



## **Studio sulla migrazione di elementi metallici e non metallici in impianto di distribuzione gas alimentari**

Relazione sull'attività di ricerca svolta dal  
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
ISTITUTO DI GEOSCIENZE E GEORISORSE

Francesco Capecchiacci<sup>1-2</sup>, Franco Tassi<sup>1-2</sup> e Orlando Vaselli<sup>1-2</sup>

Maggio 2019

<sup>1)</sup> Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze, Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

<sup>2)</sup> CNR-IGG Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze



## Indice

1. Premessa .....	1
2. Caratteristiche e rappresentatività dell'impianto .....	3
3. Protocollo di prelievo ed analisi .....	6
3.1 Protocollo dei prelievi .....	6
3.2 Analisi di laboratorio e strumentazione utilizzata.....	11
4. Risultati analitici .....	13
5. Confronto con le soglie normative .....	21
6. Considerazioni conclusive .....	23
7. Bibliografia .....	24

### 1. Premessa

La necessità imposta dal Regolamento (CE) n. 1935/2004 [1] di effettuare test di migrazione di contaminanti metallici e non metallici dei materiali a contatto con il gas alimentare (MOCA) e l'assenza dei relativi protocolli operativi ufficiali per effettuare tali prove, sono alla base del presente studio, che ha lo scopo di verificare l'eventuale presenza di tale migrazione derivante dal contatto del gas alimentare con i materiali costituenti l'impianto di distribuzione in modo da consentire la Dichiarazione di Conformità ai sensi del sopracitato Reg. 1935/2004, art. 16.

I test sono stati condotti su un impianto appositamente realizzato e rappresentativo degli standard utilizzati dalle imprese produttrici di gas alimentare aderenti ad Assogastecnici.



La sperimentazione adotta una logica di *worst case* prevedendo cioè aspetti e condizioni che potrebbero favorire la migrazione di elementi metallici e non metallici all'interno del gas alimentare.

Seguendo questo approccio, sono state effettuate scelte specifiche per quanto riguarda l'impianto, il gas utilizzato e le condizioni ambientali.

L'**impianto** è stato realizzato con le possibili lavorazioni meccaniche presenti in un impianto di distribuzione quali la piegatura, la saldatura, piuttosto che le aggressioni chimiche con idrossido di sodio per il processo di sgrassaggio. La tubazione è stata scelta deliberatamente con diametro piccolo (12 mm) per avere una maggiore superficie di contatto tra gas e parete interna in funzione del volume.

L'impianto è costituito da componenti provvisti di "Dichiarazione di conformità" secondo il Reg. 1935/2004, e da tubazioni in acciaio inox AISI 316L (in lista positiva secondo il DM 17/3/1973 e s.m.i. [2]).

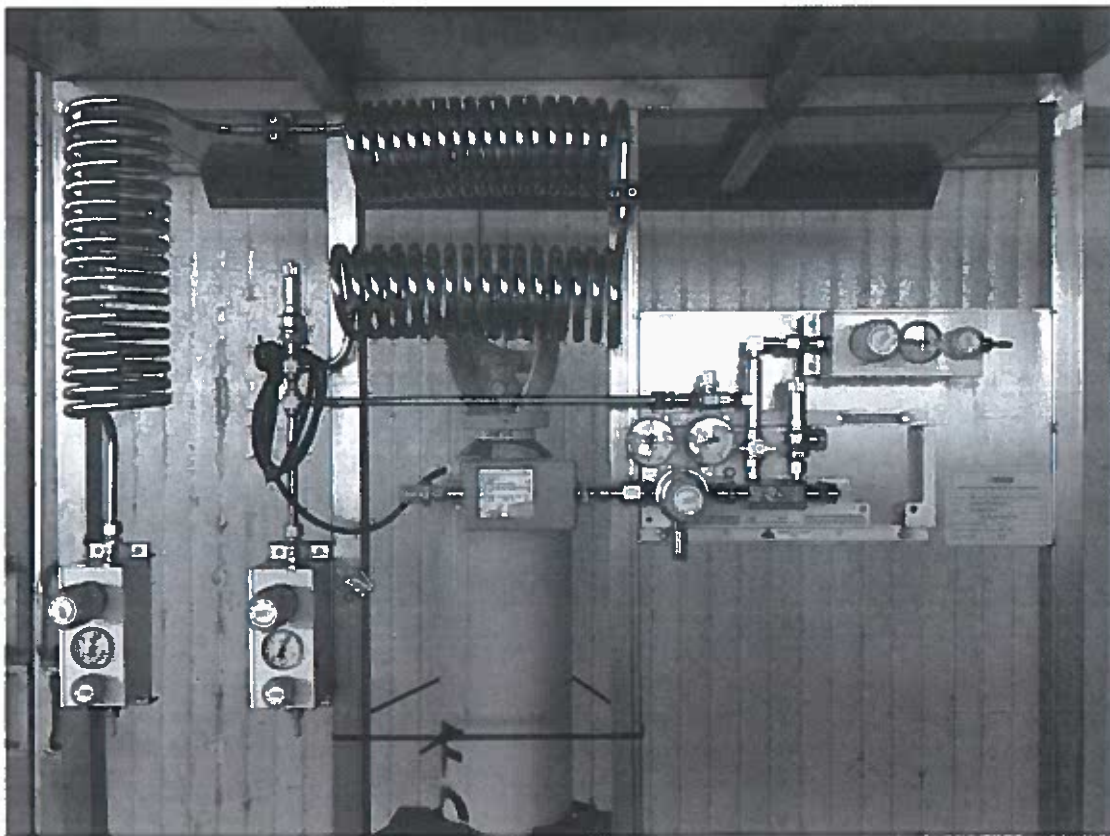
Per quanto concerne il **gas utilizzato**, è stata scelta l'anidride carbonica, sostanza chimicamente reattiva ed aggressiva nei confronti del materiale per la potenziale formazione di acido carbonico e avente il maggior coefficiente di solubilità in acqua (1,45 g/l a 25° C e pH 7), per cui si può ragionevolmente assumere che le conclusioni siano valide per gli altri gas alimentari.

