



# Nuovi sistemi di campionamento: campionatori passivi

**Paolo Massanisso**  
ENEA-UTPRA/GEOC

**Workshop progetto "CARISMA"**

**ENEA Sede – Roma**

**13 Dicembre 2012**

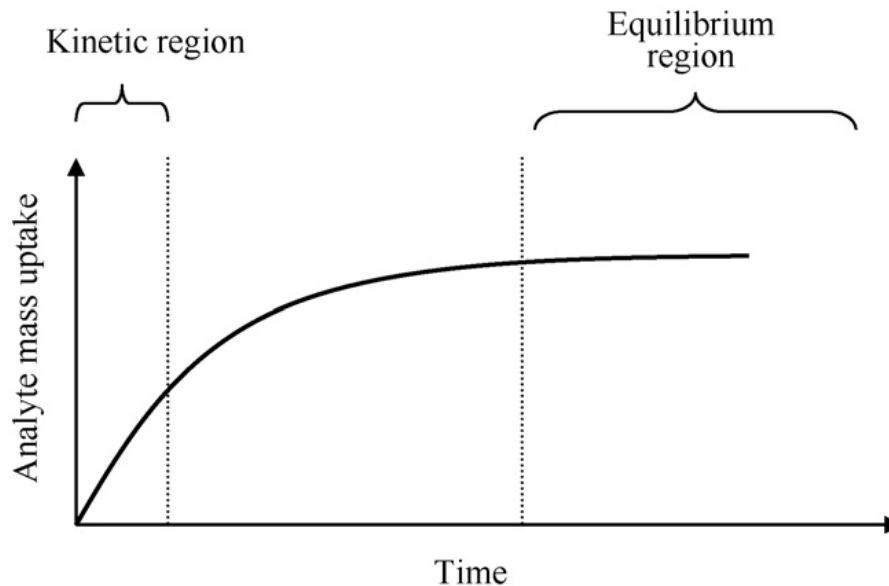


## Necessità di valutare la contaminazione in acqua

- **Approccio classico: campionamento discreto a tempi prefissati (spot sampling)**
- **Contaminanti in traccia**
  - ❑ **necessità del trattamento di grandi volumi d'acqua**
- **Difficile da stabilire valore episodico di picco dei contaminanti**
  - ❑ **umentare la frequenza del campionamento – amplificazione dei costi di campionamento ed analisi**

- **Organismi Marini Filtratori (vongole, mitili.....)**
- **L'organismo concentra alcune sostanze nei propri tessuti in maniera proporzionale al livello presente nel mezzo acquoso**
  - ❑ *sistema che da informazioni sul valore del contaminante all'equilibrio*
- **Sistema biologico: problemi di variabilità nel metabolismo, condizioni di stress...**
  - ❑ **Possibili problemi analitici nella fase di estrazione**

- Il Campionamento passivo si basa sul libero flusso di molecole del contaminante dalla fase acquosa alla fase fissa del campionatore per effetto di una differenza di potenziale chimico
- L'as(ad)sorbimento di sostanze chimiche nei campionatori passivi è inizialmente lineare nel tempo, poi curvilineo ed infine tende all'equilibrio



# Campionamento passivo

Il trasferimento del contaminante tra la fase acquosa e il campionatore passivo è descritto da una equazione cinetica del primo ordine:

