

Luca Amendola, Claudia Cafaro,  
Susanna Insogna, Lelio Zoccolillo  
Dipartimento di Chimica  
Università di Roma "La Sapienza"  
lelio.zoccolillo@uniroma1.it

## ALOGENATI NELLE ACQUE DA BERE

**Viene fatta una valutazione critica della metodologia LLE-GC-ECD prevista dalla normativa vigente per l'analisi degli idrocarburi clorurati volatili e dei trialometani nelle acque da bere.**

La LLE-GC-ECD risulta per alcune sostanze, quali cloroformio e metilcloroformio, poco accurata.

Come tecnica alternativa viene proposta una versione dedicata della tecnica combinata Purge and Trap-GC-MS in modalità SIM che risulta accurata per tutte le sostanze di interesse e di maggiore selettività rispetto alla LLE-GC-ECD.

Idrocarburi alogenati volatili sono riscontrabili in tutte le acque, ivi comprese quelle da bere sia minerali sia di rete. Questa evidenza negli ultimi anni, insieme agli altri problemi di qualità che oggi hanno le acque, ha portato a livello nazionale ed europeo ad aggiornamenti della normativa riguardanti appunto la qualità delle acque.

Il 25 dicembre del 2003 è entrata in vigore l'ultima normativa (D. Lgs. n. 31 del 2001) che recepisce le direttive europee sui limiti accettabili per i vari contaminanti presenti nelle acque destinate al consumo umano. Questa legge, per la prima volta, per quanto riguarda i limiti ammessi relativamente agli idrocarburi alogenati volatili nelle acque di rete, fa una distinzione tra trialometani e idrocarburi clorurati volatili (più rappresentativi di questi ultimi il tricloroetilene e il tetracloroetilene). La normativa riguardante le acque minerali (decreto del 31/05/01), in relazione agli idrocarburi clorurati volatili, parla di assenza al limite di rivelabilità del metodo. Nelle due leggi, come si può vedere nella Tabella 1, ci sono delle discordanze: per le acque di rete i valori limite sembrano tolleranti, per le acque minerali invece il limite appare restrittivo.

Gli idrocarburi alogenati volatili, quali contaminanti delle acque, includono sostanzialmente due sottogruppi di composti di differente origine: gli idrocarburi clorurati volatili (VCHC) e i trialometani (THM). I VCHC, quali metilcloroformio ( $C_2H_3Cl_3$ ), tetraclorome-

tano ( $CCl_4$ ), tricloroetilene ( $C_2HCl_3$ ), tetracloroetilene ( $C_2Cl_4$ ), essendo impiegati in numerosi processi industriali, principalmente come solventi e sgrassanti, si ritrovano ormai in tutti i domini ambientali. I THM (sostanze di formula generale  $CHX_3$  con X che indica cloro, bromo o entrambi gli elementi) sono derivati alogenati del metano; essi si formano a seguito dei trattamenti di disinfezione delle acque di rete con il cloro, necessari per tenere sotto controllo il contenuto batterico di un'acqua.

**Tabella 1 - Limiti di concentrazione per gli idrocarburi alogenati volatili nelle acque da bere previsti dalle normative vigenti**

ACQUE MINERALI		
Decreto 31 maggio 2001 <i>(modif. del Decreto n. 542, 12 novembre 1992)</i>	Composti organoalogenati	Assenti al limite di rivelabilità
ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO (ACQUE DI RETE)		
D. Lgs. n. 31, 2 febbraio 2001	Tricloroetilene + Tetracloroetilene	10 µg/L
	Trialometani totali	30 µg/L

**Tabella 2 - Tipici valori di concentrazione di VCHC (ng/L; RSD% ≤ 10%) in campioni di acqua di differente origine**

Matrice acquosa	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
Acqua di mare Antartide	1,5	37	4,1
Neve zona interna Antartide	1,2	3,2	4,8
Acqua di mare Italia	3,5	1,2	1,9
Acqua di rete Italia	4,6	104	42
Acqua minerale Italia	6,8	67	18

