



Consiglio Nazionale delle Ricerche

*National Research Council of Italy*

**Istituto di Geoscienze e Georisorse – Sede di Firenze**

*Institute of Geosciences and Earth Resources – Section of Florence*

Via G. La Pira, 4 - 50121 Firenze (Italy); web: [www.igg.cnr.it](http://www.igg.cnr.it);

## Test di migrazione in CO<sub>2</sub> per uso alimentare di contaminanti metallici da serbatoi in acciaio

Relazione finale della convenzione tra Federchimica e CNR-IGG Firenze

Giugno 2014

Gruppo di lavoro:

Franco Tassi (CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze,  
Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Francesco Capecchiacci (CNR-IGG, Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Orlando Vaselli (CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di  
Firenze, Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze)

Responsabile scientifico

Franco Tassi: CNR-IGG e Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze,  
Via G. La Pira, 4, 50121, Firenze

Tel: +390552757477; Fax: +39055284571; e-mail: [franco.tassi@unifi.it](mailto:franco.tassi@unifi.it)

## Premessa

Recenti normative europee (Regolamento CE n. 1935/2004) per la regolamentazione del corretto uso di materiali di imballaggio per alimenti indicano la necessità di effettuare severi controlli per verificare la possibile presenza di contaminanti dovuta a processi di migrazione. Tali regolamenti si applicano a tutti i tipi di alimenti, ivi inclusi i gas alimentari, ed i materiali di imballaggio, quali gli acciai, che sono comunemente utilizzati in filiera di produzione per lo stoccaggio di tali prodotti. Al momento, non esistono chiare indicazioni riguardo ai protocolli operativi atti ad un corretto approccio metodologico in fase di prelievo ed analisi.

Il presente studio si propone di colmare tale lacuna, con la messa a punto di una procedura di campionamento ed analisi di elementi metallici e metalloidi in CO<sub>2</sub> per uso alimentare da serbatoi in acciaio, costruiti secondo norma UNI EN 1964-1. I risultati dell'applicazione di tale procedura sono tesi alla quantificazione di eventuale contaminazione dovuta a migrazione dalla fase solida (acciai delle pareti dei serbatoi) a quella gassosa.

La presente relazione è suddivisa nelle seguenti parti:

1. Protocollo di prelievo ed analisi.
2. Presentazione risultati.
3. Valutazione livello di contaminazione per migrazione di metalli e metalloidi.
4. Considerazioni conclusive e raccomandazioni.

## 1. Protocollo di prelievo ed analisi

I serbatoi oggetto del presente test sono stati previamente riempiti di gas alimentare ( $\text{CO}_2$ ) seguendo le procedure comunemente usate dalle aziende coinvolte (5 Aziende del settore per un totale di 9 dei loro Stabilimenti), in modo da riprodurre le stesse condizioni di temperatura e pressione presenti nel corso di tale processo in fase di normale operatività. Sono stati presi in esame serbatoi costituiti da differenti tipi di acciai e caricati con  $\text{CO}_2$  di produzione primaria e secondaria, come descritto in Tabella 1.

In ogni stabilimento, il gas è stato prelevato in almeno due punti della filiera: un primo campione all'uscita del serbatoio (D), rappresentativo del prodotto gassoso stoccato nel serbatoio, ed uno all'ingresso nel serbatoio (P). Uniche eccezioni: nello Stab 2 è stata prelevata anche un'aliquota di gas dal laboratorio dello stabilimento (DL), ovvero dal punto di prelievo per i controlli di qualità del prodotto; nello Stab 8 sono state raccolte due differenti aliquote P, una di gas da produzione primaria, ed una seconda da produzione secondaria. Tale strategia è stata adottata al fine di valutare le quantità di contaminanti già presenti nel gas alimentari prima del suo ingresso in serbatoio, ovvero le aliquote non pertinenti al processo di migrazione dalle pareti in acciaio del serbatoio stesso. In totale sono stati raccolti 20 campioni relativi a 9 diversi serbatoi (Tabella 1).

In ogni punto raccolta, per permettere la gasificazione di  $\text{CO}_2$  liquida, sono state utilizzate serpentine ed apparati di riscaldamento. Il prodotto gasificato è stato raccolto in apposite sacche in Tedlar® (da 10 e 20 L), chimicamente inerti e idonee a tali prelievi. Le sacche sono state trasportate nei laboratori del CNR-IGG, ubicati in Via G. La Pira 4. Nelle 24 ore successive al trasporto, il gas contenuto nelle sacche è stato estratto tramite pompe a flusso controllato ( $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) e fatto fluire per gorgogliamento attraverso una trappola chimica idonea alla cattura degli elementi chimici oggetto del test.

