



ALL. A)

*Ministero dell' Ambiente e della
Tutela del Territorio e del Mare*

**DIREZIONE GENERALE
PER LA TUTELA DEL TERRITORIO E DELLE RISORSE IDRICHE**

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00144 Roma Fax 06 57225193 Tel. 06 57225227/53

Oggetto: Massa e Carrara

Destinatario: Al Presidente
Regione Toscana

Indirizzo: Via Cavour, 18

Città: Firenze

Provincia: FI

C.A.P.: 50127

Fax: 055 4384880

Data: mercoledì 7 aprile 2010

N° pagine: compreso il frontespizio 3

Note:

Il m. [Signature]

RAPPORTO VERIFICA TRASMISSIONE

ORA : 07/04/2010 08:53
NOME : 0
FAX : 06
TEL : 06
SER.# : 000K9N192281

DATA,ORA : 07/04 08:51
FAX N./NOME : 00554384880
DURATA : 00:02:22
PAGINE : 03
RISULT : OK
MODO : STANDARD



*Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio e del Mare*

DIREZIONE GENERALE

PER LA TUTELA DEL TERRITORIO E DELLE RISORSE IDRICHE

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00144 Roma Fax 06 57225193 Tel. 06 57225227/53

Oggetto: Massa e Carrara

Destinatario: Al Presidente
Regione Toscana

Indirizzo: Via Cavour, 18

Città: Firenze

Provincia: FI

C.A.P.: 50127

Fax: 055 4384880

[Handwritten signature]
APL
Ch

Via

Istituto Superiore di Sanità

Viale Regina Elena, 299 00161-ROMA
Telefax: 06 49903118



ALL. E)

DA/FROM : Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria
(Cod. AMPP1) - Reparto Suolo e Rifiuti
Dott.ssa LOREDANA MUSMECI

A/TO: Istituto/Ente/altro *Min. Ambiente*

All'Attenzione di/Attention to: *Dr. DAL ROZZO LORENZO*

Telefax : *06/57225493*

OGGETTO :

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE DIREZIONE GENERALE PER LA QUALITÀ DELLA VITA <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> 15 DIC. 2008 </div> Prot. N. <i>8548/Ad/12</i>

[Handwritten signature]

NUMERO DI PAGINE TRASMESSE (INCLUSA LA PRESENTE) :

Data :

[Handwritten signature]
Per DR



Istituto Superiore di Sanità

MINUTA REPARTO

Istituto Superiore di Sanità
Prot 24/10/2008-0061942



Roma
VIALE REGINA ELI
QUINDI ROMA
TELEFONO 06 45001
TELEFAX 06 45001116
TELEGRAMMI 45001

Class: AMPP. IA. 12. 00 1

Fmi. N. 49291 AMPP/IA.12

Risposta al N. 18796 del 7/08/08

Allegati N. 1

Al Ministero dell'Ambiente
e della Tutela del Territorio e del Mare
Direzione Generale per la Qualità della Vita
Alla c.a. Dr. Gianfranco Mascazzini
Via Cristoforo Colombo n. 44
00147 Roma

e p.c. All'ISPRA
Servizio Interdipartimentale
Emergenze Ambientali
c.a. Ing. L. Arru
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma

Oggetto: Riduzione di 1/10 dei valori di legge dei limiti di rilevabilità relativi ad acque di falda e suoli (prot. 18796/QdV/V/DI/VII/VIII del 7.08.08).

In relazione alla problematica di cui all'oggetto si evidenzia quanto di seguito.

I metodi di analisi adottati dalla comunità scientifica nazionale ed internazionale (EPA, ISO, APHA-AWWA-WEF, APAT IRSA-CNR, UNI, ISS, ecc.) che prevedono l'impiego di apparecchiature dotate di alta risoluzione e sensibilità, in alcuni casi rispondono a quanto richiesto in oggetto; si riporta in allegato, una rassegna di metodi maggiormente utilizzati con i relativi limiti di rilevabilità per gli analiti di interesse.

Poiché non sempre è possibile raggiungere tali limiti, si rende necessaria, nella fase di pretrattamento del campione, l'adozione di una idonea tecnica di estrazione.