Per quanto riguarda le **condizioni ambientali**, al fine di favorire eventuali processi di migrazione, i test sono stati effettuati nel periodo estivo, posizionando l'impianto all'esterno ad una temperatura media superiore ai 25° C.

## 2. Caratteristiche e rappresentatività dell'impianto

La Figura 1 rappresenta l'impianto installato presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze in Via G. La Pira 4, Firenze.

*Figura 1 – Foto dell'impianto di distribuzione gas alimentare*

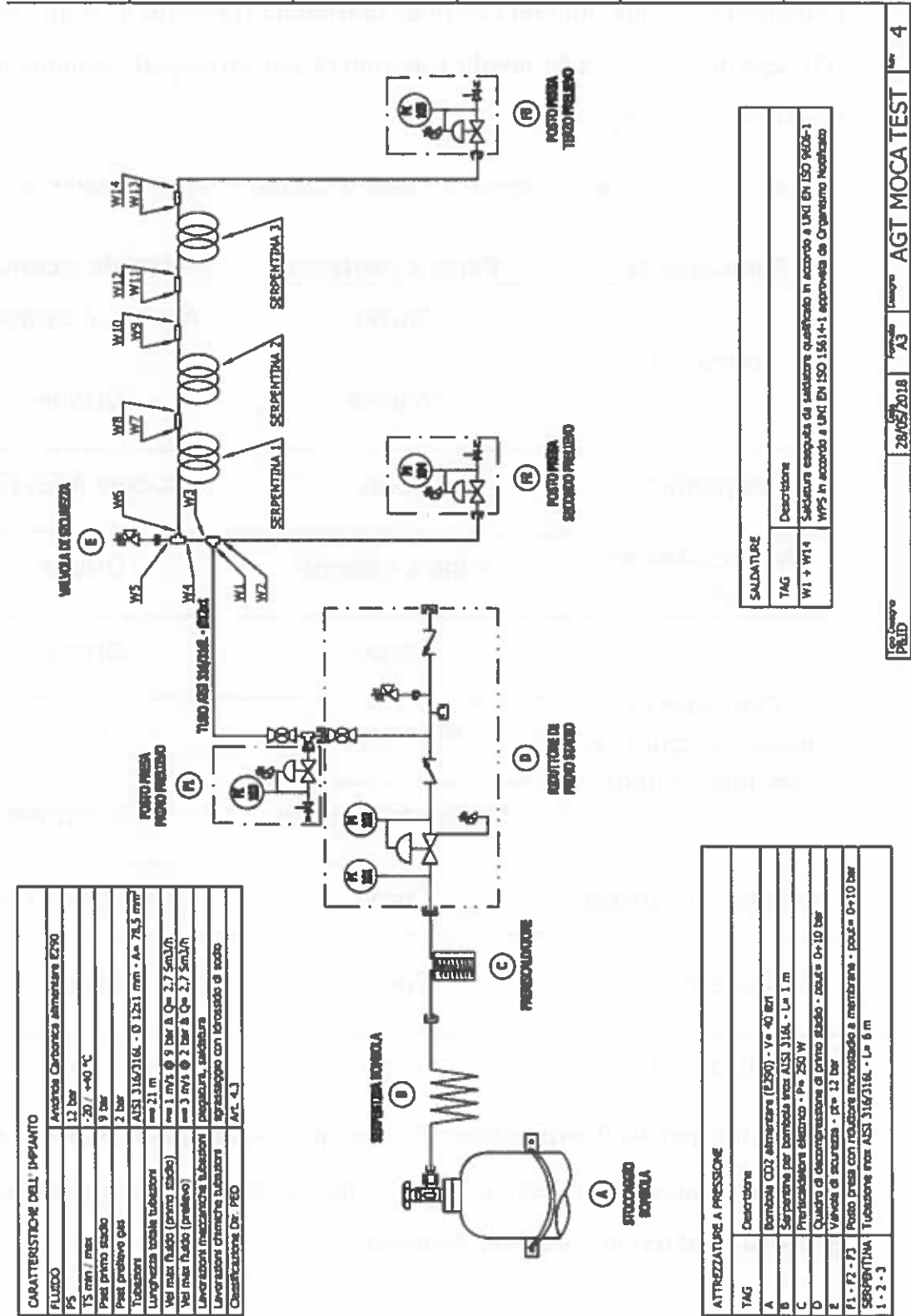


L'impianto (Tavola 1) è costituito da una bombola di CO<sub>2</sub> alimentare, una serpentina per bombola in acciaio AISI316L, un preriscaldatore elettrico, un quadro di decompressione di primo stadio, una valvola di sicurezza tarata a 12 bar ed è caratterizzato da tre punti di prelievo dotati di riduttore di pressione monostadio a membrana (F1, F2 e F3) e collegati all'impianto con tubi e raccorderie in acciaio AISI316L aventi diametro interno di 12 mm e spessore di 1 mm.