$$C_S(t) = C_W \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

$C_S(t)$ : C analita nel CP al tempo t

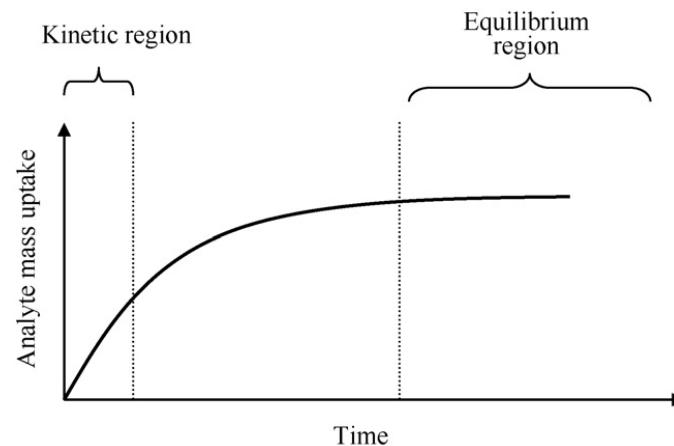
$C_W$ : C analita in acqua

$K_1$ : costante di accumulo nel CP

$K_2$ : costante di rilascio dal CP

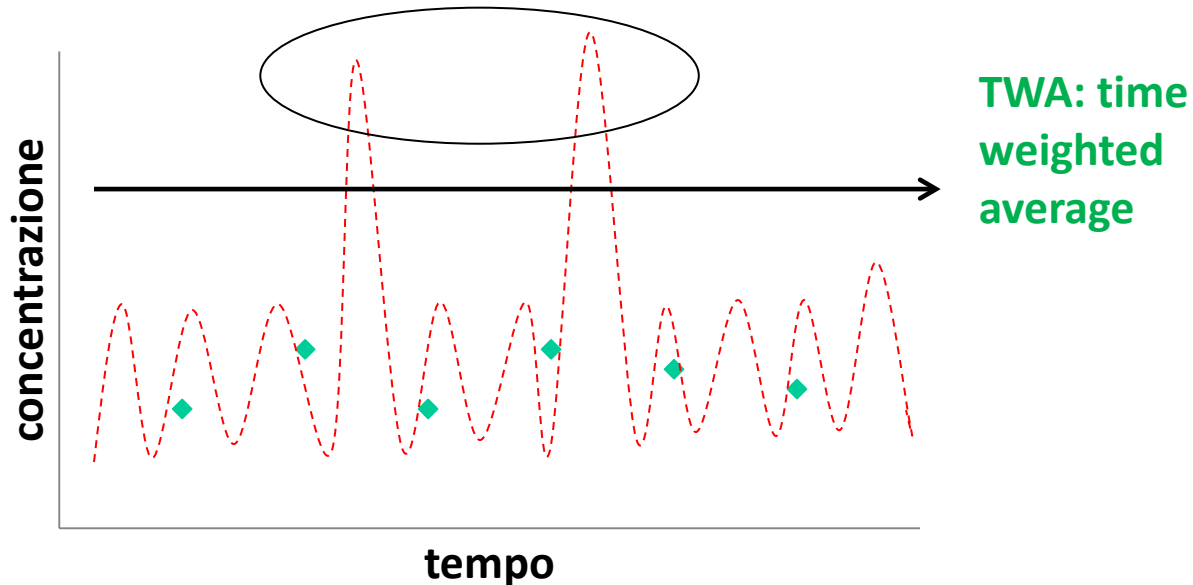
Le due zone principali sono descritte da due diverse approssimazioni dell'equazione:

$$C_S(t) = C_W k_1 t$$



$$C_S = C_W \frac{k_1}{k_2} = C_W K$$

## Campionatore integrale: tempi di esposizione 3-4 settimane



- Grandi volumi d'acqua trattati-possibilità di rilevazione di ultratracce
- Non prevedono parti meccaniche
- Non necessitano di manutenzione
- Non necessitano di energia
- Possono essere situati, dopo opportuno fissaggio, in qualsiasi ambiente acquatico.

## Calcolo di TWA

$$C_s(t) = C_w k_1 t \longrightarrow C_w = C_s * Mads / R_s * t$$

$C_w$  = concentrazione dell'analita nell'acqua (TWA, ng/L)

$C_s$  = concentrazione analita nella fase attiva del CP (ng/g)

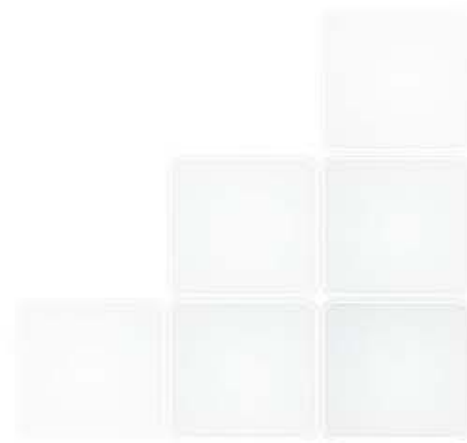
$Mads$  = massa della fase attiva nel CP (g)

$R_s$  = sampling rate dell'analita (L/giorno)

$t$  = tempo di esposizione (giorni)