Si riportano di seguito alcune considerazioni a carattere generale applicabili a gran parte delle sostanze organiche.

- Per quanto riguarda le matrici acquose contenenti sostanze non volatili si può operare su campioni con volumi superiori ai 1000 mL (volume limite processato nella comune tecnica di laboratorio) con il minimo volume di estraente (1 mL), purificando l'estratto, se necessario, ridurre il volume per evaporazione del solvente ed eseguire l'analisi strumentale.
- Per sostanze volatili in matrici acquose è possibile effettuare una estrazione liquido-liquido dell'analita o, in alternativa, una estrazione dinamica dello spazio di testa (purge and trap). Nel primo caso si opera come precedentemente descritto ad eccezione della riduzione del volume per evitare perdite dell'analita mentre nel secondo caso si processano 10 - 25 mL di campione e si concentra il vapore desorbito dalla trappola nei primi piatti teorici della colonna cromatografica mediante crio-focalizzazione.

➤ Per le matrici solide contenenti sostanze non volatili, quando si renda necessario operare su campioni in quantità superiore a 100 g (quantità limite processata nella comune pratica di laboratorio), si possono effettuare estrazioni e purificazioni su più aliquote da 100 g ciascuna dello stesso campione, riunire gli estratti finali e ridurli ad un volume cui corrisponda una concentrazione di analita tale da raggiungere il limite di rilevabilità richiesto.

➤ Per le matrici solide contenenti sostanze volatili, prima di procedere con l'analisi strumentale, si deve avere la cura di impiegare nella fase di estrazione il minor volume possibile di solvente, di ottenere il minore volume di eluato possibile dalla fase di purificazione ed infine di evitare la fase di riduzione di volume.

Le procedure sopra riportate in modo sintetico, sono caratterizzate dall'indubbio vantaggio derivante dall'aumento di concentrazione dell'analita nel campione, però a loro volta generano una serie di svantaggi e/o inconvenienti quali:

- Aumento della concentrazione di eventuali sostanze interferenti.
- Maggiore consumo di solventi estraenti e sistemi purificanti.
- Maggiore produzione di rifiuti chimici pericolosi.
- Tempi di analisi più lunghi.
- Costi più elevati.

Un'altra problematica derivante dall'applicazione delle procedure di preconcentrazione del campione sopradescritte, risiede nel fatto che molti laboratori, sia pubblici che privati, hanno procedure certificate al fine di aderire ad idonei sistemi di qualità e le metodiche accreditate a tal fine, spesso, non prevedono dette procedure di preconcentrazione, pertanto potrebbero risultare difficoltoso per il laboratorio effettuarle.

Tutto ciò premesso, si ritiene che non sia possibile stabilire in modo univoco la possibilità o meno di raggiungere, in tutti i casi, i limiti di rivelabilità pari ad 1/10 della relativa concentrazione soglia di contaminazione (CSC) stabilita nel DL. vo 152/2006 e successive modifiche ed integrazioni, bensì tale aspetto andrà valutato, di caso in caso, in funzione del parametro e della matrice in studio e della metodologia applicata e/o applicabile.

Nel rimanere a disposizione per ogni eventuale chiarimento, porgo distinti saluti

Il Direttore del Dipartimento
Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

Dott. Alessandro di Domenico

20. 10. 08

[Signature]

20. 10. 08

[Signature]

20. 10. 08

[Signature]

20. x. '08

[Signature]

20-10-08

[Signature]

20-10-08

[Signature]

20-10-08

[Signature]
Anna Laura Fauriol

[Signature]

[Signature]
[Signature]