Tavola 1 – Schema impianto di distribuzione gas alimentare

CARATTERISTICHE DELL'IMPIANTO	
FLUIDO	Anidride Carbonica alimentare E290
PS	12 bar
TS min / max	-20 / +40 °C
Press primo stadio	9 bar
Press probino gas	2 bar
Tubazioni	ASIS 316/316L - Ø 12x1 mm - A= 78,5 mm mm 21 m
Lunghezza totale tubazioni	
Vel max fluido (primo stadio)	max 3 m/s @ 9 bar & Q= 2,7 Sm <sup>3</sup> /h
Vel max fluido (probino)	max 3 m/s @ 2 bar & Q= 2,7 Sm <sup>3</sup> /h
Lavoratori macchina tubazioni	preparata, saldata
Lavoratori Ombra tubazioni	spresaggio con forostato di scolo
Classificazione Dr. PED	Art. 4.3



ATTREZZATURE A PRESSIONE	
TAG	Descrizione
A	Bombola CO2 alimentare (E290) - V= 40 litri
B	Serpentina per bombola inox AISI 316L - Lx 1 m
C	Preparatore elettronico - P= 250 W
D	Quadro di decompressione di primo stadio - ø=10 bar
E	Valvola di sicurezza - P= 12 bar
F1 - F2 - F3	Posto press con riduzione microstadio e membrana - post= 0+10 bar
SERPENTINA	Tubazione inox AISI 316/316L - L= 6 m
1 - 2 - 3	

SALDATURE	
TAG	Descrizione
W1 + W14	Saldatura eseguita da saldatore qualificato in accordo a UNI EN ISO 9400-1 WPS in accordo a UNI EN ISO 15614-1 approvata da Organismo Notificato



Tali elementi sono assemblati tra loro mediante giunzioni permanenti (saldature) e giunzioni con raccorderia filettata (raccordi a compressione). Di seguito si riporta la tavola riassuntiva dei principali componenti che costituiscono l'impianto.

*Tavola 2 – Principali componenti dell'impianto e relativi materiali*

<b>Componente</b>	<b>Parte a contatto</b>	<b>Materiale a contatto</b>
Bombola	Corpo	Acciaio al carbonio
	Valvola	Ottone
Serpentina	Tubo	Acciaio AISI316L
Preriscaldatore elettrico	Tubo e raccordi	Ottone
Riduttore di pressione (primo e secondo stadio)	Corpo	Ottone
	Membrana	Inox
	Molle, stelo, guide	Inox/ottone
Valvola di sicurezza	Corpo	Acciaio AISI316L
Valvole manuali	Corpo	Ottone
Tubazione	Tubo	Acciaio AISI316L

I materiali per la distribuzione del gas quali serpentina, preriscaldatore, riduttore, valvole e tubazioni sono sgrassati per uso ossigeno con soda caustica (NaOH) in soluzione acquosa.



L'impianto è stato poi sottoposto a flussaggio per circa un minuto con CO<sub>2</sub> alimentare con una portata di 0,045 m<sup>3</sup>/min, ovvero un valore di portata rappresentativo di questo tipo di impianti.

Nell'impianto sono stati individuati tre punti di prelievo (F1, F2 e F3) per le analisi del gas.

- Il primo punto di prelievo (F1) è stato posizionato in modo che sul gas possa intervenire solamente la migrazione dovuta all'interazione chimica tra gas e metallo della tubazione, in base alla pressione del gas e alla sua velocità.
- Sui campioni raccolti dal secondo punto di prelievo (F2) possono intervenire oltre agli elementi indicati al punto precedente, anche quelli relativi al processo di saldatura.
- Sui campioni raccolti dal terzo punto di prelievo (F3) possono intervenire tutti gli elementi definiti "critici" per una eventuale migrazione, come quelli elencati nei due punti precedenti, con l'aggiunta della lavorazione meccanica di piegatura e successivo sgrassaggio per uso ossigeno. Sono state aggiunte infatti 3 serpentine della lunghezza di circa 6 metri cadauna prima del punto di prelievo.

Le tubazioni dell'impianto hanno una lunghezza complessiva di circa 21 metri.

### **3. Protocollo di prelievo ed analisi**

#### **3.1 Protocollo dei prelievi**



Le analisi chimiche sono state effettuate su 10 campioni di gas, opportunamente prelevati dal personale CNR-IGG facendo uso di materiali e metodi propri consistenti con le procedure analitiche adottate, suddivisi come segue:

- 1 campione (“bombola test”) prelevato direttamente dalla bombola di gas alimentare utilizzata per le fasi di riempimento dell’impianto.