Tale trappola è costituita da un gorgogliatore in vetro pirex da  $60 \text{ cm}^3$  parzialmente riempito ( $25 \text{ cm}^3$ ) con una soluzione acida (1%  $\text{HNO}_3$  in acqua MilliQ) (Fig. 1). A queste condizioni di prelievo, la soluzione acida ( $\text{pH} \approx 2$ ) è in grado di mantenere in soluzione gli eventuali contaminanti metallici presenti nel gas gorgogliante oggetto d'indagine.

FORNITORE	STABILIMENTO	GAS	PRODUZIONE	Tipo Acciaio	Punto di prelievo
Stab 1	Mantova	CO <sub>2</sub>	Petrochimico	INOX serie 300	P
Stab 1	Mantova	CO <sub>2</sub>			D
Stab 2	S.Albino	CO <sub>2</sub>	Mineraria	ASTM A203-74 a Gr E	P
Stab 2	S.Albino	CO <sub>2</sub>			D
Stab 2	S.Albino	CO <sub>2</sub>			DL
Stab 3	Falconara	CO <sub>2</sub>	Steam reforming	CRYALISM 355	P
Stab 3	Falconara	CO <sub>2</sub>			D
Stab 4	Chieve	CO <sub>2</sub>	Chimica-Mineraria	ASTM A203-74 a Gr E	P
Stab 4	Chieve	CO <sub>2</sub>			D
Stab 5	Cremona	CO <sub>2</sub>	Vari	CRYALISM 355	P
Stab 5	Cremona	CO <sub>2</sub>			D
Stab 6	Lucca	CO <sub>2</sub>	Chimica-Mineraria	SELCO 52 LT FALK	P
Stab 6	Lucca	CO <sub>2</sub>			D
Stab 7	Scarlino	CO <sub>2</sub>	Calcinazione	SELCO 52 LT FALK	P
Stab 7	Scarlino	CO <sub>2</sub>			D
Stab 8	Osio	CO <sub>2</sub>	Steam Reforming	CRYALISM	P
Stab 8	Osio	CO <sub>2</sub>			P
Stab 8	Osio	CO <sub>2</sub>			D
Stab 9	Ferrara	CO <sub>2</sub>	Chimica	SELCO 52 LT FALK	P
Stab 9	Ferrara	CO <sub>2</sub>			D

Tabella 1. Serbatoi e stabilimenti utilizzati per i test, tipi di acciai, punti di prelievo



Fig. 1. Gorgogliatore con soluzione acida utilizzata per l'intrappolamento degli elementi chimici in esame.

Al termine del processo di gorgogliamento, la soluzione è stata trasferita in appositi contenitori in polietilene e utilizzata, senza ulteriori trattamenti, per l'analisi chimica degli elementi metallici e metalloidi.

Per la determinazione quali-quantitativa degli analiti è stata utilizzata la tecnica ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), che prevede l'utilizzo di uno spettrometro di massa quale rivelatore analitico abbinato ad un plasma prodotto con utilizzo di argon ad una temperatura di 8000 K. Il campione viene introdotto nel canale centrale della torcia ICP come gas o aerosol fine di particelle liquide o solide. L'aerosol è ottenuto per mezzo di un nebulizzatore pneumatico, nel quale un flusso di gas ad alta velocità trasforma la soluzione liquida (il 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. Gli ioni della fase dispersa vengono separati in base al loro rapporto massa/carica dallo spettrometro di massa che opera in condizioni di vuoto spinto ottenuto tramite uso di pompe turbomolecolari.

Il fascio di ioni viene infine condotto al rivelatore dal cui segnale, tramite uso di standard esterni, si ricavano le concentrazioni dei vari analiti.

La tecnica ICP-MS è stata adottata per il presente test in quanto si rivela in grado di determinare sostanze inorganiche metalliche e non metalliche presenti in una fase liquida in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo ( $\mu\text{g/l}$ ), ovvero concentrazioni largamente inferiori a quelle relative ai limiti di legge (frazioni di  $\text{mg/l}$ ) che regolamentano la presenza in alimenti di alcuni degli elementi oggetto della presente indagine.

