



Università  
Ca'Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in  
Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Inquinanti organici persistenti nel  
Permafrost: metodo, applicazione ed  
implicazioni ambientali**

**Relatore**

Prof. Andrea Gambaro

**Correlatrici**

Dott.ssa Elena Argiriadis

Dott.ssa Rachele Lodi

**Laureando**

Emanuele Spadati

Matricola 850696

**Anno Accademico**

2020 / 2021



# INDICE

Premessa: scopo della tesi e struttura del lavoro.....	5
1. INTRODUZIONE.....	7
1.1 Permafrost .....	8
1.1.1 Cenni storici .....	8
1.1.2 Caratteristiche del permafrost .....	10
1.1.3 Permafrost e crisi climatica.....	15
1.1.4 Area di studio .....	19
1.2 I composti organici persistenti (POPs).....	20
1.2.1 I policlorobifenili (PCB) .....	25
1.2.2 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA).....	33
1.2.3 Esaclorobenzene (HCB).....	41
2. MATERIALI e METODI .....	44
2.1 Materiali e Strumentazione .....	45
2.1.1 ASE .....	45
2.1.2 Turbovap II .....	45
2.1.3 Colonnine SPE .....	46
2.1.4 GC-MS/MS .....	47
2.1.5 Siringa analitica.....	51
2.1.6 Solventi, reagenti e standard .....	51
2.2 Quantificazione .....	51
2.2.1 Risoluzione.....	58
2.2.2 Limite di rilevabilità e di quantificazione strumentale .....	59

2.3 Messa a punto del metodo.....	62
2.3.1 Decontaminazione.....	63
2.3.2 Estrazione.....	63
2.3.3 Purificazione .....	64
2.3.4 Qualità del dato analitico e validazione del metodo .....	65
2.3.5 Applicazione metodo su materiale certificato.....	71
3. RISULTATI e DISCUSSIONE .....	77
3.1 Struttura finale della metodica .....	78
3.2 Applicazione su campioni reali.....	78
3.2.1 Idrocarburi policiclici aromatici.....	80
3.2.2 Policlorobifenili ed esaclorobenzene .....	82
3.2.3 Discussione dei risultati su tre siti di campionamento esemplificativi	86
4. CONCLUSIONI.....	94
5. APPENDICE.....	97
5.1 Risultati analisi.....	98
5.2 Condizioni strumentali .....	104
5.3 Lista delle abbreviazioni .....	106
5.4 Indice delle figure .....	107
5.5 Indice delle tabelle .....	110
6. SITOGRAFIA e BIBLIOGRAFIA .....	112

## **Premessa: scopo della tesi e struttura del lavoro**

In questo lavoro di tesi si è voluto approfondire la conoscenza dei livelli di inquinanti organici persistenti presenti in regioni remote, in particolare analizzando campioni di permafrost (sedimenti) di un bacino idrologico costiero affacciato sul Mare di Beaufort. Lo scopo è di stimare la misura in cui il permafrost possa diventare una fonte secondaria importante di inquinanti organici. Questo si è reso necessario dopo i numerosi sforzi a livello internazionale (Convenzione di Ginevra 1979 e di Stoccolma 2001) compiuti per prevedere i possibili danni della fusione dei ghiacci provocato dal riscaldamento globale, causato principalmente dall'inquinamento antropico. In questo contesto l'obiettivo principale di questa tesi è la messa a punto di un metodo analitico per la determinazione di analiti in matrice sedimentaria. In particolare, le classi di composti ricercate sono:

- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)
- Policlorobifenili (PCB)
- Esaclorobenzene (HCB)

Il primo capitolo introduttivo tratta le caratteristiche chimico-fisiche, le sorgenti e la tossicità di questi composti, una panoramica geomorfologica sul permafrost e una caratterizzazione dei siti di campionamento. Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione del progetto Horizon 2020 *Nunataryuk* (EU grant agreement No.773421) che sta alla base di questo lavoro di tesi. Nel capitolo successivo si descrivono gli strumenti e la messa a punto del metodo utilizzato per l'analisi. Nel quarto vengono esposti e discussi i dati ottenuti da campioni reali di permafrost a varie profondità, mentre il capitolo finale si pone a chiusura e commento dell'intero lavoro.

Il progetto *Nunataryuk* si ripropone di indagare le dinamiche di cambiamento a cui il permafrost nella regione artica è soggetto.

Le coste artiche corrispondono al 34% di quelle mondiali, sono un ambiente scarsamente abitato e non soggetto all'inquinamento "diretto" di attività industriali.

Questa è una zona molto importante per la ricerca, per la grande biodiversità che ha permesso finora alle popolazioni indigene di sopravvivere. Questo territorio così interessante è però minacciato da una continua espansione industriale (mineraria e dei trasporti in particolare) ed anche dal cambiamento climatico che ne sta mettendo a dura prova i delicati equilibri.

Il territorio in oggetto risulta sempre più affetto dalla degradazione qualitativa del permafrost e questo porta a danni sia economici (es. manutenzione infrastrutture) sia ambientali. Di nostro specifico interesse è l'ipotesi per cui il permafrost formi dei clatrati, strutture molecolari a gabbia per cui nel corso dei secoli siano rimasti intrappolati al suo interno quantità ingenti di contaminanti organici e minerali. Questi, se liberati in atmosfera, potrebbero peggiorare ulteriormente la già critica situazione ambientale per effetto serra (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) o per il buco dell'ozono (NO<sub>x</sub>).