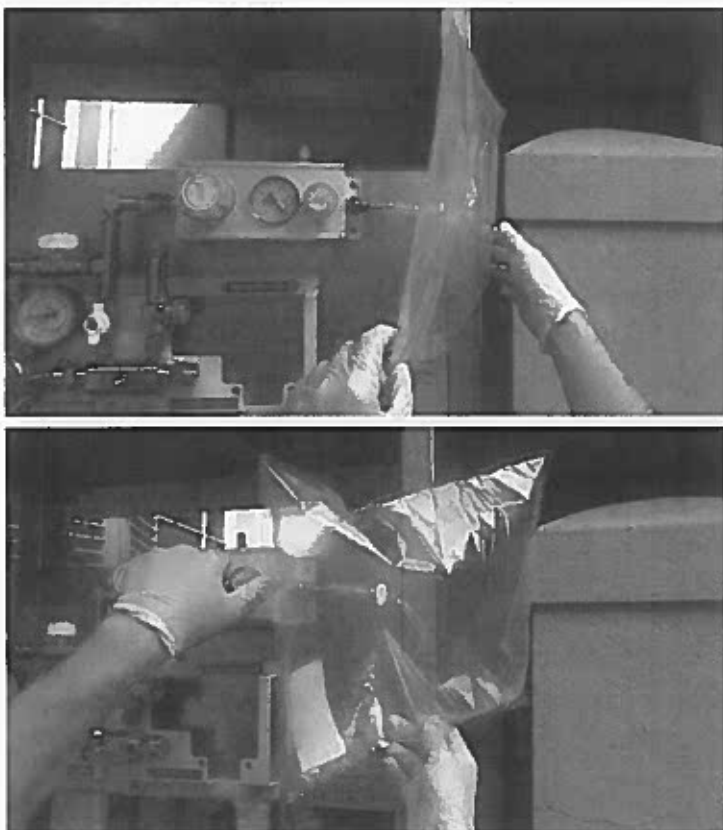
Dopo aver pressurizzato e riempito l’impianto con la CO<sub>2</sub> alimentare si è proceduto a raccogliere i seguenti campioni:

- 3 campioni dai tre punti di prelievo a tempo zero (F1t0, F2t0 e F3t0);
- 3 campioni dagli stessi punti di prelievo dopo una settimana dal tempo zero (F1t1, F2t1 e F3t1);
- 3 campioni dagli stessi punti di prelievo dopo un mese dal tempo zero (F1t2, F2t2 e F3t2).

I campioni di CO<sub>2</sub> alimentare per la determinazione degli elementi metallici e non metallici sono stati prelevati con uso di apposite sacche di campionamento gas per un volume di 10 litri ciascuno (Figura 2). Le sacche sono marca SUPELCO® in materiale Tedlar® con setto Thermogreen® LB-2 e valvola Push Lock Valve (PLV) COMBO®. Sono raccomandate in molti metodi US EPA (Environmental Protection Agency) per le analisi ambientali di una larga varietà di gas atmosferici. Sul campione prelevato a tempo zero dal punto posto più a valle dell’impianto (F3t0) è stata effettuata l’analisi del prodotto utilizzato come sgrassante (NaOH in soluzione acquosa).

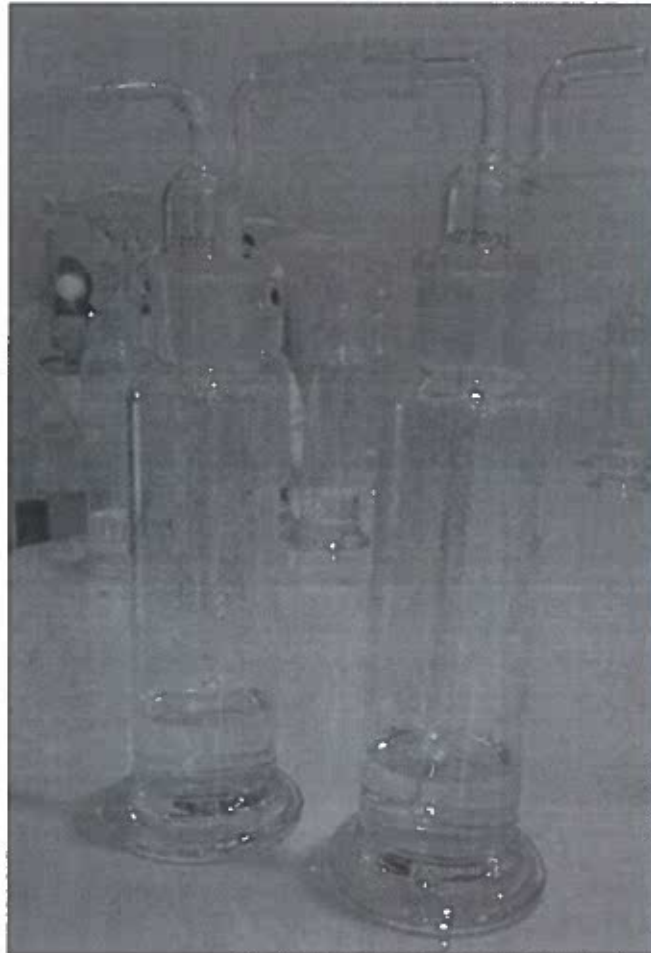


*Figura 2 – Prelievo da impianto*



In laboratorio, il gas è stato estratto dalle sacche garantendo un flusso di uscita di  $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ , al fine di permettere l'efficiente cattura dei contaminanti metallici e non metallici in una trappola chimica (TC) costituita da due gorgogliatori di vetro in Duran® da 150 cc. (Figura 3), collegati in serie, ciascuno dei quali riempiti con 50 ml di soluzione acida (1%  $\text{HNO}_3$  in acqua MilliQ). La soluzione acida ( $\text{pH} \approx 2$ ) è in grado di catturare in soluzione gli eventuali contaminanti metallici e non metallici derivanti dal gas gorgogliante oggetto d'indagine. Tale soluzione è anche in grado di catturare efficientemente NaOH, oggetto d'analisi nel campione F3t0.