L'assenza di processi di pre-trattamento del campione, dovuta al fatto che tale strumento analizza soluzioni acidificate con  $\text{HNO}_3$  come quelle prodotte dal processo di campionamento utilizzato, comporta il vantaggio di minimizzare possibili contaminazioni che potrebbero verificarsi in caso di complesse procedure o per uso di ulteriori reagenti. L'errore analitico della tecnica ICP-MS è del 5%.

La soluzione acida utilizzata per l'intrappolamento degli analiti è stata previamente analizzata per ICP-MS, al fine di determinare i valori di "bianco", ovvero le concentrazioni degli contaminanti non ascrivibili al prodotto alimentare testato.

Le analisi per ICP-MS sono state focalizzate alla determinazione delle concentrazioni di 25 elementi (Tabella 2) ritenuti di particolare interesse per il test, raggruppati per tipologia in (a) elementi potenzialmente presenti in acciai (ma che fanno anche parte di matrici solide), (b) elementi esclusivamente facenti parte di matrici solide e (c) elementi che possono derivare da contaminazione relativa a fonti esterne agli stabilimenti:

(a)	(b)	(c)
alluminio (Al)	litio (Li)	arsenico (As)
cesio (Cs)	rubidio (Rb)	antimonio (Sb)
cobalto (Co)	silicio (Si)	bario (Ba)
cromo (Cr)	tallio (Tl)	boro (B)
rame (Cu)	titanio (Ti)	cadmio (Cd)
ferro (Fe)	zirconio (Zr)	mercurio (Hg)
manganese (Mn)		fosforo (P)
nichel (Ni)		selenio (Se)
piombo (Pb)		zolfo (S)
zinco (Zn)		

Tabella 2. Elenco analiti.

## 2. Presentazione risultati

I dati analitici sono stati raccolti in 3 tabelle (riportate in Appendice) nelle i valori di concentrazione sono espressi in  $\mu\text{g/l}$ :

1) ***Dati grezzi (Tabella 3):***

concentrazioni degli analiti calcolate in base ai volumi di gas campionato e di soluzione acida utilizzata.

2) ***Dati corretti (Tabella 4):***

concentrazioni degli analiti calcolati sottraendo ai dati *grezzi* le concentrazioni presenti nella soluzione usata come trappola chimica prima del suo utilizzo (valori di “bianco”).

3) ***Dati comparati (Tabella 5):***

concentrazioni degli analiti calcolati ottenuti per sottrazione dei dati delle serie D (campioni prelevati *Dopo* i serbatoi) ai corrispettivi della serie P (campioni prelevati *Prima* dell'immissione nei serbatoi).

## 3. Valutazione della contaminazione dovuta migrazione di metalli e metalloidi

I dati grezzi delle specie chimiche investigate evidenziano che 9 elementi, quali antimonio, boro, cesio, cobalto, manganese, fosforo, tallio, zirconio e zolfo (marcati in verde in Tabella 3), mostrano concentrazioni inferiori il limite di rilevabilità strumentale, pari a  $0.01 \mu\text{g/l}$ . Al contrario, alluminio, cadmio, rame, litio e silicio (marcati in rosso in Tabella 3) sono presenti in tutti i campioni esaminati, mentre arsenico, bario, cromo, ferro, mercurio, nichel, piombo, rubidio, selenio, titanio e zinco (marcati in giallo in Tabella 3) sono presenti in concentrazioni misurabili solo in alcuni tra i campioni analizzati. E' importante notare come le concentrazioni di uno stesso elemento in tutti i campioni analizzati mostrino variazioni relativamente contenute, in genere inferiori ad un ordine di grandezza. Ciò suggerisce (i) l'assenza di occasionali contaminazioni e (ii) la consistenza dei dati analitici relativi a differenti aliquote dei prodotti provenienti dai diversi stabilimenti. La sottrazione di valori di “bianco” ha permesso una significativa raffinazione dei dati grezzi (Tabella 4), confermando le indicazioni iniziali, ovvero le scarse quantità degli analiti presenti, in vari casi comparabili con quelle della matrice liquida di base (soluzione acida).