ACQUE	Valore Limite	1/10 del Valore Limite	Limite di rivelabilità
1,1-dicloroetilene	0,05 µg/L	0,005 µg/L	Metodo ISS (Rap. ISTISAN 07/31 - CAA.036.REV.00) # > <u>0,5 µg/L</u> Metodo IRSA 5150 (2003) # <u>0,1 µg/L</u> Metodo USEPA 8021B (1996/rev.2) # <u>0,07 µg/L</u> ST. METHODS 6200B (21° ediz. 2005) # <u>0,130 µg/L</u>
1,1,2,2-tetracloroetano	0,05 µg/L	0,005 µg/L	Metodo ISS (Rap. ISTISAN 07/31 - CAA.036.REV.00) # > <u>0,5 µg/L</u> Metodo IRSA 5150 (2003) # <u>0,1 µg/L</u> Metodo USEPA 8021B (1996/rev.2) # <u>0,07 µg/L</u> ST. METHODS 6200B (21° ediz. 2005) # <u>0,066 µg/L</u>
PCE (209 composti)	0,01 µg/L	0,001 µg/L	Metodo IRSA 5110 (2003) # <u>0,1 µg/L</u> (per singolo congenere) Metodo USEPA 8082 (1996/rev.0) # <u>0,005-0,025 µg/L</u> (secondo congenere)
Alarin	0,03 µg/L	0,003 µg/L	Metodo ISS (Rap. ISTISAN 07/31 - CAC.015.REV.00) # <u>0,02-0,05 µg/L</u> Metodo IRSA 5060 (2003) # <u>0,05 µg/L</u> (limite di quantificazione) Metodo USEPA 8080A (1994/rev.1) # <u>0,004 µg/L</u> ST. METHODS 6630C (21° ediz. 2005) # <u>0,004 µg/L</u>
Dieldrin	0,03 µg/L	0,003 µg/L	Metodo IRSA 5060 (2003) # <u>0,05 µg/L</u> (limite di quantificazione) Metodo USEPA 8080A (1994/rev.1) # <u>0,002 µg/L</u> ST. METHODS 6630C (21° ediz. 2005) # <u>0,002 µg/L</u>
SUOLI	Valore Limite	1/10 del Valore Limite	Limite di rivelabilità
Cloruro di vinile	0,01 mg/kg	0,001 mg/kg	Metodo USEPA 8021B (1996/rev.2) # <u>0,1 µg/L</u> Metodo USEPA 8260B (1996/rev.2) # <u>5 µg/kg</u> (limite di quantificazione)
1,2-dibromoetano	0,01 mg/kg	0,001 mg/kg	Metodo USEPA 8011 (1992/rev.0) # <u>0,03 µg/L</u>
Esaclorobenzene	0,05 mg/kg	0,005 mg/kg	Metodo USEPA 8121 (1994/rev.0) # <u>5,6 µg/L</u>
Pentaclorofenolo	0,01 mg/kg	0,001 mg/kg	Metodo USEPA 8270C (1996/rev.3) # <u>0,66 mg/kg</u>
2,4,6-triclorofenolo			Metodo IRSA 19a (1993) # <u>0,1 mg/kg</u>
Pesticidi clorurati	0,01 mg/kg (singole specie)	0,001 mg/kg (singola specie)	Metodo USEPA 8081A (1996/rev.1) # <u>0,34-1,80 µg/L</u>
Pesticidi fosforati			Metodo USEPA 8141A (1994/rev.1) # <u>2,0-40,0 µg/kg</u>

M
ACZ
U

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE
DIREZIONE GENERALE PER LA QUALITÀ DELLA VITA
12 OTT. 2007
Protocollo n. 5215/2007

Protocollo n. 05/10/2007-0050834
Class: AMPF. 1A. 12.00

Istituto Superiore di Sanità

Roma, ALL. 9
VIALE REGINA ELENA, 299
00161 ROMA
TELEGRAMMI: ISTISAN ROMA
TELEFONO: 06 49901
TELEFAX: 06 49907111
http://www.iss.it

Prot. N. 9666 AMPF/10.12

Ministero Ambiente e
Tutela del Territorio e del Mare
Direzione Generale
Servizio Qualità della Vita
c.a. dott. G. Muscazzini
Via C. Colombo, 44
00147 R. O M A.

Risposta al N. 5215/2007 del 02/10/07

Allegati

Oggetto: LIMITI DI RIVELABILITÀ PER I PARAMETRI 1,2,3-TRICLOROPROPANO E 1,2-DIBROMOETANO FISSATI DAL D.LGS. 152/06: RICHIESTA DI PARERE (PROT. 5215/QD V/DE-VII/VIII) DEL 22/02/2007.