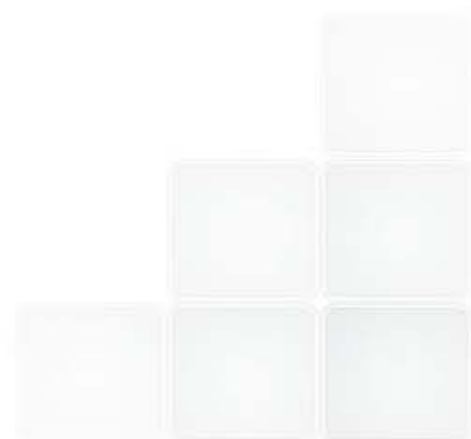
**Calibrazione del campionatore = calcolo di  $R_s$**

- Dalla letteratura sono noti i valori di  $R_s$  calcolati in laboratorio per i più diffusi contaminanti (IPA o PCB) in condizioni diverse, come temperatura, tempi di esposizione, turbolenza, salinità
- Il calcolo di  $R_s$  in ambiente reale è arduo per la difficoltà nel controllare parametri come biofouling, turbolenza e temperatura





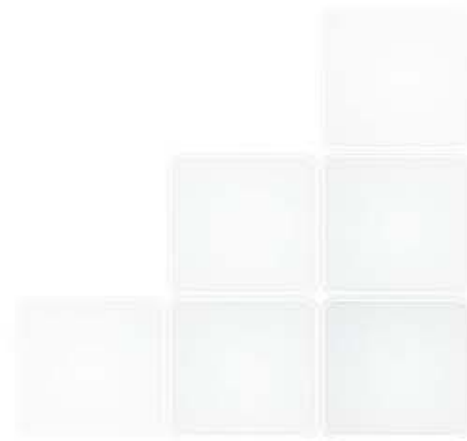
# Campionamento passivo



L'assorbimento e il rilascio di contaminanti organici sono governati dagli stessi processi molecolari: qualsiasi cambiamento nella velocità di assorbimento di contaminanti si traduce in una variazione del tasso di rilascio



Quantità note di composti di riferimento (PCR, generalmente campioni marcati) sono aggiunte ai campionatori come strumento di controllo di qualità per il campionamento



## Due classi principali di campionatori passivi integrali:

*differenziati in base all'affinità della fase fissa con gli analiti di interesse presenti nel mezzo acquoso*

### Campionatori di composti lipofilici :

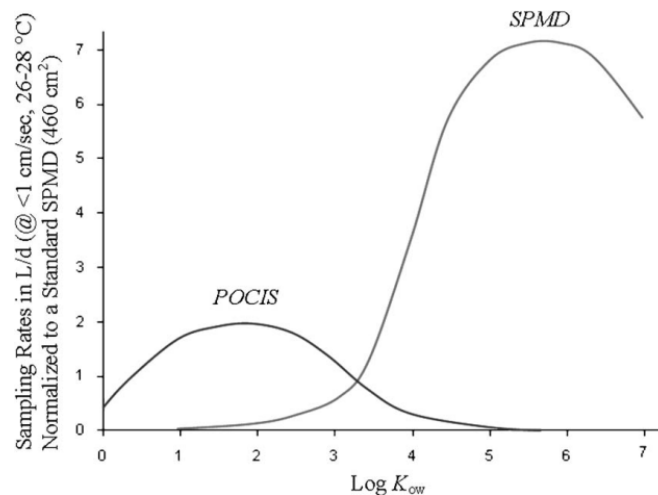
SPMD (Semi-permeable membrane devices)

-Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua  $\log K_{ow} > 3.0$

### Campionatori di composti idrofilici:

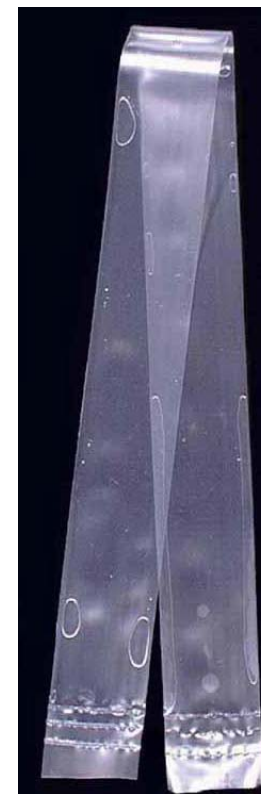
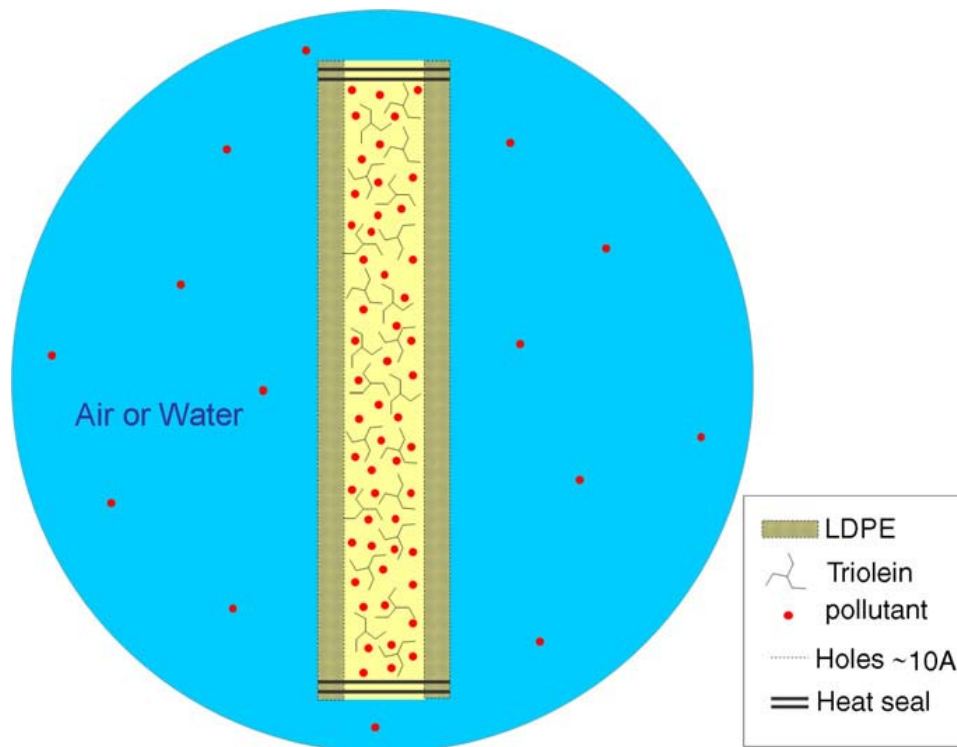
POCIS (Polar organic chemical integrative sampler)

- Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua  $\log K_{ow} < 3.0$



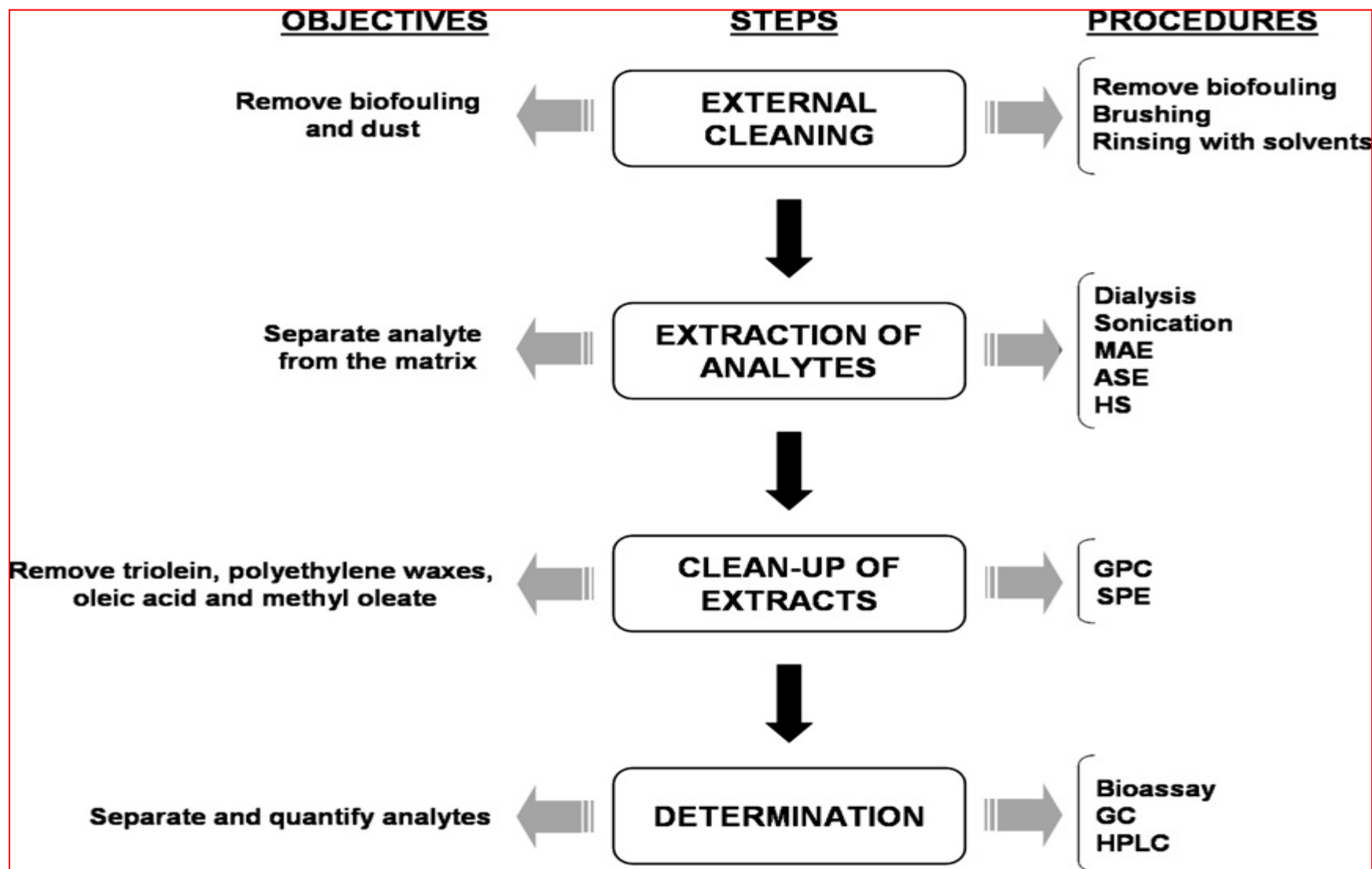
# Campionamento passivo SPMD

SPMD: striscia (tubo) di polietilene a bassa densità (LDPE) riempito con un lipide ad alto peso molecolare, comunemente trioleina (purezza > 95%). Utilizzo di altre fasi assorbenti: isoottano, DMSO per facilitare fase di purificazione



**Solo i contaminanti presenti nel disciolto e non ionizzati diffondono attraverso la membrana LDPE e possono essere separati dal campionatore**

# Campionamento passivo SPMD



# Campionamento passivo SPMD

## SPMD

Acronym	Name	Examples of Possible Source
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Combustion by-product
OC	OrganoChlorides	Pesticide
PCB	Polychlorinated Biphenyls	Industrial and electrical
	Pyrethroids	Insecticide
	Dioxins	Combustion, industrial
	Furans	Industrial by-product
	Nonyl Phenols	Industrial
	Alkylated Selenide	Fossil fuels
	Oil C <sub>8</sub> - C <sub>36</sub>	Industrial
TBT	Organotins	Antifoulants, wood preservatives, disinfectants