### Aspetti ambientali

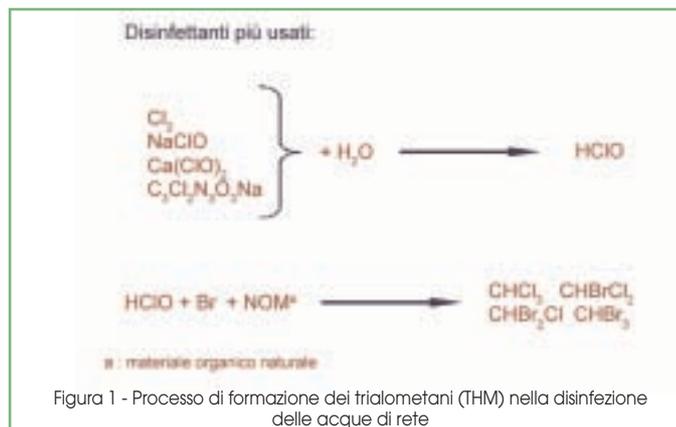
I VCHC sono massicciamente impiegati nell'industria tanto che negli ultimi 30-40 anni le emissioni nell'atmosfera sono state di circa 100.000 tonnellate annue per CCl<sub>4</sub>, 200.000 tonnellate annue per C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> e 300.000 tonnellate annue per C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (1, 2). Data l'entità delle emissioni ed in considerazione della loro vita media nell'atmosfera moderatamente lunga, i VCHC hanno la possibilità di diffondersi a livello globale arrivando fino a zone remote del pianeta come il continente antartico.

Dall'atmosfera, per fall-out, i VCHC finiscono nell'intero ambiente acquatico dove, come si può vedere dalla Tabella 2, la concentrazione varia da unità o decine di ppt in matrici acquose di zone remote fino a centinaia di ppt nelle matrici acquose delle zone temperate ad elevata industrializzazione. Concentrazioni più alte, in alcuni casi rilevate anche in acque minerali italiane, derivano da inquinamento puntiforme della falda acquifera. I VCHC in quanto ubiquitari, sono spia di contaminazione globale dell'ambiente, indicatori di global change e specie potenzialmente ecotossiche per le zone incontaminate del pianeta.

La presenza dei THM soltanto nelle acque di rete indica che essi provengono essenzialmente se non esclusivamente dai processi di disinfezione (vedi Figura 1). Pertanto, la pratica di clorazione, per quanto ampiamente usata nei sistemi di depurazione, non sembra aver dato luogo, al momento, ad una contaminazione diffusa nell'ambiente acquatico.

### Aspetti sanitari

Sia i VCHC che i THM sono pericolosi per la salute, alcuni di essi infatti sono stati classificati come sospetti cancerogeni per l'uomo. Come mostrato nella Tabella 3 tutte le istituzioni, sia nazionali sia internazionali, preposte a definire la cancerogenicità degli xenobiotici, riportano una classificazione per queste sostanze. Anche se ci sono differenze nelle definizioni con cui ogni istitu-

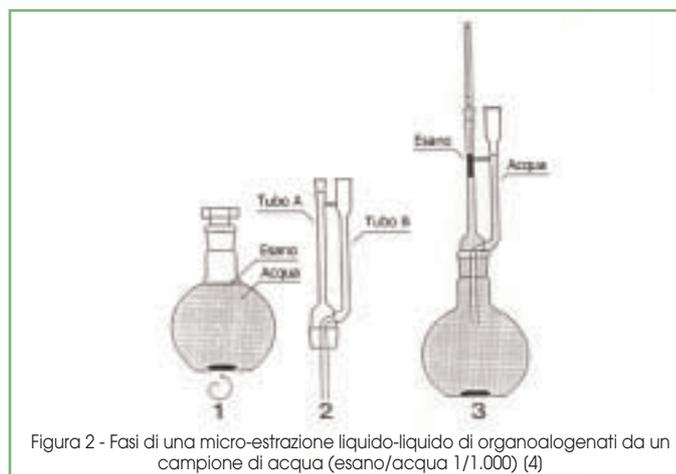


zione distingue le varie classi, si ritrova una omogeneità di fondo nel considerare alcuni VCHC e THM possibili cancerogeni per l'uomo. Da prove effettuate in laboratorio è emerso come questi composti siano epatotossici e provochino danni alla funzionalità del sistema nervoso centrale e dei reni.