*Figura 3 – Gorgogliatori utilizzati per il trasferimento del gas in trappola acida*



Le caratteristiche della trappola chimica (i.e. la soluzione chimica e la geometria della linea di vetro) ed i parametri operativi (e.g. flusso di gas) sono stati selezionati sulla base di: (i) risultati di una serie di analisi precedentemente eseguite per convalidare l'efficienza del metodo di intrappolamento e (ii) un ampio insieme di dati provenienti da test precedentemente effettuati su gas alimentari (Tassi et al., 2014 [3]; Capecchiacci et al., 2017 [4]). Questi test hanno dimostrato che la TC è in grado di dissolvere completamente gli elementi contaminanti nella

pag. 9



soluzione acida, ovvero che durante la procedura di campionamento non sono stati persi analiti.

Un'efficienza soddisfacente, unita alla qualità delle analisi certificate dall'Ente Nazionale di Accreditamento nominato dallo Stato per l'attività di accreditamento (ACCREDIA), implica un'elevata accuratezza analitica.

La riproducibilità analitica (vale a dire la precisione), nonché l'assenza di effetto memoria, è stata dimostrata dall'analisi replicata di differenti gas alimentari raccolti da diverse tipologie di bombole (Tassi et al., 2014 [3]).

Per la valutazione quantitativa dell'effettiva contaminazione del gas alimentare da parte dell'impianto, si è proceduto all'analisi chimica per ICP-MS della soluzione utilizzata come trappola chimica, in modo da determinare i valori di "bianco", ovvero le concentrazioni degli analiti già presenti nella soluzione trappola.

L'operazione di trasferimento del gas dalla sacca alla trappola acida corrisponde dunque al passaggio di 10.000 cm<sup>3</sup> di gas nel volume totale (~100 cm<sup>3</sup>) della soluzione acida. In tal modo i contaminanti del gas sono stati concentrati nella soluzione, comportando un notevole innalzamento della sensibilità analitica.



### **3.2 Analisi di laboratorio e strumentazione utilizzata**

Una volta completata la fase di campionamento, la soluzione acidificata è stata stoccata in flaconi in HDPE (High-Density Polyethylene) per essere analizzata senza ulteriori trattamenti presso i laboratori accreditati del Gruppo CSA di Rimini (RN), dotato di certificazione ACCREDIA.

Per la determinazione quali-quantitativa di elementi metallici e non metallici presenti nel gas è stata utilizzata la tecnica di spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS; Agilent 7500CE) secondo le procedure descritte dall'Agenzia Statunitense per la Protezione dell'Ambiente (EPA 6020A) in accordo con il metodo 01/2008: 20258 di EU.PH, edizione corrente.

L'analisi di NaOH è stata eseguita per cromatografia ionica (CI, Metrohm 861) nel Laboratorio di Geochimica dei Fluidi del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze.

#### **La Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS)**

La Spettrometria di massa al plasma utilizzata per le analisi di laboratorio rappresenta una strumentazione estremamente sensibile, in quanto permette di determinare sostanze inorganiche metalliche e non metalliche presenti in una fase liquida a concentrazioni inferiori a una parte per miliardo (ppb), senza alcun trattamento aggiuntivo, in modo da minimizzare gli effetti di possibili contaminazioni che si potrebbero verificare in caso di complesse procedure o con uso di vari reagenti chimici.



Attraverso l'utilizzo della torcia al plasma (ICP) lo strumento effettua una completa ionizzazione del campione mentre nel successivo passaggio all'interno dello spettrometro di massa (MS) avviene la rilevazione ed il riconoscimento delle masse ioniche prodotte. La determinazione degli analiti avviene dunque sulla base della massa dei diversi composti. Per torcia ICP si intende un plasma di argon ad una temperatura di 8000 K nel quale viene introdotto il campione, in forma liquida, che viene nebulizzato a pressione ambiente. Il plasma si forma per scarica priva di elettrodi in un gas e viene mantenuta dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenze. La scarica è innescata da una scintilla di una spira tesla che "semina" il gas argon di elettroni liberi. L'accoppiamento tra il plasma e il generatore di radiofrequenza (rf) è ottenuto da una spira avvolta attorno alla torcia di quarzo che contiene il flusso di argon. Il campione viene introdotto nel canale centrale della torcia ICP come gas o aerosol fine di particelle liquide o solide. Per ottenere ciò si utilizza in genere un nebulizzatore pneumatico nel quale un flusso di gas ad alta velocità trasforma la soluzione del campione in goccioline finemente disperse. Le gocce più grandi vengono rimosse in una camera di nebulizzazione raffreddata ad acqua o ad effetto Peltier, nella quale solo le particelle con diametro inferiore a 8  $\mu\text{m}$  riescono a superare la distanza che le separa dal plasma.

Lo spettrometro di massa effettua la separazione massa/carica degli ioni in condizioni di vuoto spinto tramite pompe turbo-molecolari. Il fascio di ioni viene guidato attraverso un quadrupolo che conduce il campione attraverso l'analizzatore massa/carica e il rivelatore.