Un altro effetto da non sottovalutare è l'impatto ormai dimostrato degli inquinanti sulla fauna e quindi sulle popolazioni che basano il loro sostentamento su di essa. L'obiettivo principale del progetto è quindi valutare l'impatto sull'ambiente che può avere la fusione del Permafrost per sviluppare future strategie efficaci che possano preservare questo habitat (*Project Description - Nunataryuk, 2021*).

## **1. INTRODUZIONE**

## 1.1 Permafrost

### 1.1.1 Cenni storici

Il permafrost è stato descritto per la prima volta in epoca medievale (1598). Venne analizzato scientificamente nel 1757 e le prime spedizioni nell'artico canadese avvennero alla fine del XIX secolo. Nel 1927 M. I. Sumgin coniò il termine “Permanent Frost” e nell'anno successivo Nikiforoff stese la prima mappa del permafrost canadese (Figura 1).

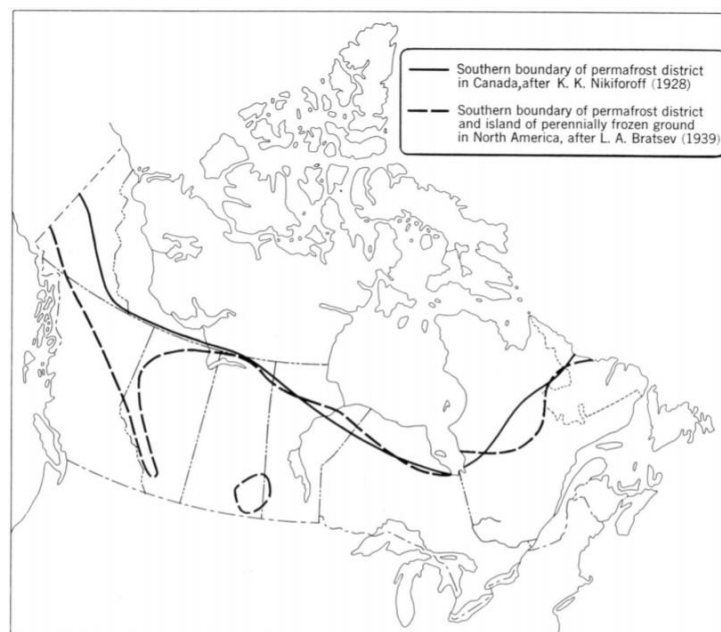


Figura 1: mappa storica del permafrost canadese (1928)

Nel 1998 Van Everdigen diede la prima definizione scientifica di permafrost accettata dalla International Permafrost Association (IPA), associazione istituita nel 1983 per diffondere lo studio e le conoscenze sul permafrost: “Terreno, suolo o roccia che include ghiaccio e materiale organico, che rimane sotto 0 °C per almeno due anni consecutivi”.

Una ulteriore definizione oggi accettata è quella secondo cui: “*Permafrost is a state not a thing.*” Il permafrost è quindi una particolare condizione termica del



sottosuolo molto diffusa nei climi freddi che attualmente interessa circa il 25% della superficie terrestre. Per definizione il permafrost include qualsiasi substrato (terreno, detrito, roccia ecc.) che rimane congelato per almeno due anni consecutivi. La maggior parte del permafrost è localizzato nelle regioni Artiche ed Antartiche ma è presente anche nelle regioni montuose più elevate delle medie latitudini come le Alpi. L'organizzazione meteorologica mondiale (*World Meteorological Organization* - WMO) ha inserito la temperatura del permafrost e lo spessore dello strato attivo tra le *Essential Climate Variables* (ECV) ovvero le variabili essenziali per valutare gli impatti dei cambiamenti climatici a livello globale. È facile dunque comprendere come questa materia sia in continua evoluzione e il suo studio permetta anche di far luce sui cambiamenti climatici che si sono susseguiti lungo le ere geologiche.

La spinta data alla ricerca su questo territorio è dovuta in gran parte all'istituzione del *Canadian International Polar Year* (IPY) nel 1882, che nel 2007 ha visto la sua quarta edizione.

Per quanto riguarda più nello specifico le zone artiche è stato poi istituito nel 1991 l'*Artic Monitoring and Assessment Programme* (AMAP), un programma a cui aderiscono gli stati membri. L'AMAP ha come obiettivo quello di monitorare e valutare lo stato della regione artica rispetto ai problemi di inquinamento e cambiamento climatico. Documentare livelli, tendenze, percorsi e processi ed effetti sugli ecosistemi e sugli esseri umani e proporre azioni per ridurre le minacce associate che devono essere prese in considerazione dai governi. Produrre valutazioni basate sulla scienza per informare le politiche e aiutare nei processi decisionali. Il Consiglio Artico, formalmente istituito nel 1996 con la Dichiarazione di Ottawa, è il principale forum intergovernativo che promuove la cooperazione, il coordinamento e l'interazione tra stati, popoli indigeni e altri abitanti dell'Artico su questioni comuni di quella regione, in particolare: sviluppo sostenibile e protezione ambientale nell'Artico (Arctic Council, 2020).