### Aspetti analitici

I VCHC e i THM vengono analizzati nelle acque con tecniche previste dalla legislazione vigente (3). La tecnica più utilizzata prevede l'estrazione liquido-liquido dell'acqua con un solvente organico (esano o pentano) e la successiva analisi dell'estratto mediante gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni (LLE-GC-ECD). Questa tecnica è semplice e poco costosa e richiede una strumentazione generalmente disponibile nella maggior parte dei laboratori. Inoltre l'ECD risulta essere il rivelatore più adatto, essendo altamente sensibile per le sostanze alogenate.

Gli autori negli ultimi anni hanno messo a punto un metodo, sempre basato sulla LLE-GC-ECD, in cui si effettua un'estrazio-



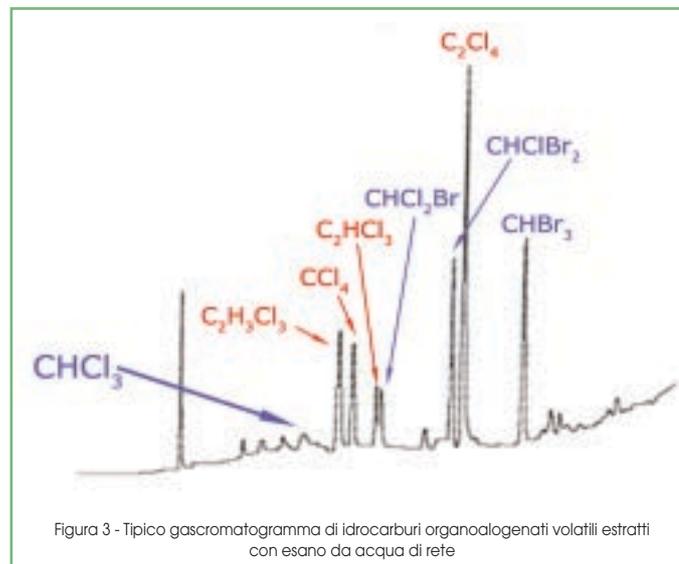
**Tabella 3 - Classificazione di cancerogenesi per VCHC e THM**

SOSTANZA	Iarc (International Agency for Research on Cancer)	Cee (Comunità Economica Europea)	CCTN (Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale)	Epa (Environmental Protection Agency)
CHBrCl <sub>2</sub>	-	-	-	B2
CHBr <sub>2</sub> Cl	-	-	-	C
CHBr <sub>3</sub>	-	-	-	B2
CHCl <sub>3</sub>	2B	3	2	B2
CCl <sub>4</sub>	2B	3	2	B2
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	3	3	2	B2
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	2B	3	3	B2
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	3	-	4	D

**IARC:** 2B = sospetti cancerogeni per l'uomo  
3 = non classificati come cancerogeni per l'uomo  
**CEE:** 3 = sospetti cancerogeni per l'uomo  
**CCTN:** 2 = probabili cancerogeni per l'uomo  
3 = possibili cancerogeni per l'uomo  
4 = non valutabili per cancerogenicità  
**EPA:** B2 = probabili cancerogeni per l'uomo  
C = sospetti cancerogeni per l'uomo  
D = non classificati come cancerogeni per l'uomo

- sostanza non classificata

ne con esano in rapporto 1/1.000 rispetto alla matrice acquosa, che permette di abbassare i LOQ per i VCHC a 0,5 ng/L e per i THM a 1 ng/L. La Figura 2 mostra la strumentazione utilizzata per l'estrazione, finalizzata a concentrare le sostanze organoalogenate nel solvente organico e ad ottenere un campione adatto alla successiva analisi mediante