Con riferimento alla richiesta in oggetto, si forniscono i seguenti elementi di risposta sulla base delle prove effettuate in laboratorio e delle informazioni attualmente disponibili.

Il limite di rivelabilità di un metodo analitico (MDL) è definito come la più piccola concentrazione di analita in un campione in esame che è possibile dosare con una probabilità statistica non inferiore al 99 %. Il suo valore è strettamente connesso alla procedura applicata, in quanto risulta influenzato dalle modalità di prelievo e conservazione del campione, dalle eventuali tecniche di preconcentrazione e purificazione, nonché dalla tipologia e dalle prestazioni della strumentazione utilizzata. Inoltre può variare considerevolmente in funzione delle caratteristiche della matrice, della presenza di specie interferenti e della riproducibilità di alcune condizioni sperimentali. È dunque evidente come la stima del suo valore non possa essere effettuata in base a considerazioni di carattere teorico, ma a seguito dell'espletamento di specifiche prove sperimentali condotte in condizioni rigorosamente controllate. Il dato così acquisito deve essere verificato periodicamente ed è comunque applicabile fin quando non venga alterata la procedura analitica e/o il tipo, la configurazione e lo stato di efficienza dell'apparecchiatura impiegata.

Nel caso specifico dei due parametri in oggetto, le procedure più idonee per il controllo analitico di campioni di acqua sotterranea si basano sull'impiego di una tecnica di estrazione ed arricchimento degli analiti (mediante dibattimento con solvente organico o campionamento dinamico dello spazio di testa) seguita dall'analisi gascromatografica con rivelatore a cattura di elettroni o a selezione di massa. L'utilizzo di quest'ultimo rivelatore è normalmente richiesto al fine di dissipare ogni possibile dubbio sull'identificazione dei microinquinanti esaminati.

Le apparecchiature gascromatografiche attualmente in commercio sono caratterizzate da sensibilità estremamente differenti tra di loro soprattutto in dipendenza

M
P. 202

della tipologia e delle peculiarità costruttive del rivelatore impiegato. La risposta strumentale è inoltre influenzata dalla larghezza dei picchi cromatografici, ovvero, principalmente, dal diametro interno della colonna cromatografica, dal sistema di introduzione del campione e dal programma termico del forno cromatografico.

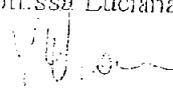
Alla luce di tali considerazioni, non essendo possibile esaminare l'effetto delle numerosissime combinazioni sperimentali sul limite di rivelabilità raggiungibile per i due composti in questione, si è ritenuto opportuno testare esclusivamente la configurazione strumentale più comunemente impiegata nei laboratori pubblici di controllo, composta da un gascromatografo capillare interfacciato ad un rivelatore a selezione di massa di tipo quadrupolare. A tal fine sono state iniettate in modalità *splitless*, all'interno di una colonna capillare (lunga 50 m) di tipo *medium bore* (320 µm ID) con fase stazionaria mediamente polare (5 µm di OV 17), soluzioni organiche (1,0 µL) contenenti i due microinquinanti in concentrazioni scalari. Durante la programmazione di temperatura sono state valutate le risposte dello spettrometro di massa provvisto di una sorgente ad impatto elettronico ed operante in modalità *Selected Ion Monitoring* (ioni 107, 109 e 188 per l'1,2-dibromoetano; 75, 110 e 112 per l'1,2,3-tricloropropano). In tali condizioni sono stati osservati i seguenti limiti di rivelabilità strumentale (IDL), ognuno dei quali inteso come la concentrazione di analita in grado di produrre un segnale superiore a 5 volte il rapporto segnale/rumore: 0,5 e 2,0 µg/L rispettivamente per l'1,2-dibromoetano e per l'1,2,3-tricloropropano.