### **1.1.2 Caratteristiche del permafrost**

Il permafrost è un fenomeno che si può verificare in regioni fredde, soggette a fenomeni periglaciali, come accennato in precedenza, include qualsiasi substrato che rimane congelato per almeno due anni consecutivi. In generale, la temperatura del terreno dipende dalla variabilità di quella atmosferica e le variazioni sono collegate alla scala temporale considerata. La variabilità diurna della temperatura coinvolgerà infatti soltanto lo strato superficiale del terreno, mentre quella stagionale avrà effetto a profondità maggiori.

La Figura 2 mostra le condizioni termiche di un substrato a clima freddo in cui la temperatura media sia di circa 0 °C. Questo tipo di substrato è composto da due stratificazioni principali: la prima detta “strato attivo”, la seconda è il permafrost vero e proprio che si trova al di sotto dello strato attivo ed è, per definizione, ad una temperatura continuamente inferiore a zero gradi. Il permafrost può raggiungere profondità oltre il chilometro in regioni come la Siberia, l’Alaska o il Canada (Enciclopedia Treccani, 2020); si può trovare nelle regioni polari ma anche ad elevate altitudini in montagna o al di sotto degli oceani. (CPA, 2021).

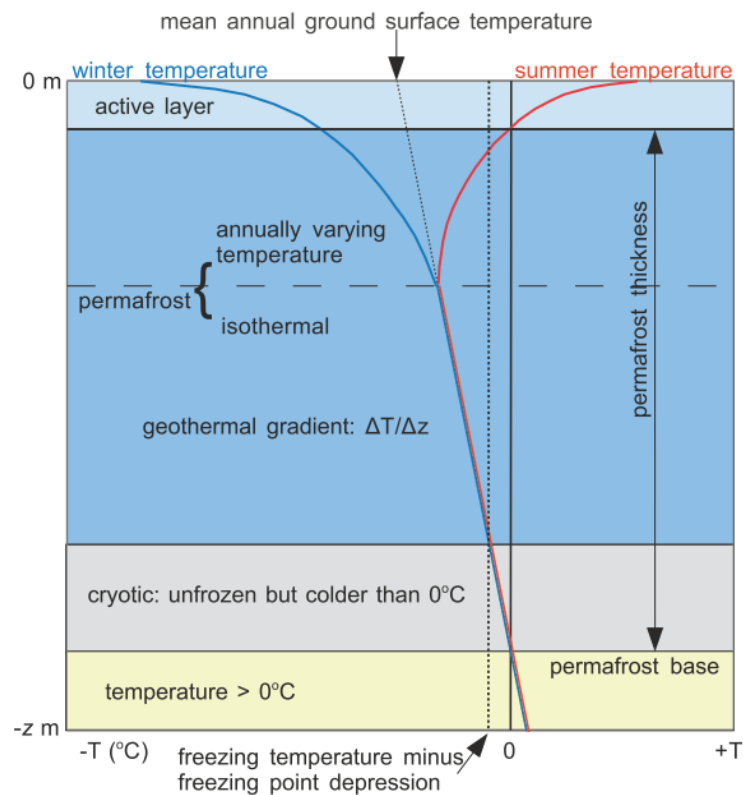


Figura 2: profilo schematico delle condizioni termiche di un substrato soggetto a permafrost. Linea blu: tipico profilo di temperatura invernale. Linea rossa: profilo di temperatura estiva. Linea tratteggiata orizzontale: tavola del permafrost. Linea puntata verticale: temperatura di congelamento corretta per i sali disciolti (Van Huissteden, 2020).

Il permafrost viene poi ulteriormente suddiviso in due sezioni: la parte superiore di permafrost, che varia la temperatura stagionalmente e quella inferiore a temperatura costante. Prima della base del permafrost è presente uno strato, detto criotico, che mantiene le temperature al di sotto di 0 °C ma potrebbe non essere sempre congelato a causa dei sali disciolti nelle acque. L'ultimo, infine, è lo strato profondo, in cui le temperature tornano a crescere per effetti geotermici (French, 2017; Van Huissteden, 2020).

Il permafrost è la condizione di una porzione di substrato che gode di grande stabilità. Solo la parte più vicina allo strato attivo può subire fenomeni stagionali di

contrazione e dilatazione. Sulla base di tali fenomeni, possiamo definire la presenza eventuale di due tipi di ghiaccio: quello “congenito”, dovuto alla prima formazione, che non si è mai scongelato ed il ghiaccio “aggiunto”, formatosi in tempi successivi all’interfaccia tra strato attivo e permafrost.

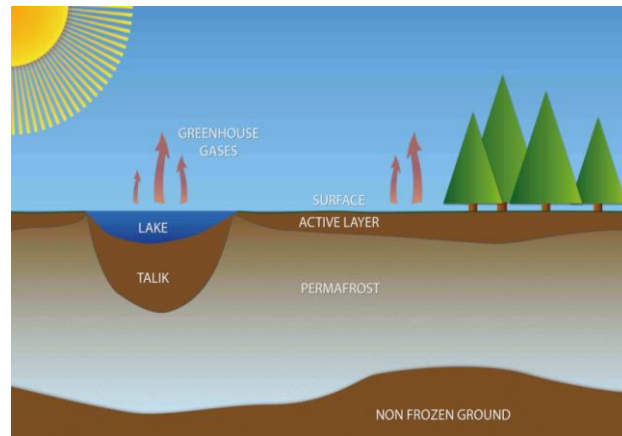


Figura 3: stratificazione del permafrost (Project Description - Nunataryuk).