GC-ECD (4). Purtroppo l'uso di un solvente organico, richiesto dalla tecnica LLE-GC-ECD, dal punto di vista quali-quantitativo, porta a qualche inconveniente. Se come fase estraente si usa esano, avendo esso un punto di ebollizione simile a quello del cloroformio e del metilcloroformio, provoca una diminuzione del tempo di ritenzione e un allargamento dei picchi dei due composti che inficia l'analisi quali-quantitativa. In Figura 3 è mostrato il cromatogramma dell'estratto esanico di un'acqua di rete. Si può notare come il picco relativo al cloroformio si riduca ad una piccola gobba. Le bande cromatografiche del cloroformio e del metilcloroformio, viaggiando nella colonna insieme alla banda molto più grande del solvente (esano), subiscono un aumento sia del coefficiente di ripartizione che della diffusione longitudinale. I due effetti si traducono il primo in una diminuzione del tempo di ritenzione che rende dubbia la identificazione dei picchi e il secondo in un allargamento delle bande con forte diminuzione della sensibilità in particolare per il cloroformio, per il quale l'ECD ha già una risposta molto ridotta.

Se invece come fase estraente si usa il pentano, si eliminano i problemi di interferenza dell'esano prima visti, in quanto il

## Halogenated Hydrocarbons in Drinking Waters

Here it is reported a critical evaluation of LLE-GC-ECD methodology that is provided by laws in force, for the analysis of volatile chlorinated hydrocarbons and trihalomethanes in drinking waters. LLE-GC-ECD is not very accurate for some substances like chloroform and methylchloroform. Purge and Trap-GC-MS in SIM mode, an improved combined technique, is suggested as alternative method, it is accurate and more selective than LLE-GC-ECD for all examined compounds.