#### 4. Risultati analitici

Le analisi per ICP-MS hanno permesso di determinare le concentrazioni di 22 elementi (metalli; semimetalli: (\*); non metalli: (\*\*), ritenuti di particolare interesse:

alluminio (Al)	manganese (Mn)
antimonio (Sb)	mercurio (Hg)
argento (Ag)	nichel (Ni)
arsenico (As) *	piombo (Pb)
bario (Ba)	rame (Cu)
cesio (Ce)	rubidio (Rb)
cobalto (Co)	selenio (Se) **
cromo (Cr)	stagno (Sn)
ferro (Fe)	tallio (Tl)
fosforo (P) **	zinco (Zn)
litio (Li)	zirconio (Zr)



Tabella 1:

Concentrazioni dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas espresse in µg/l. Vengono anche riportate le concentrazioni rilevate nel Bianco (trappola chimica) nella Bombola Test e quelle che indicano il limite di rilevabilità (LR) strumentale per ogni singolo elemento tutte espresse in µg/l.  
Legenda: s.r.l.: sotto il limite di rilevabilità - t0: tempo 0; t1: dopo 1settimana; t2: dopo 1 mese.

	LR	bianco	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	5	0	22	19	20	23	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	9	10	7
Antimonio	0,1	0,3	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,1	0	0,1	0,1	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	0,1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	0,5	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,6	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	0,1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	5	0	11	15	5	7	52	12	5	5	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	0,05	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	0,1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,1	0,3	0,7	0,7	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Nichel	0,5	0	s.l.r.	s.l.r.	1,8	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,1	0	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
Rame	0,1	0	1,9	0,9	2,2	1	0,7	3	0,7	1,2	0,9	5,7
Rubidio	1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	0,5	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	0,5	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	0,1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	5	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l



Tabella 2:

Concentrazioni calcolate degli elementi metallici e non metallici presenti nei campioni espresse in µg/g di gas

	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	0	0	0,0055	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0	0	0
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,0033	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0	0	0	0	0	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	0,0222	0	0	0,2279	0,0056	0	0	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nichel	s.l.r.	0,0100	s.l.r.	s.l.r.	0,0089	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0	0,0011	0	0	0,0006	0	0	0	0
Rame	0	0,0017	0	0	0,0061	0	0	0	0,0211
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g





Tabella 1a: Concentrazioni (in  $\mu\text{g/l}$ ) dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas prelevati dall'impianto ed al campione prelevato dalla bombola al netto delle concentrazioni rilevate nella soluzione trappola (bianco; Tabella 1)

	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	22	19	20	23	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	9	10	7
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,1	0,1	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,6	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,1	0	0	0	0,1	0,1	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	11	15	5	7	52	12	5	5	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,4	0,4	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0
Nichel	s.l.r.	s.l.r.	1,8	s.l.r.	s.l.r.	1,6	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
Rame	1,9	0,9	2,2	1	0,7	3	0,7	1,2	0,9	5,7
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$

Tabella 1b: Quantità (in  $\mu\text{g}$ ) dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas prelevati dall'impianto ed al campione prelevato dalla bombola.

	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	2,2	1,9	2	2,3	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,9	1	0,7
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,01	0,01	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,06	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	1,1	1,5	0,5	0,7	5,2	1,2	0,5	0,5	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,04	0,04	0,02	0,01	0	0	0	0	0	0
Nichel	s.l.r.	s.l.r.	0,18	s.l.r.	s.l.r.	0,16	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01
Rame	0,19	0,09	0,22	0,1	0,07	0,3	0,07	0,12	0,09	0,57
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$



Istituto di Geoscienze e Georisorse  
Institute of Geosciences and Earth Resources

Tabella 1c: Concentrazioni (in  $\mu\text{g}$  su litro di gas;  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas prelevati dall'impianto ed al campione prelevato dalla bombola

	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	0,22	0,19	0,2	0,23	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,09	0,1	0,07
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,001	0,001	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,006	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,001	0	0	0	0,001	0,001	0	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	0,11	0,15	0,05	0,07	0,52	0,12	0,05	0,05	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,004	0,004	0,002	0,001	0	0	0	0	0	0
Nichel	s.l.r.	s.l.r.	0,18	s.l.r.	s.l.r.	0,016	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,002	0,001	0,004	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001
Rame	0,019	0,009	0,022	0,01	0,007	0,03	0,007	0,012	0,009	0,057
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$

Tabella 1d: Concentrazioni (in  $\mu\text{g}$  su mole di gas;  $\mu\text{g}/\text{mol}$ ) dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas prelevati dall'impianto ed al campione prelevato dalla bombola

	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	5,3812	4,6474	4,8920	5,6258	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	2,2014	2,4460	1,7122
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,0245	0,0245	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,1468	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,0245	0,0000	0,0000	0,0000	0,0245	0,0245	0,0000	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	2,6906	3,6690	1,2230	1,7122	12,7192	2,9352	1,2230	1,2230	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,0978	0,0978	0,0489	0,0245	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Nichel	s.l.r.	s.l.r.	0,4403	s.l.r.	s.l.r.	0,3914	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,0489	0,0245	0,0978	0,0489	0,0245	0,0734	0,0245	0,0489	0,0245	0,0245
Rame	0,4647	0,2201	0,5381	0,2446	0,1712	0,7338	0,1712	0,2935	0,2201	1,3942
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$	$\mu\text{g}/\text{mol}$