Le aree in cui si osservano fenomeni di permafrost sono classificate (Figura 4) in base ad alcune caratteristiche:

- permafrost continuo: presente nelle zone circumpolari, come quelle artiche di tundra o ad elevate altitudini in montagna.
- permafrost discontinuo e sporadico: zone particolarmente soggette a fenomeni termocarsici in cui la vegetazione forestale è preponderante.

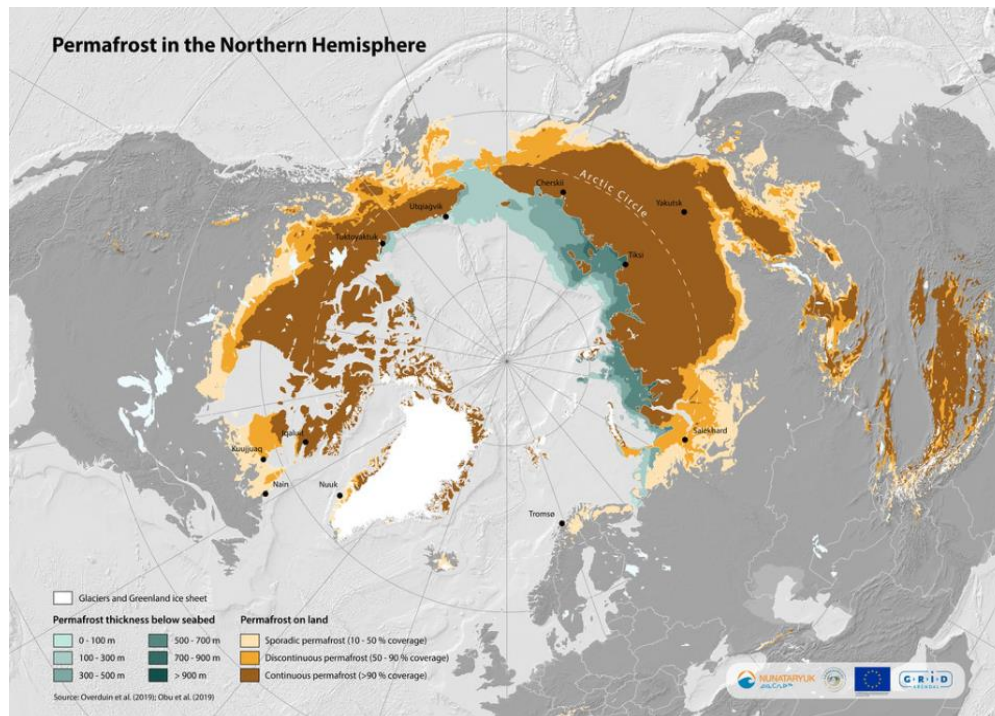


Figura 4: mappa del permafrost nell'emisfero boreale aggiornata al 2019. Per le regioni continentali il marrone scuro indica permafrost continuo, mentre l'arancione e l'ocra indicano rispettivamente permafrost discontinuo e sporadico.

Nelle regioni in cui è presente il permafrost si possono trovare particolari forme e fenomeni geomorfologici, descritte di seguito, che possono essere indicatrici della sua evoluzione nel tempo.

Fessure e Cunei di ghiaccio: a causa della contrazione termica dovuta al ciclo stagionale dello strato attivo, il permafrost può formare delle fessure che vengono riempite di acqua e danno origine ai cunei di ghiaccio (*ice-wedges*). Questi possono avere spessore e profondità molto varia (da scala metrica a decametrica) (Figura 5).

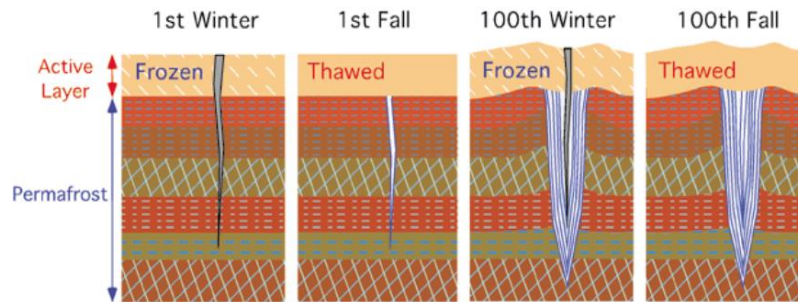


Figura 5: formazione di cunei di ghiaccio (amerisurv.com)

Pingo e Palsa: queste due forme sono tumuli di ghiaccio ricoperti dal terreno ed hanno un aspetto collinare con un'altezza variabile dai 5 ai 70 m. Si formano grazie ad una massa di acqua che, ghiacciandosi nel periodo invernale, si espande e viene spinta verso l'alto da pressioni idrostatiche o criostatiche (l'aumento di volume dovuto alla formazione di ghiaccio è circa il 9% rispetto all'acqua liquida e provoca un aumento di pressione) (Figura 6). Con il passare degli anni possono scomparire, ma ci si accorge della loro evoluzione perché spesso ne risulta un lago subcircolare formato dal ghiaccio fuso, circondato da una corona di creste dovute alla spaccatura del terreno.



Figura 6: sezione di un Pingo (thereaderwiki.com)

Termocarsismo: fenomeni carsici governati dalla variazione della temperatura in regime di gelo-disgelo, utilizzati come indicatori della degradazione del permafrost. Una regione termocarsica è spesso riconoscibile grazie alla presenza di numerosi laghi (Figura 7).