ABSTRACT

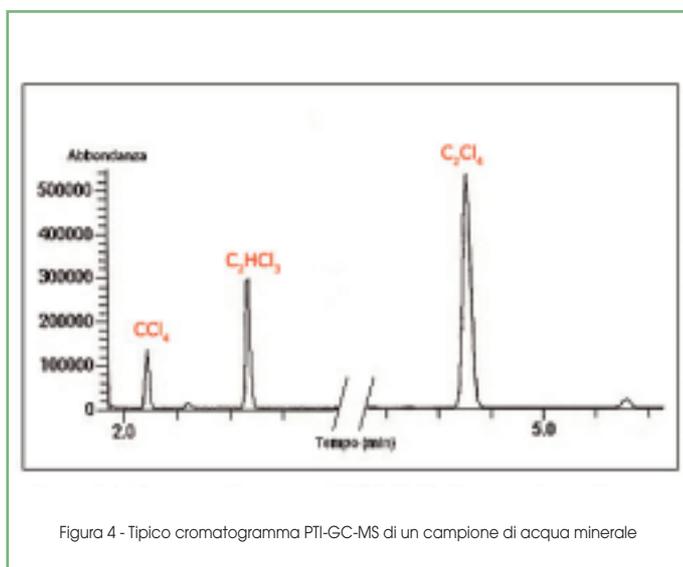


Figura 4 - Tipico cromatogramma PTI-GC-MS di un campione di acqua minerale

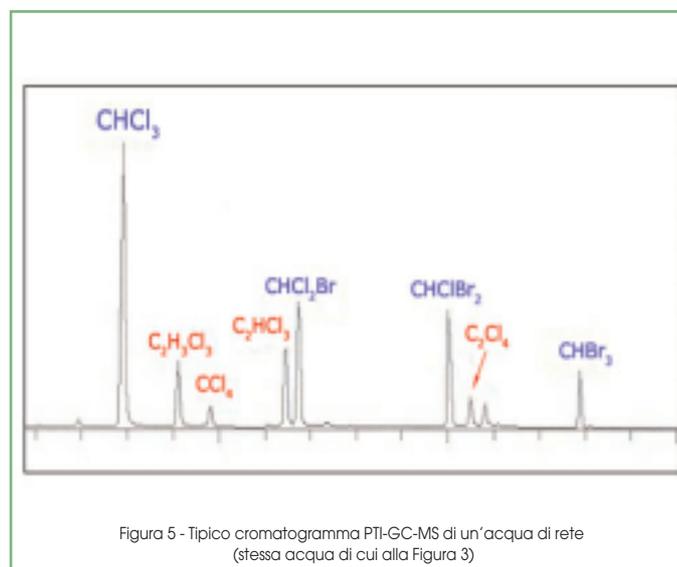


Figura 5 - Tipico cromatogramma PTI-GC-MS di un'acqua di rete (stessa acqua di cui alla Figura 3)

pentano, avendo un punto di ebollizione di 35 °C, ha un tempo di ritenzione molto inferiore rispetto a quelli dei composti di interesse. L'uso del pentano però, proprio per la sua alta volatilità, provoca una concentrazione degli analiti con sovrastima dei composti più altobollenti.

Per tutto quanto sopra esposto in questo lavoro viene proposto come metodo alternativo una versione dedicata della tecnica combinata "Purge and Trap-gascromatografo-spettrometro di massa" (PTI-GC-MS). Operando con questo sistema in modalità SIM (selected ion monitoring) si ottengono, rispetto alla tecnica LLE-GC-ECD, i seguenti vantaggi: 1) eliminazione dell'impiego del solvente e dei problemi ad esso correlati; 2) alta selettività e sensibilità paragonabile alla tecnica LLE-GC-ECD; 3) drastica riduzione del volume di campione.

Il campione di acqua (10 mL) è iniettato direttamente nel vessel del PTI dopo che l'intera linea analitica è risultata esente dai composti di interesse. Un flusso di gas inerte (elio a titolo 99,9995%), ulteriormente purificato in serie con un "Mass Spectrometer Gas Purifier" e una trappola per idrocarburi a base di setacci molecolari, gorgoglia per 10 minuti nel campione estraendo tra l'altro i composti organoalogenati (fase di Purge). Le sostanze sono trasportate in una trappola fredda dove subiscono una crioconcentrazione (fase di Trap). Terminata questa fase, con un repentino innalzamento della temperatura della trappola il tutto viene trasportato all'ingresso della colonna separativa per la successiva analisi GC-MS. La PTI-GC-MS quale tecnica combinata conferisce pressoché certezza nella identificazione delle sostanze.

In Figura 4 e in Figura 5 viene mostrato rispettivamente un tipico cromatogramma PTI-GC-MS di un campione di acqua minerale in cui sono presenti solo VCHC e un tipico cromatogramma PTI-GC-MS di un'acqua di rete in cui sono presenti VCHC e THM.

## Conclusioni

I VCHC sono contaminanti ubiquitari dato che si ritrovano in aria e acqua anche nelle zone remote della terra. Per i THM non si può parlare di contaminazione diffusa in quanto sono presenti solo nelle acque di rete; essi infatti non si riscontrano quasi mai nelle acque minerali e nelle altre acque superficiali e di falda. Il controllo di VCHC e THM nelle acque, oltre che per la loro ecotossicità, è importante in relazione alle proprietà cancerogene di alcuni di essi. In quest'ottica diventa importante avere a disposizione per gli idrocarburi alogenati un metodo di analisi accurato sensibile e selettivo; il metodo Purge and Trap-GC-MS possiede tutti questi requisiti.

## Bibliografia

- (1) Pitts&Pitts, Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques, Wiley, 1986.
- (2) A. McCulloch, *Atm. Env.*, 1996, **30**, 601.
- (3) Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association.
- (4) L. Zoccolillo, L. Amendola, G.A. Tarallo *Intern. J. Of Environ. Anal. Chem.*, 1996, **63**, 91.