Dal momento che la normativa vigente in materia di bonifiche prescrive l'applicazione di metodi in grado di raggiungere un MDL inferiore a 0,001 µg/L per entrambi i parametri in questione, l'impiego della procedura strumentale testata sarebbe possibile solo esclusivamente previa un'elevata preconcentrazione del campione in esame. Ciò implicherebbe la necessità di processare volumi elevati di campione (2 L o più) applicando l'estrazione liquido-liquido o, in alternativa, il campionamento dinamico dello spazio di testa (da aliquote non inferiori a 20 mL di campione e per un tempo estremamente lungo) utilizzando un dispositivo *Purge and Trap* da interfacciare al gascromatografo tramite una trappola capillare criogenica.

Occorre, inoltre, osservare che la determinazione quantitativa dei due microinquinanti a livelli inferiori a 0,001 µg/L sarebbe potenzialmente affetta da un elevato errore analitico a causa sia di possibili contaminazioni (ad es. impurezze nei solventi, nella vetreria e nei materiali impiegati; effetti memoria da parte dell'adsorbente impiegato nel dispositivo *Purge and Trap*; contaminazione incrociata dei campioni durante la loro conservazione; inefficiente bonifica periodica dell'ambiente di lavoro) che di perdite all'atto del campionamento (gorgogliamenti di aria e/o rimescolamenti turbolenti del campione durante il riempimento delle bottiglie o il successivo travaso). Tali incertezze potrebbero essere contenute solo operando in particolari condizioni ambientali (stanze e attrezzature appositamente dedicate all'analisi in ultra-tracce) ed impiegando reagenti di elevatissima purezza nonché personale altamente qualificato sia nel prelievo che nelle successive manipolazioni del campione.

Si resta a disposizione per ogni altra eventuale richiesta in merito.

Il Direttore del Dipartimento
Ambiente e Connessa Prevenzione
Primaria (dott.ssa Luciana Gramiccioni)





B MINUTA REPARTO



MINUTA

Istituto Superiore di Sanità

00167 Roma,

VIALE REGINA ELENA, 298
TELEGRAMMI: ISTISAN ROMA
TELEFONO: 06 49801
TELEFAX: 06 49887118
http://www.iss.it

N. 039024 AMBP/1A.12

Risposta al Foglio del 13 agosto 2004

N. 16322/Adv/DI (B)

Allegati N. 9

Istituto Superiore di Sanità
22/10/2004-0051321



OGGETTO: class AMPP1A12

Spett.le Ministero Ambiente
e Tutela del Territorio
Servizio Qualità della Vita
c.a. dott. G. Mascazzini
Via C. Colombo, 44
00147 ROMA

AL. D)

e.p.c. Spett.le APAT
Servizio Interdipartimentale
per le Emergenze ambientali
c.a. Ing. L. D'Aprile
Via Brancati, 48
00144 ROMA

Oggetto: Sito di bonifica di interesse nazionale di Venezia-Porto Marghera.

Nella Conferenza dei Servizi decisoria del 6 agosto 2004 per il sito di interesse nazionale "Porto Marghera" si è stabilito che è necessario provvedere alla rimozione degli hot spots, definiti nella stessa sede, almeno in fase di prima applicazione, come i casi di inquinamento che superino di oltre 10 volte il valore tabellare per i suoli e di 10 volte il valore tabellare per le acque, relativamente ai parametri persistenti, molto tossici e cancerogeni. Al fine di pervenire ad una uniformità di valutazione si riporta di seguito l'elenco delle sostanze definibili cancerogene e/o molto tossiche e/o persistenti, presenti nella Tabella 1 e Tabella 2 - Allegato 1 - del DM 471/99 ed alcune ulteriori sostanze per le quali questo Istituto ha fornito proposte di concentrazioni limite nei suoli e nelle acque, in quanto maggiormente riscontrabili in siti contaminati.

Si evidenzia che tale elenco va inteso come minimale e revisionabile.

I criteri adottati per la definizione di tale elenco sono improntati al principio di cautela e possono essere così brevemente descritti:

⇒ CANCEROGENO: la classificazione di riferimento è quella adottata a livello UE in base alla dir. 67/548/CEE e successive modifiche ed integrazioni.