# Campionamento passivo POCIS

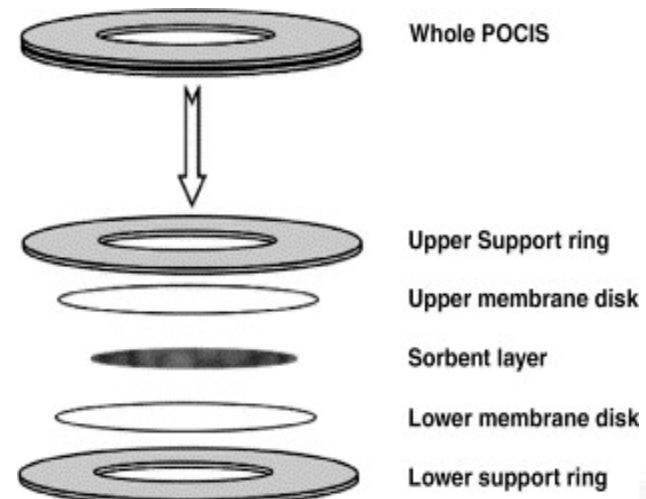
**Membrana: Polieteresolfone (PES)**

**Fase adsorbente solida di due tipi:**

– **Isolute ENV / Ambersorb 1500 / SX-3Biobeads (Generica)**

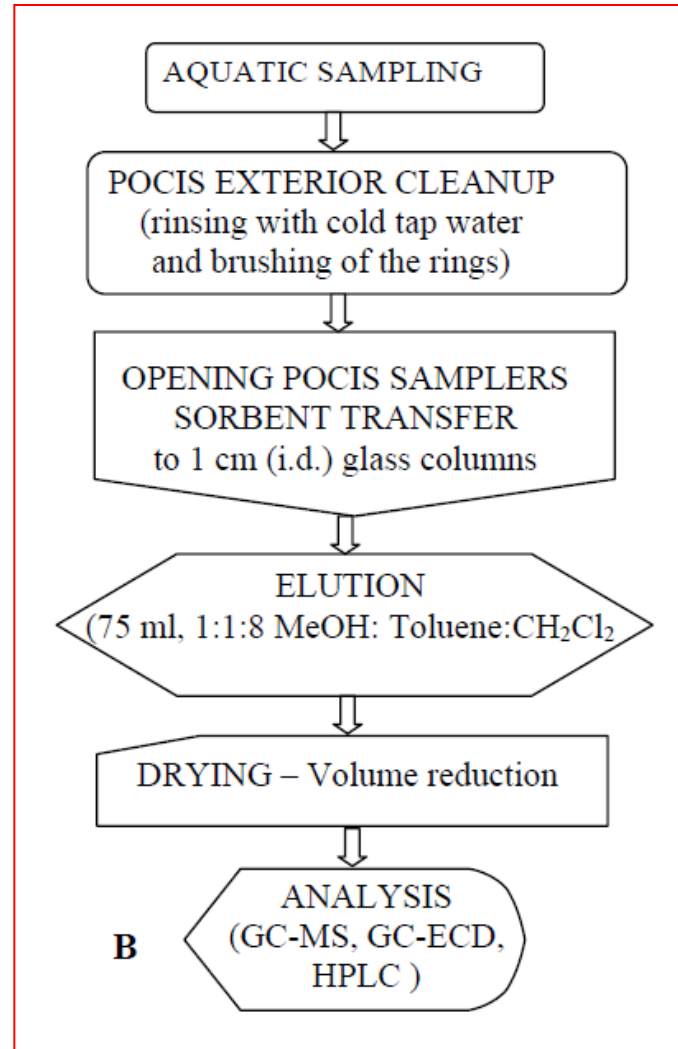
*hydroxylated polystyrene divinylbenzeneco-polymer/ carbonaceous resin/ porous crosslinked polystyrene polymers*

– **Oasis HLB Poly(divinylbenzene)-co-N-vinylpyrrolidone (Farmaci)**



**Solo i contaminanti presenti nel disciolto e non ionizzati diffondono attraverso la membrana PES e possono essere separati dal campionatore**

# Campionamento passivo POCIS





## POCIS

<b>Classes of compounds</b>	<b>Examples</b>
Pharmaceuticals	Acetaminophen, Azithromycin, Carbamazepine, Propranolol, Sulfa drugs (antibiotics), Tetracycline antibiotics
Illicit drugs	Methamphetamine, MDMA
Natural and synthetic hormones	17 $\beta$ - Estradiol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Estrone, Estriol
Triazine herbicides	Atrazine, Cyanazine, Hydroxiztrazine, Terbutylazine
Polar pesticides	Alachlor, Chlorpyrifos, Diazinon, Dichlorvos, Diuron, Isoproturon, Metolachlor
Household and industrial products and degradation products	Alkyl phenols (nonylphenols), Benzophenone, Caffeine, DEET, Indole, Triclosan

# Campionatori passivi

Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (**log K<sub>ow</sub>**):