I valori composizionali da ritenersi maggiormente indicativi ai fini del presente test, ovvero relativi alla comparazione tra campioni raccolti a monte (P) ed a valle (D) dei serbatoi (*dati comparati*; Tabella 5), sono marcatamente diversi rispetto a quelle dei *dati corretti* (Tabella 4). Le differenze tra i valori D e P sono infatti decisamente contenute e per ogni analita si hanno casi di incremento e decremento di concentrazioni nel corso del passaggio all'interno dei serbatoi. Nella maggior parte dei casi, le due serie di risultati, positiva ( $D > P$ ) e negativa ( $P > D$ ), mostrano cioè valori assoluti comparabili, delineando l'assenza di qualsiasi andamento composizionale che possa condurre ad ipotizzare il verificarsi di processi di contaminazione all'interno dei serbatoi. In sostanza, gli elementi rilevati nei campioni non sono ascrivibili a processi di migrazione dalle pareti in acciaio dei serbatoi, ma piuttosto sembrano essere già presenti nei gas, indipendentemente dal loro stoccaggio.



## 4. Considerazioni conclusive e raccomandazioni

Il presente test ha avuto come primo risultato quello di definire un protocollo di prelievo ed analisi da serbatoi in acciaio di CO<sub>2</sub> destinata ad uso alimentare per la determinazione delle concentrazioni di elementi in traccia.

I risultati analitici ottenuti tramite l'applicazione di tale metodo, estendibile alla verifica della qualità di altre tipologie gassose ed ad altri tipi di "imballaggi" metallici che vengono utilizzati nel corso dei processi di stoccaggio e distribuzione di tali prodotti industriali, hanno condotto a rilevare la presenza di concentrazioni relativamente contenute di 16 elementi di diversa natura, metalli e non metalli. L'origine di tali contaminanti è stata oggetto di approfondimento nel corso della presente indagine, per verificare l'eventuale influenza di processi di migrazione dalle pareti in acciaio dei serbatoi di stoccaggio. La trattazione dei risultati analitici ha posto in evidenza differenti aspetti:

- 1) La natura degli elementi rilevati non sembra riferibile ad un particolare agente contaminante, in quanto la tipologia di tali elementi è estremamente eterogenea. Si tratta infatti solo in parte di elementi riconducibili a parti metalliche (Al, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn), mentre l'origine di alcuni di essi (Li, Ru, Si, Ti) è da ricercarsi nella presenza di una matrice solida, probabilmente consistente in particolato fine. Si rende inoltre evidente come i campioni di CO<sub>2</sub> contenuti in serbatoi di acciaio INOX (campioni SAPIO provenienti dallo stabilimento di Mantova; Tabella 1) presentino quantità di contaminanti del tutto simili a quelle relative ai serbatoi costruiti con diversi tipi di acciai (Tabella 5). Tale risultato certifica implicitamente che, dal punto di vista dei possibili processi di rilascio di contaminanti, gli acciai a carbonio hanno qualità comparabile con quella degli acciai INOX. La presenza di concentrazioni basse ma rilevabili di As, Cd e Hg è probabilmente dovuta ad una limitata contaminazione legata alle soluzioni e materiali utilizzati.
- 2) Le concentrazioni degli analiti prima e dopo il passaggio del gas nei serbatoi non sembrano subire modifiche riconducibili a processi, incluso la migrazione, che avvengano all'interno dei serbatoi stessi. La presenza di tali analiti è quindi riconducibile, anche in considerazione delle basse concentrazioni rilevate, a sorgenti di contaminazione di varia natura che si rendono evidenti solo grazie all'elevata sensibilità della procedura di campionamento ed analisi adottata, e che comunque non inficiano la qualità del prodotto.

3) Le concentrazioni degli elementi analizzati possono essere valutate in base ai valori limite dettati dalla normativa (D. Lgs. n. 31 del 2001) che regola le concentrazioni massime ammissibili di contaminanti in acque minerali, da considerarsi le più restrittive in tal senso. La comparazione tra le concentrazioni degli elementi rilevate in CO<sub>2</sub> con quelle dettate dalla normativa vigente è difatti da considerarsi particolarmente indicativa, in quanto la CO<sub>2</sub>, quando utilizzata per gasificare bevande, viene direttamente ingerita, al contrario di quanto avviene per altri gas alimentari che vengono assunti come alimenti seguendo modalità (contatto, inalazione) ben più complesse e difficilmente determinabili. Tenendo conto che la quantità massima di CO<sub>2</sub> utilizzata per gasificare un litro di acqua è di 5 g, i limiti di legge per le concentrazioni dei vari contaminanti in acque minerali sono da considerarsi 200 volte più elevati di quelli teoricamente ammissibili per CO<sub>2</sub> pura. I valori di concentrazione minimi (Min) e massimi (Max) degli analiti rilevati nei campioni di CO<sub>2</sub>, ricalcolati in accordo alla quantità massima utilizzata in acque minerali, sono vari ordini di grandezza inferiori ai limiti di legge (Tabella 6).