Ove una sostanza non sia classificata cancerogena di categoria 1, 2 o 3 dalla Unione Europea, bensì lo sia da

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO
DIREZIONE GENERALE PER LA QUALITÀ DELLA VITA
22 OTT. 2004
Protocollo n. 1005/2004

Handwritten signature

Mod. 2103

ALLEGATO 1

SOSTANZE NORMATE DAL D.M. 471/99 (Tabella 1+Tabella2 - Allegato1)				
CAS	Composti	Classificazione UE	Classificazione EPA	Persistenza
7440382	Arsenico		A	-
7440417	Berillio	carc.cat.2; T+	B1	-
7440439	Cadmio		B1	-
18540299	Cromo VI	carc.cat.2	A	-
7439976	Mercurio			+
7440020	Nichel	carc.cat.3	A	-
7439921	Piombo			+
7440280	Tallio	T+		-
71432	Benzene	carc.cat.1	A	+
108863	Toluene			+
56553	Benzo(a)antracene	carc.cat.2	B2	+
50326	Benzo(a)pirene	carc.cat.2	B2	-
205992	Benzo(b)fluorantene	carc.cat.2	B2	-
207089	Benzo(k)fluorantene	carc.cat.2	B2	-
218019	Crisene	carc.cat.2	B2	-
53703	Dibenzo(a,h)antracene	carc.cat.2	B2	-
193395	Indenopirene		B2	-
129000	Primo			+
74575	clorometano	carc.cat.3	C	-
75092	diclorometano	carc.cat.3	B2	-
67663	triclorometano	carc.cat.3	B2	-
75014	cloruro di vinile	carc.cat.1	A	-
107082	1,2-dicloroetano	carc.cat.2	B2	+
79005	1,1,2-tricloroetano		C	-
79016	tricloroetilene	carc.cat.2	B2	+
78345	1,1,2,2-tetracloroetano	T+	C	+
127184	tetracloroetilene	carc.cat.3	C-B2	+
75343	1,1-dicloroetano		C	-
71556	1,1,1-tricloroetano			+
75252	tribromometano		B2	-
124481	dibromoclorometano		C	-
75274	bromodiclorometano		B2	-
98953	nitrobenzene	carc.cat.3		-
528290	1,2-dinitrobenzene	T+		-
99850	1,3-dinitrobenzene	T+		-
108907	monoclorobenzene			+
95501	1,2-diclorobenzene			+
106467	1,4-diclorobenzene		C	+
120821	1,2,4-triclorobenzene			+
118741	esaclorobenzene	carc.cat.2	B2	+
95578	2-clorofenolo			+
88062	2,4,6-triclorofenolo	carc.cat.3		-
87865	pentaclorofenolo	carc.cat.3; T+	B2	+
62533	Anilina	carc.cat.3		-
90040	o-Anisidina	carc.cat.2		-
15872608	Alaclor	carc.cat.2		-
308002	Aldrin	carc.cat.3	B2	-
56899	γ-esacloroesano (lindano)		B2-C	+
57749	Clordano	carc.cat.3		-
72548	DDD		C	-
50293	DDT	carc.cat.3	B2	+
72559	DDE		C	-
60571	Dieldrin	T+	B2	+
72208	Endrin	T+		-
1338363	PCB		B2	+
79061	Acrlammide	carc.cat.2	B2	-
	Diossine e furani			+

* Classificato da International Agency Research on Cancer (IARC) come "cancerogeno per il sistema circolatorio umano nel Gruppo 1 (IARC Report on Carcinogens US Dep. Of Health and Human Service)

Handwritten signature and initials:

 Car APZ

ALLEGATO 2

Sostanze non normate dal D.M. 471/99 e per le quali l'ISS ha fornito proposta di concentrazione limite nei suoli e nelle acque					Concentrazione Limite proposta da ISS		
CAS	Composti	Classificazione UE	Classificazione EPA	Persistente	Suolo Res. (mg/kg)	Suolo Ind. (mg/kg)	Acque (µg/l)
83329	Acenaphthene				5	50	5
120127	Anthracene			+	5	50	5
86737	Fluorene			+	5	50	5
91203	Naphthalene			+	5	50	5
85018	Phenanthrene			+	5	50	5
56235	Carbon tetrachloride		B2	+	0,1	5	0,15
105679	Dimethylphenol, 2,4-			+	0,1	25	40


 APC