Tabella 1e: Concentrazioni (in  $\mu\text{g}$  su grammo di gas;  $\mu\text{g/g}$ ) dei 22 elementi analizzati nelle soluzioni trappola relative ai 9 campioni di gas prelevati dall'impianto ed al campione prelevato dalla bombola

	bombola test	test impianto F1t0	test impianto F2t0	test impianto F3t0	test impianto F1t1	test impianto F2t1	test impianto F3t1	test impianto F1t2	test impianto F2t2	test impianto F3t2
Alluminio	0,12250	0,10562	0,11118	0,12786	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,05003	0,05559	0,03891
Antimonio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Argento	0,00056	0,00056	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Arsenico	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Bario	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,00334	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cesio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cobalto	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Cromo	0,00056	0,00000	0,00000	0,00000	0,00056	0,00056	0,00000	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Ferro	0,06115	0,08339	0,02780	0,03891	0,28907	0,06671	0,02780	0,02780	s.l.r.	s.l.r.
Fosforo totale	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Litio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Manganese	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Mercurio	0,00222	0,00222	0,00111	0,00056	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Nichel	s.l.r.	s.l.r.	0,01001	s.l.r.	s.l.r.	0,00889	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Piombo	0,00111	0,00056	0,00222	0,00111	0,00056	0,00167	0,00056	0,00111	0,00056	0,00056
Rame	0,01056	0,00500	0,01223	0,00556	0,00389	0,01668	0,00389	0,00667	0,00500	0,03169
Rubidio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Selenio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Stagno	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Tallio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zinco	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Zirconio	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$

In Tabella 1 sono riportati i dati grezzi (in  $\mu\text{g/l}$  di soluzione) ovvero quanto rilevato da ICP-MS sulla soluzione trappola “bianco” sul campione prelevato dalla “bombola test” e sui nove campioni di gas prelevati dai tre diversi punti di prelievo seguendo la tempistica precedentemente descritta.

Sono anche riportati i limiti di rilevabilità (LR) della strumentazione.

In Tabella 2 sono riportati i valori ricalcolati al netto dei valori di bianco e delle concentrazioni rilevate nella “bombola test” espressi in  $\mu\text{g/g}$  di gas.



Tali valori sono stati calcolati seguendo vari passaggi di calcolo:

1. ai valori di concentrazione di ogni analita (in  $\mu\text{g/l}$  di soluzione) (Tabella 1) sono sottratti i corrispettivi valori di concentrazione misurati nel bianco (sempre in  $\mu\text{g/l}$ ) – Tabella 1a

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$23 \mu\text{g/l (Tab. 1)} - 0 \mu\text{g/l (Tab. 1)} = 23 \mu\text{g/l (Tab. 1a)}$$

2. tali valori sono poi riportati in massa ( $\mu\text{g}$ ) moltiplicando ogni valore di concentrazione ( $\mu\text{g/l}$ ) per 01 litri (ovvero il volume della soluzione trappola) – Tabella 1b

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$23 \mu\text{g/l (Tab. 1a)} \times 0,1 \text{ l} = 2,3 \mu\text{g (Tab. 1b)}$$

3. le quantità in massa sono poi trasformate in valori di concentrazione degli analiti in un litro di gas ( $\mu\text{g/l}$ ) considerando il volume della sacca di campionamento (10 litri) quindi dividendo i valori in  $\mu\text{g}$  per 10 – Tabella 1c

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$2,3 \mu\text{g (Tab. 1b)} / 10 \text{ l} = 0,23 \mu\text{g/l (Tab. 1c)}$$

4. i valori in  $\mu\text{g/l}$  di gas sono poi trasformati in  $\mu\text{g/mol}$  (moltiplicando per 244658 l/mol ovvero il numero di litri di gas in una mole a  $25^\circ\text{C}$ ) – Tabella 1d

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$0,23 \mu\text{g/l (Tab. 1c)} \times 24,4658 \text{ l/mol} = 5,63 \mu\text{g/mol (Tab. 1d)}$$

5. i valori in  $\mu\text{g/mol}$  sono trasformati in  $\mu\text{g/g}$  di gas dividendo per il peso molecolare della  $\text{CO}_2$  pari a 44 g/mol – Tabella 1e

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$5,63 \mu\text{g/mol (Tab. 1d)} / 44 \text{ g/mol} = 0,128 \mu\text{g/g (Tab. 1e)}$$



6. i valori in  $\mu\text{g/g}$  dei campioni prelevati dall'impianto sono ricalcolati sottraendo ad essi i valori delle concentrazioni in  $\mu\text{g/g}$  del gas della "bombola test" in modo da ottenere le concentrazioni degli analiti relative allo stazionamento del gas nell'impianto (Tabella 2) quindi teoricamente ascrivibili al processo di migrazione dai componenti dell'impianto.

Ad esempio, Al in campione F3t0:

$$0,128 \mu\text{g/g (Tab. 1e)} - 0,1225 \mu\text{g/g (Tab. 1e)} = 0,0055 \mu\text{g/g (Tab. 2)}$$

Per quanto riguarda l'eventuale presenza di elemento sgrassante uso ossigeno il risultato dell'analisi cromatografica sul campione F3t0 ha evidenziato l'assenza di NaOH ovvero concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità ( $02 \mu\text{g/g}$ ).

Si evidenzia che in tutti i campioni la maggior parte degli analiti (Sb Ag As Ce Co Cr P Li Mn Hg Rb Se Sn Tl Zn e Zr) risulta assente (Tabella 2). Alluminio e bario (Al e Ba) invece superano i valori misurati nel gas in "bombola test" solo in un campione (F3t0 e F1t1 rispettivamente) anche se in concentrazioni prossime al limite di rilevabilità strumentale. Ferro nichel piombo e rame (Fe Ni Pb e Cu) superano i valori misurati nel gas in "bombola test" in alcuni campioni ma in concentrazioni estremamente basse comprese tra  $00006 \mu\text{g/g}$  (Pb nel campione F2t1) e  $02279 \mu\text{g/g}$  (Fe nel campione F1t1).