# APPENDICE

Stabilimento		Stab 1	Stab 1	Stab 2	Stab 2	Stab 2	Stab 3	Stab 3	Stab 4	Stab 4	Stab 5	Stab 5	Stab 6	Stab 6	Stab 7	Stab 7	Stab 8	Stab 8	Stab 8	Stab 9	Stab 9	Bianco
Prelievo		P	D	P	D	DL	P	D	P	D	P	D	P	P	P	P	P sec	P prim	D	P	D	
Aluminio	µg/L	1.35	3.85	1.20	2.85	1.00	4.25	2.05	2.30	1.85	7.40	1.70	2.50	2.65	2.60	2.65	4.05	2.15	1.75	2.50	2.70	0.40
Antimonio	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Arsenico	µg/L	0.35	0.20	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	< 0.1	0.05	< 0.1	<0.1	0.05	0.05	<0.1	<0.1	<0.1	0.15
Bario	µg/L	0.10	0.20	<0.1	1.35	<0.1	0.20	1.20	<0.1	0.10	0.65	4.10	0.05	0.30	0.10	<0.1	0.70	0.60	0.20	0.10	0.35	0.30
Boro	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cadmio	µg/L	0.30	0.40	0.10	0.25	0.05	0.30	0.35	0.20	0.55	< 0.1	0.50	0.50	0.70	0.10	0.35	0.40	0.45	0.45	0.50	0.20	0.30
Cesio	µg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cobalto	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cromo	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Rame	µg/L	0.80	1.10	0.35	0.70	0.35	0.85	0.35	1.15	0.90	0.90	1.95	1.60	1.00	0.65	0.60	0.75	0.45	1.35	1.60	0.45	<0.1
Ferro	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	5.50	<5	<5	<5	5.50	<5	<5	<5	<5	<5	5.00	<5	<5	<5	<5	<5
Mercurio	µg/L	0.45	0.30	0.15	0.20	0.15	0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.25
Litio	µg/L	1.10	0.65	0.30	0.35	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.45
Manganese	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nichel	µg/L	0.95	0.15	0.20	0.15	0.05	2.70	0.20	0.50	0.05	< 0.1	0.15	< 0.1	< 0.1	0.15	0.10	0.20	0.10	< 0.1	< 0.1	0.15	<0.1
Fosforo	mg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Piombo	µg/L	0.10	0.60	0.10	0.20	0.05	0.35	0.15	0.10	0.10	0.30	0.10	0.25	0.20	0.05	0.10	1.40	<0.1	0.10	0.25	0.15	<0.1
Rubidio	µg/L	0.10	0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.35	<0.1	<0.1	<0.1	0.05	<0.1
Selenio	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sodio	mg/L	0.03	0.05	0.03	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.06	0.10	0.05	0.11	0.07	0.06	0.06	0.01	0.05	0.05	0.11	0.09	0.02
Tallio	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Titanio	µg/L	0.25	0.20	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.05	0.05	0.10	< 0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	<0.1
Zinco	µg/L	1.60	9.50	0.30	1.15	<0.1	0.75	0.85	0.15	2.35	3.15	1.20	9.05	3.80	0.20	0.10	4.30	0.65	0.35	9.05	0.25	<0.1
Zirconio	µg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zolfo	mg/L	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Tabella 3: Dati *grezzi*. In verde: elementi con concentrazioni inferiori ai limiti di rilevanza strumentale; in giallo: elementi in concentrazioni rilevabili in parte dei campioni analizzati; in rosso: elementi in concentrazioni rilevabili in tutti i campioni analizzati. I valori di concentrazione sono espressi in µg/L.