**TBT 3.7**

**DBT 1.8**

**MBT 0.8**

**Diuron**

**2.5**

**Irgarol**

**4.1**

**Diclofluanid**

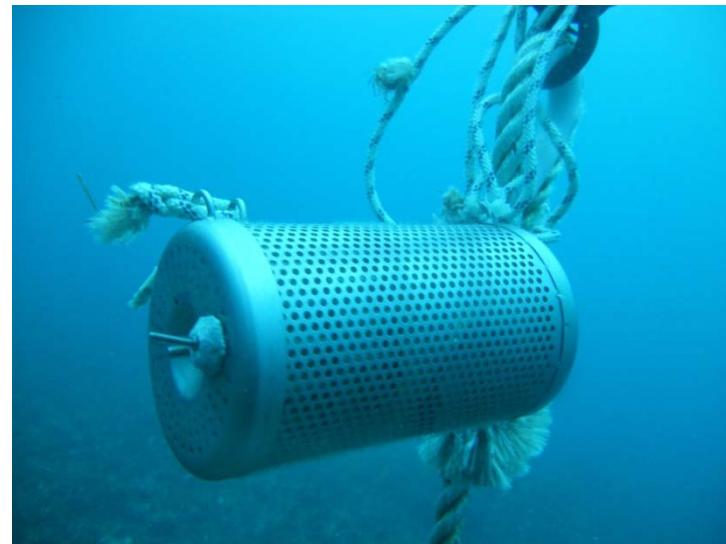
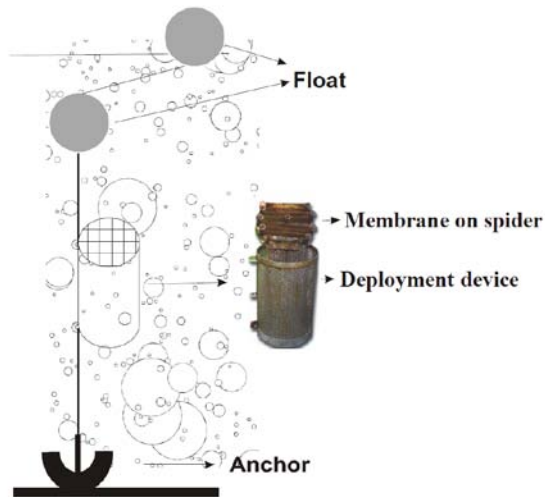
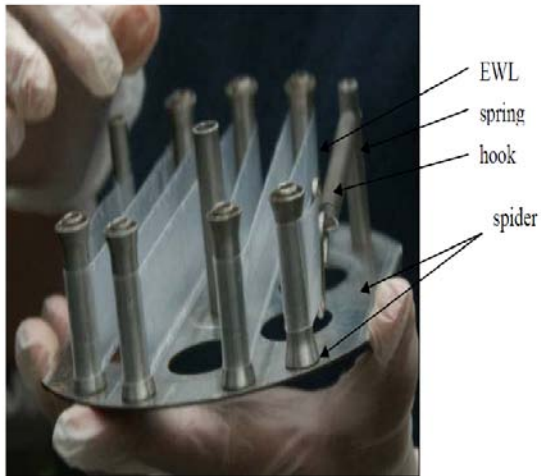
**3.7**

**Clorotalonil**

**2.6 – 4.4**

Utilizzo di sistemi accoppiati SPMD-POCIS per un migliore descrizione dell'ambiente studiato

# Campionamento passivo



- **Identificazione di inquinanti emergenti a livello di ultratracce**  
( $<1\text{ng/L}$ )
- **Valutazione della biodisponibilità** (disciolto)
- **Valutazione del bioaccumulo** (sistemi biomimetici)
- **Valutazione della media ponderata nel tempo (TWA) anche su lunghi periodi** (risponde alle esigenze delle più recenti normative, SQA-MA)



- Validazione più ampia della tecnologia - Mancanza di dati di calibrazione per molti analiti di interesse ambientale (in particolare per POCIS)
- Misura degli analiti nel disciolto - gli SQA per i composti organici nell'acqua nella normativa Europea sono basati sulla concentrazione "totale" (whole sample)
- Sviluppo di sistemi di campionamento passivo legati a test biologici di tossicità per la progettazione di più evoluti programmi di monitoraggio e valutazione tossicologica

# Grazie per l'attenzione

**Paolo Massanisso**

**ENEA C.R.Casaccia**

**Unità Tecnica Caratterizzazione, Prevenzione e Risanamento Ambientale (UTPRA)**

**Laboratorio di Biogeochimica ambientale (GEOC)**

**Via Anguillarese 301, 00123 Roma tel. 0630484935**

**[paolo.massanisso@enea.it](mailto:paolo.massanisso@enea.it)**

# BIBLIOGRAFIA UTILIZZATA



F.A. Esteve-Turrillas et al. / Talanta 74 (2008) 443–457

Branislav Vrana et al. / Trends in Analytical Chemistry 24 (2005) 845-868

S. Seethapathy et al. / J. Chromatogr. A 1184 (2008) 234–253

Bożena Zabiegała et al./ Anal Bioanal Chem 396 (2010) 273–296

