali M. 26