Stabilimento		Stab 1	Stab 1	Stab 2	Stab 2	Stab 2	Stab 3	Stab 3	Stab 4	Stab 4	Stab 5	Stab 5	Stab 6	Stab 6	Stab 7	Stab 7	Stab 8	Stab 8	Stab 8	Stab 9	Stab 9	
Prelievo		P	D	P	D	DL	P	D	P	D	P	D	P	P	P	P	P sec	P prim	D	P	D	
Alluminio	µg/L	0.95	3.45	0.8	2.45	0.6	3.85	1.65	1.9	1.45	7	1.3	2.1	2.25	2.2	2.25	3.65	1.75	1.35	2.1	2.3	
Arsenico	µg/L	0.25	0.1		0.05																	0.05
Bario	µg/L				1.05			0.9			0.35	3.8						0.4	0.3			0.05
Cadmio	µg/L		0.1					0.05		0.25			0.2	0.4		0.05		0.1	0.15	0.15	0.2	
Rame	µg/L	0.7	1	0.25	0.6	0.25	0.75	0.25	1.05	0.8	0.8	1.85	1.5	0.9	0.55	0.5	0.65	0.35	1.25	1.5	0.35	
Ferro	µg/L						0.5				0.5											
Mercurio	µg/L	0.35	0.2	0.05	0.1	0.05																0.15
Litio	µg/L	1	0.55	0.2	0.25	0.1	0.1															0.35
Nichel	µg/L	0.85	0.05	0.1	0.05		2.6	0.1	0.4			0.05			0.05			0.1				0.05
Piombo	µg/L		0.5		0.1		0.25	0.05			0.2		0.15	0.1				1.3			0.15	0.05
Rubidio	µg/L																0.25					
Silicio	mg/L	0.005	0.03	0.005	0.02	0.005	0.025	0.025	0.02	0.035	0.075	0.025	0.085	0.05	0.035	0.04		0.025	0.03	0.085	0.065	
Titanio	µg/L	0.15	0.1																			
Zinco	µg/L	1.5	9.4	0.2	1.05		0.65	0.75	0.05	2.25	3.05	1.1	8.95	3.7	0.1		4.2	0.55	0.25	8.95	0.15	

Tabella 4: Dati *corretti*, ottenuti sottraendo ai dati *grezzi* le concentrazioni degli analiti presenti nel bianco. I valori di concentrazione sono espressi in µg/L.

		Stab 1	Stab 2	Lab 1	Stab 3	Stab 4	Stab 5	Stab 6	Stab 7	Stab 8 sec	Stab 8 pri	Stab 9
Alluminio	µg/L	2.5	1.65	-0.2	-2.2	-0.45	-5.7	0.15	0.05	-1.4	-0.4	0.2
Arsenico	µg/L	-0.15	0.05									0.05
Bario	µg/L		1.05		0.9		3.45			-0.4	-0.3	0.05
Cadmio	µg/L	0.1	0		0.05	0.25	0.2	0.2	0.05	-0.05		-0.2
Rame	µg/L	0.3	0.35		-0.5	-0.25	1.05	-0.6	-0.05	-0.15	0.9	-1.15
Ferro	µg/L				-0.5		-0.5					
Mercurio	µg/L	-0.15	0.05									0.15
Litio	µg/L	-0.45	0.05	-0.1	-0.1							0.35
Nichel	µg/L	-0.8	-0.05	-0.1	-2.5	-0.4	0.05		-0.05	-0.1		0.05
Piombo	µg/L	0.5	0.1		-0.2		-0.2	-0.05		-1.3		-0.1
Rubidio	µg/L									-0.25		
Silicio	mg/L	0.025	0.015			0.015	-0.05	-0.035	0.005	0.04	0.005	-0.02
Titanio	µg/L	-0.05										
Zinco	µg/L	7.9	0.85	-0.2	0.1	2.2	-1.95	-5.25	-0.1	-4.2	-0.3	-8.8

Tabella 5: Dati *comparati*, calcolati sottraendo le concentrazioni relative ai campioni prelevati *Prima* dell'immissione nei serbatoi (P) alle concentrazioni misurate nei campioni prelevati *Dopo* i serbatoi (D). In rosso: D>P; in verde: P>D. I valori di concentrazione sono espressi in µg/L.

Tabella 6: Valori di concentrazione minimi (Min) e massimi (Max) degli analiti relativi ai dati *corretti*, confrontati con i limiti di legge imposti dal D.L. n. 31 del 2001 per le acque potabili. I valori Min e Max sono stati ricalcolati considerando 5g di CO<sub>2</sub> disciolta per ogni litro d'acqua.

		Min	Max	D.L. n. 31 del 2001
Alluminio	µg/L	0.0030	0.035	200
Arsenico	µg/L	0.00025	0.0013	10
Bario	µg/L	0.00025	0.0053	1000
Cadmio	µg/L	0.00025	0.0013	3
Rame	µg/L	0.0013	0.0093	1000
Ferro	µg/L	0.0025	0.0025	200
Mercurio	µg/L	0.00025	0.0018	1
Nichel	µg/L	0.00025	0.013	20
Piombo	µg/L	0.00025	0.0065	10
Zinco	µg/L	0.00025	0.045	3000