I campioni di gas mostrano quindi sporadica presenza di alcuni elementi metallici e non metallici ma è da rilevare come tali contaminanti si presentino in concentrazioni estremamente contenute. I dati analitici relativi ai campioni prelevati in tempi crescenti non evidenziano



andamenti che potrebbero essere riconducibili a processi di migrazione dai materiali costituenti l'impianto.

Va inoltre considerato che tra le cause della presenza degli elementi rilevati dalle analisi vi sia la contaminazione di microparticelle solide quali polvere e residui metallici presenti in ambiente. Considerazioni simili sono state suggerite da studi precedenti condotti su gas alimentari (Tassi et al. 2013 [5]; Tassi et al. 2014 [3]). Si deve infatti considerare che l'ambiente in cui normalmente sono condotte le operazioni di campionamento può essere esposto a varie potenziali fonti di microparticolato solido.

## **5. Confronto con le soglie normative**

Per quanto concerne la conformità con le soglie normative in materia di salute e sicurezza alimentare è possibile fornire un confronto significativo con i valori di concentrazione limite stabiliti dalla normativa sulle acque minerali non essendovi una normativa ad hoc per i gas alimentari. Le concentrazioni degli elementi rilevati in eccesso rispetto al gas della "bombola test" sono quindi state comparate con quelle riportate dal Decreto Legislativo n. 31 del 2001 [6] (in recepimento della Direttiva CEE/CEEA/CE n. 83 del 3/11/1998) nella quale sono espressi i limiti per la presenza di alluminio cromo ferro nichel piombo e rame in acque minerali ovvero i limiti tra i più restrittivi tra quelli vigenti per alimenti.

Per operare il confronto le concentrazioni dei contaminanti in Tabella 2 sono state ricalcolate tenendo conto che la quantità massima di gas

pag. 21



direttamente ingeribile è quella legata alla gassificazione di acque minerali (5 g/l di CO<sub>2</sub>). I valori di concentrazione così ricalcolati (moltiplicando i valori in Tabella 2 per 5 g/l) risultano almeno due ordini di grandezza inferiori alle concentrazioni dettate dai limiti di legge (Tabella 3).

Tabella 3: Valori di concentrazione massimi (Max ric.) degli analiti confrontati con i limiti di legge imposti dal D.L. n. 31 del 2001 per le acque minerali potabili (LAM). I valori Max ric. sono ricalcolati considerando 5g di gas disciolti per ogni litro d'acqua. Sono stati eliminati dalla tabella gli analiti che non sono normati dalla legge.

		Max ric.	D.L. n. 31 del 2001(LAM)
Alluminio	µg/L	0.02780	200
Arsenico	µg/L		10
Bario	µg/L	0.01668	1000
Rame	µg/L	0.10562	1000
Ferro	µg/L	1.13961	200
Mercurio	µg/L		1
Nichel	µg/L	0.05003	20
Piombo	µg/L	0.00556	10
Zinco	µg/L		3000
Cobalto	µg/L		50
Manganese	µg/L		50
Selenio	µg/L		10
Antimonio	µg/L		5
Cromo TOT	µg/L		50
Tallio	µg/L		2
Argento	µg/L		10



## **6. Considerazioni conclusive**

Da quanto sopra esposto è possibile trarre le seguenti conclusioni.

- i. Il protocollo adottato risulta idoneo alla corretta valutazione della eventuale presenza di contaminanti metallici e non metallici in gas alimentari derivanti dal processo di migrazione da impianto di distribuzione in adempimento a quanto richiesto nel Regolamento 1935/2004/CE.
- ii. I risultati della sperimentazione evidenziano fenomeni di migrazione con valori di concentrazione di almeno due ordini di grandezza inferiori a quanto previsto dai limiti di legge utilizzati come riferimento nel presente Studio (D.L. n. 31 del 2001 [6]). I materiali utilizzati nell'impianto (Tavola 2) risultano pertanto idonei al contatto con i gas alimentari in un impianto di distribuzione MOCA.
- iii. Tali risultati consentono di affermare che i fabbricanti di impianti MOCA per la distribuzione di gas alimentari possono rilasciare la Dichiarazione di Conformità ai sensi del Regolamento 1935/2004/CE senza necessità di effettuare ulteriori test di migrazione, purché siano adottate le Buone Pratiche di Fabbricazione (GMP) in accordo al Regolamento 2023/2006 /CE [7].





## 7. Bibliografia

- [1] Regolamento (CE) n. 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE
- [2] Decreto Ministeriale del 21/03/1973 Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale
- [3] Tassi F. Capecchiacci F. & Vaselli O. 2014: Migration Processes of Metal Elements from Steel Cylinders to Food Gases. *Packag. Technol. Sci.* 27.
- [4] Capecchiacci F. Tassi F. & Vaselli O. 2017: Contamination test of Metal and Non-Metal Elements from Copper gas pipe to Food Gases. *Packag. Technol. Sci.* 1- 6.
- [5] Tassi F. Capecchiacci F. & Vaselli O. 2013: Test di migrazione in gas per uso alimentare di contaminanti metallici da bombole in acciaio. Relazione finale della convenzione tra Federchimica e CNR-IGG Firenze.
- [6] Decreto Legislativo n. 31 del 2 febbraio 2001, "Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano"
- [7] Regolamento (CE) n. 2023/2006 della Commissione, del 22 dicembre 2006 , sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari