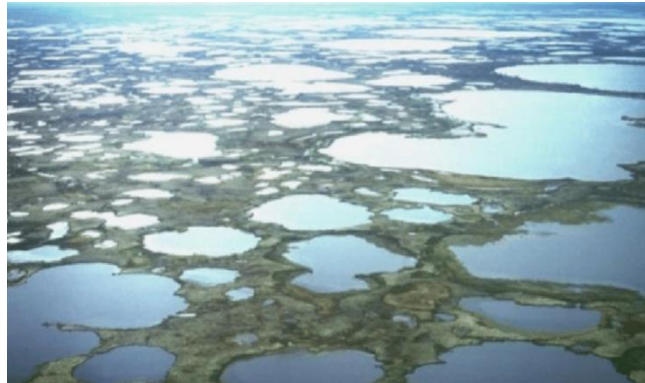


Figura 7: regione termocarsica nel parco naturale di Nadym-pur, Russia. (foto di S. Kirpotin 1999)

In anni recenti si è dimostrato che questi fenomeni sono sensibili anche ad una piccola variazione della temperatura atmosferica. Ad esempio, in stagioni estive particolarmente calde, si hanno fenomeni di termocarsismo o erosione con effetti pressoché irreversibili sulla fusione del permafrost (Farquharson et al., 2019).

### **1.1.3 Permafrost e crisi climatica**

Le regioni in cui è presente il permafrost fino alla fine del '900 non sono state al centro dell'attenzione, in quanto non si riteneva che fossero cruciali per il cambiamento climatico. Nel XXI secolo, grazie anche all'istituzione di enti come l'*Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, sono stati pubblicati alcuni dati sulla base di previsioni che delineano il ruolo del cambiamento climatico in ambienti di permafrost fino al 2300. Particolare attenzione è stata data al fatto che nel substrato soggetto a permafrost si siano accumulate ingenti quantità di composti nocivi per l'ambiente, che se rilasciati potrebbero peggiorare il quadro ambientale e climatico già precario.

Nell'ultimo decennio si è finalmente iniziato a prestare una maggiore attenzione alle comunità indigene delle regioni artiche, nell'ottica di preservare la loro sovranità alimentare basata su caccia e pesca, a rischio per la migrazione degli animali verso zone sempre più lontane, con habitat più adatti alla loro sopravvivenza (Kulkarni et al., 2012).

Il disgelo comporta un effetto diretto sull'inquinamento: specie organiche come CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> disciolti in acqua (solubilità in acqua 1.48 g L<sup>-1</sup> e 0.024 g L<sup>-1</sup> rispettivamente a 25 °C), potenti gas serra, possono essere emesse in atmosfera una volta rimobilizzate per termocarsismo. Si prevede (in base allo scenario RCP8.5 pubblicato dall'IPCC) che entro il 2300 le emissioni di composti organici raddoppieranno a causa di fenomeni di disgelo improvviso (Serikova et al., 2019; Turetsky et al., 2020).

Nell'ultimo decennio ci si è concentrati sulla previsione dell'aumento dello spessore di strato attivo da 15 a 25 cm tra il 1990 e il 2010, con conseguente riduzione del permafrost. In 6 anni dal 1899 la temperatura dell'aria ad Herschel Island, in Canada, è cresciuta di 2.5 °C, mentre è salita di 5,0 °C nel quinquennio 2003-2007, mostrando come la velocità di riscaldamento sia raddoppiata nel corso di un secolo. Per quanto riguarda invece la temperatura del terreno artico nel XX secolo è cresciuta di 1.9 °C a 20 m di profondità e di 2.6 °C vicino alla superficie (1 m), dimostrando che sia dovuto principalmente al riscaldamento globale (Burn & Zhang, 2009; Harden et al., 2012).

Questo ha fatto sì che il permafrost si sia ritirato del 7% circa tra il 1900 ed il 2007 (Lemmen et al., 2007).

Il 15% del territorio globale è soggetto a permafrost e costituisce un bacino di circa il 60% di carbonio organico, soprattutto sottoforma di anidride carbonica e metano (Schuur et al., 2015; Turetsky et al., 2020).

Un ambiente in regime di permafrost in equilibrio fa sì che sia favorito l'accumulo di sostanze organiche poiché le reazioni di degradazione sono molto lente a temperature medie sotto lo zero. Il riscaldamento globale può trasformare questi



*reservoir* di inquinanti in sorgenti secondarie degli stessi, nel momento in cui le temperature dovessero alzarsi e il permafrost fondersi. Si libererebbero così gas serra come CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, composti azotati come il protossido di azoto (N<sub>2</sub>O), oltre a una varietà di composti organici in tracce e metalli come il mercurio (Hg).

Tra gli scenari climatici futuri pubblicati dall'IPCC, è stata calcolata rispettivamente una perdita di superficie in regime di permafrost di circa 4 milioni di km<sup>2</sup> nel caso si mettessero in atto azioni di contenimento del riscaldamento globale (RCP4.5), che sarebbe invece tra i 6 e i 16 milioni di km<sup>2</sup> se la situazione rimanesse quella odierna (RCP8.5). Per ottenere una situazione simile allo scenario RCP4.5, l'umanità dovrebbe ridurre del 75% il consumo energetico durante questo secolo. Una fusione di permafrost di tale entità produrrebbe una perdita tra i 12 e i 113 Pg (10<sup>15</sup> g) di composti organici che verrebbero re-immessi in atmosfera. C'è da considerare l'effetto aggiuntivo sulle previsioni di innalzamento della temperatura a fronte del fatto che l'emissione secondaria dal permafrost non viene considerata nei modelli matematici finora utilizzati.

Gli effetti della fusione rispetto ai valori previsti dai modelli che non la considerano si tradurrebbero in +0.27 °C entro il 2100 e +0.42 °C nel 2300 (McGuire et al., 2018).

Nello scenario che non prevede azioni di mitigazione dell'inquinamento atmosferico (RCP8.5), non è prevista un'emissione consistente della materia carboniosa intrappolata nel permafrost prima del 2100, resta importante agire per attuare strategie mirate ed efficaci perché questo non avvenga (Li et al., 2020; McGuire et al., 2018).

Anche la riserva di composti azotati nel permafrost è molto rilevante per sviluppare modelli di previsione veritieri. Si stimano più di 67 miliardi di tonnellate di composti organici a base di azoto intrappolati, circa 500 volte più grande della quantità di prodotti usati come fertilizzanti ogni anno. I composti principali che si formano all'interno del permafrost o una volta riemessi in atmosfera sono sali di ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e protossido di azoto (N<sub>2</sub>O), noto come gas serra molto più attivo rispetto alla CO<sub>2</sub> (Voigt et al., 2017).

Negli ultimi anni è stato documentato un aumento nel numero di collassi di porzioni di substrato a permafrost in zone costiere (crolli regressivi dovuti al disgelo, *retrogressive thaw slump*, Figura 8 e Figura 9), portando così alla rapida emissione delle sostanze precedentemente intrappolate, valutata in circa  $35 \text{ kg m}^{-2}$  per i composti organici e  $3.4 \text{ kg m}^{-2}$  per i composti azotati. (Lantuit et al., 2012; Obu et al., 2015).



Figura 8: esempio di frana costiera regressiva da fusione a Herschel Island, mare di Beaufort, Canada (Obu, 2015)



Figura 9: crollo regressivo dovuto al disgelo (Lantnuit et al.,2012)

#### 1.1.4 Area di studio

La campagna di campionamento è stata condotta durante il periodo di massima fusione stagionale ad agosto 2019, presso Komakuk Beach, Yukon, Canada. L'area di 27 km<sup>2</sup> è compresa nel grande parco nazionale Ivvavik, istituito nel 1984 (Figura 10).

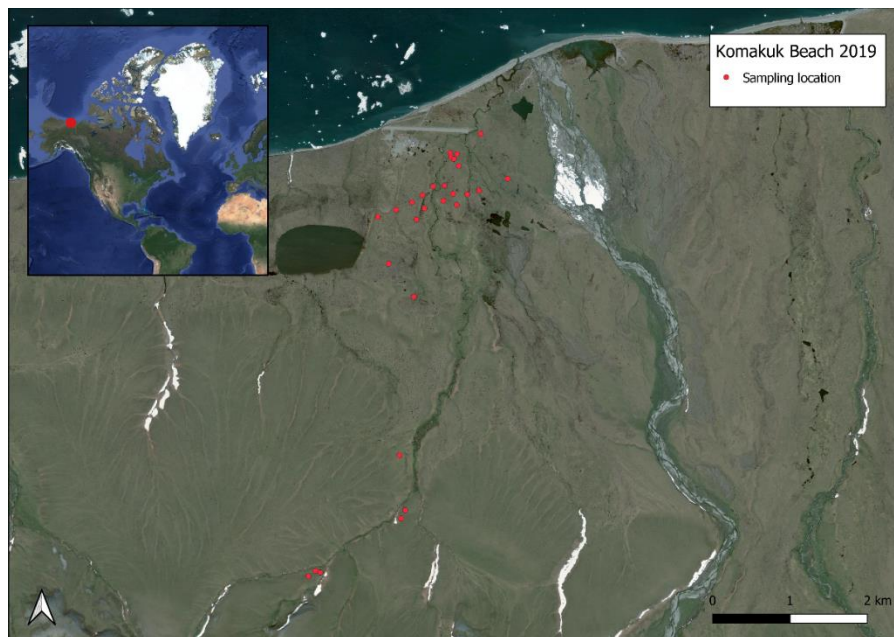


Figura 10: zona di Komakuk Beach, in rosso i siti di campionamento

Il clima odierno è governato da inverni lunghi e freddi ed estati brevi indotte da un cambio di regime stagionale delle masse d'aria dominanti (Rampton, 1982; Wolter et al., 2016). La temperatura annuale dell'aria è in media di -10.2 °C tra il 1981 - 2010 con una precipitazione annuale di 161.3 mm e una profondità media della neve locale di 14 cm (*Climate Data Canada*, 2020). Negli ultimi decenni è stato riportato un aumento della temperatura superficiale dell'aria di 1.5 °C durante il periodo 2001 - 2012 rispetto al periodo 1971 - 2000 in tutto l'Artico e si prevede che questo fenomeno sarà amplificato in futuro a causa della perdita del ghiaccio marino artico e il cambiamento dell'effetto albedo (Overland et al., 2014).

La topografia del bacino di campionamento presso Komakuk Beach è prevalentemente pianeggiante con dei leggeri rilievi nell'entroterra. L'area è all'interno della zona del permafrost continuo e la vegetazione presente è quella tipica della tundra caratterizzata dall'assenza di piante superiori e la presenza di piccoli arbusti. È una regione priva di turismo e in cui non vengono effettuate attività agricole ed industriali. Si evince pertanto che in questa regione non siano presenti fonti di inquinamento diretto se non per la presenza di una stazione meteorologica nella struttura di una ex base di controllo militare, dotata di una piccola pista di atterraggio per aerei *twinotter* ed elicotteri.

## **1.2 I composti organici persistenti (POPs)**

I composti organici persistenti (*Persistent Organic Pollutants*, POPs) sono molecole che possiedono caratteristiche chimico-fisiche simili tra loro.

Sono composti volatili che tendono ad accumularsi in diversi tipi di matrice (atmosfera, acqua, superfici solide, lipidi), tossici per l'uomo e l'ambiente faunistico (classificati come veleni o agenti cancerogeni, mutageni, teratogeni). Questi composti possiedono un'elevata resistenza alla degradazione da parte di agenti esterni (come reazioni ossidative in aria), con tempi di emivita (tempo in cui per effetto di degradazione una sostanza riduce della metà la sua concentrazione) di qualche giorno in aria, di mesi in acqua, anche di anni in sedimenti (Tabella 1). Sono pertanto, portati ad essere trasportati a lungo raggio in atmosfera.

I composti organici sono lipofili, hanno cioè, una scarsa solubilità in acqua, ma tendono a bioaccumularsi negli strati adiposi degli animali, entrando così nella catena alimentare. Tra questi composti troviamo gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e strutture cicliche alogenate come: policlorobifenili (PCB), esaclorobenzene (HCB) (IPA, PCB ed HCB verranno presentati in dettaglio ai paragrafi 1.2.1 I policlorobifenili (PCB) 1.2.2 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) 1.2.3

Esaclorobenzene (HCB)), esaclorocicloesano (HCH) e le diossine, tra cui la più pericolosa è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) (Figura 11).

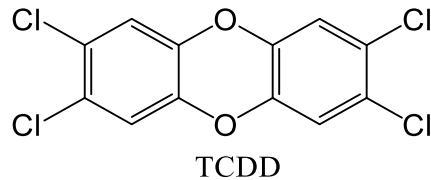


Figura 11: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina

Le sorgenti di questi composti sono molteplici, ad esempio (El-Shahawi et al., 2010):

- industrie
- agenti ad uso agricolo (fitosanitari)
- trasporti
- inceneritori
- incendi
- eruzioni vulcaniche

Fino agli anni '60, si riteneva che le regioni polari e antartiche non fossero soggette all'inquinamento causato dall'uomo. Si ebbero le prime prove che confutassero questa tesi nel 1966-67, quando si dimostrò che derivati del DDT (il pesticida più commercializzato in quegli anni) (Figura 12) si bioaccumulassero nei gabbiani dell'oceano Pacifico e nei pinguini dell'Antartico (Risebrough et al., 1967; Sladen et al., 1966).

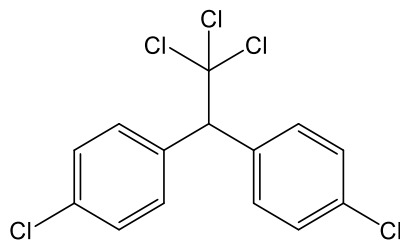


Figura 12: Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT)

Si può così iniziare a parlare di “problema dell’inquinamento” da POPs dal 1979 quando, con la Convenzione di Ginevra, fu stilato il primo trattato, poi ampliato nel corso degli anni (protocollo di Aarhus, 1998). Il trattato focalizza l’attenzione su alcuni inquinanti ambientali, tra cui i policlorobifenili (PCB), limitandone o bandendone la produzione e l’uso e riducendo le emissioni in atmosfera di alcuni composti come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Fu in questo modo che le emissioni primarie di PCB calarono drasticamente dopo il 1970 (Breivik et al., 2002; Eckhardt et al., 2007; Lohmann et al., 2007).

Grazie alla Convenzione di Stoccolma (2001) fu stilata una lista delle caratteristiche che definiscono i POPs (Fitzgerald et al., 2014; Hung et al., 2016):

- **Persistenza:** devono avere un tempo di dimezzamento superiore ai 2 mesi in acqua, ai 6 mesi in sedimenti e almeno 2 giorni in aria.
- **Bioaccumulo:** i composti devono potersi accumulare negli strati adiposi degli animali marini.
- **Trasporto a lungo raggio:** gli inquinanti sono stati trovati in luoghi molto distanti rispetto alle fonti da cui vengono prodotti (industrie, incendi ecc.).
- **Effetti nocivi:** le molecole devono essere tossiche per l’uomo o l’ambiente.

Molte ricerche sono state volte a capire come avvenga il trasporto a lungo raggio (*long range transport*, LRT) di questi inquinanti organici, caratteristica essenziale per essere classificati come POPs. Queste molecole, in particolare quelle a basso peso molecolare (PCB a basso grado di clorurazione o IPA con due – tre anelli aromatici), sono volatili a temperatura ambiente e sono resistenti alle reazioni di degradazione in aria. Dove il clima è più mite, sia molecole più pesanti (antraceni o PCB con elevato numero di Cl) che quelle più leggere (naftaleni o PCB a basso contenuto di cloro) sono in grado di viaggiare in atmosfera per lungo tempo. Nelle zone temperate quindi, essendo le più popolate e industrialmente occupate, è molto difficile stabilire se i livelli di inquinamento siano dovuti a fonti autoctone o meno.

Per quanto riguarda le regioni polari invece, a causa delle temperature mediamente molto più basse, il trasporto avviene diversamente.

In queste regioni, le temperature più fredde tendono a mantenere in fase condensata PCB ed IPA e il trasporto avverrà principalmente in due modi: o via mare per composti solubili in fase liquida, o attraverso il cosiddetto “Grasshopping” (Figura 13) (Macdonald et al., 2000).

Con questo termine ci si riferisce al processo in cui le molecole inquinanti a seconda del periodo, e quindi delle temperature in aria, saranno o in fase gas o condensata accumulandosi così nel suolo o in acqua. Le caratteristiche per poter essere trasportate a lungo raggio si possono riassumere come di seguito (Wania, 2003):

- devono essere prodotte dalla sorgente e potersi trasferire in atmosfera in quantità significative
- l’atmosfera deve riuscire a trasportarle per lunghi periodi senza che queste molecole si depositino vicino alla sorgente
- devono essere persistenti per poter resistere al viaggio
- devono riuscire a depositarsi per avere impatto sull’ecosistema ospite (ad esempio a temperature artiche)
- in alternativa ai primi quattro punti devono essere abbastanza solubili da esser trasportate via mare.

Il Grasshopping fa sì che anche nelle zone polari sia possibile trovare concentrazioni rilevabili di questi composti.

La differenza sostanziale con i climi più caldi è che a causa di questo processo di evaporazione-condensazione solo le molecole più leggere, con punti di ebollizione inferiori, saranno in grado di passare facilmente allo stato gassoso a basse temperature. Nelle regioni artiche le molecole che vengono riscontrate in maggior concentrazione sono quelle leggere sia per IPA che per PCB (Beyer et al., 2000; Pouch et al., 2017, 2018; Pozo et al., 2006; Wania, 2003; Wania & McLachlan, 2000; Wania & Mackay, 1996).

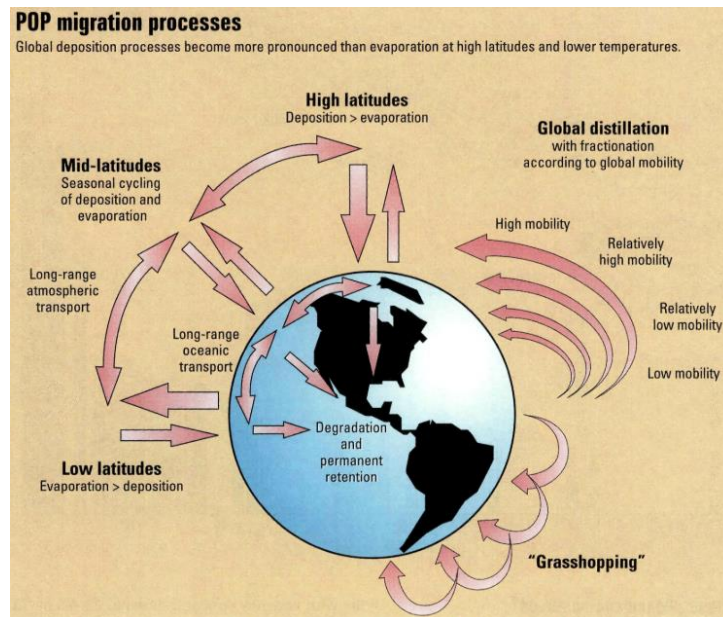


Figura 13: Grasshopping (Wania, 1996)

Oltre al trasporto in aria o via mare, maggiori percentuali di composti inquinanti a basso peso molecolare in campioni sedimentari possono essere spiegati grazie alla dechlorurazione in ambiente anaerobico, processo di degradazione in situ. Questa reazione, nel caso dei PCB, non porta alla loro distruzione, ma semplicemente alla degradazione in derivati più leggeri. Dalle posizioni meta e para degli anelli aromatici, più reattivi, si staccano gli atomi di cloro. A suffragio di questa tesi si è visto che, nei sedimenti del fiume Hudson (USA), i PCB più abbondanti sono quelli recanti atomi di cloro in posizione orto all'anello (Beyer et al., 2009; Rhee et al., 1993).

Per quanto riguarda la loro tossicità, è stato dimostrato che esposizioni acute ad alcuni POPs hanno come effetti nocivi ipersensibilità della pelle e delle mucose delle vie respiratorie. L'attenzione si è spostata soprattutto sugli effetti di esposizione cronica anche in ambienti che presentano basse concentrazioni di questi composti, è stato infatti rilevato come questi possano accumularsi negli strati adiposi della pelle, con effetti cancerogeni, teratogeni e mutageni, agendo da perturbatori endocrini o portando a disfunzioni cognitive (Barrett, 2013; El-



Shahawi et al., 2010). Inoltre, è stato dimostrato che lo strato adiposo ha un effetto schermante contro le esposizioni acute, anche a grande concentrazione, ma è in grado di accumulare i POPs (non è ancora chiaro esattamente dove) e ad avere un effetto cronico a lento rilascio (Figura 14), provocando il cancro, soprattutto in pazienti più sensibili, affetti da obesità o diabete (La Merrill et al., 2013).

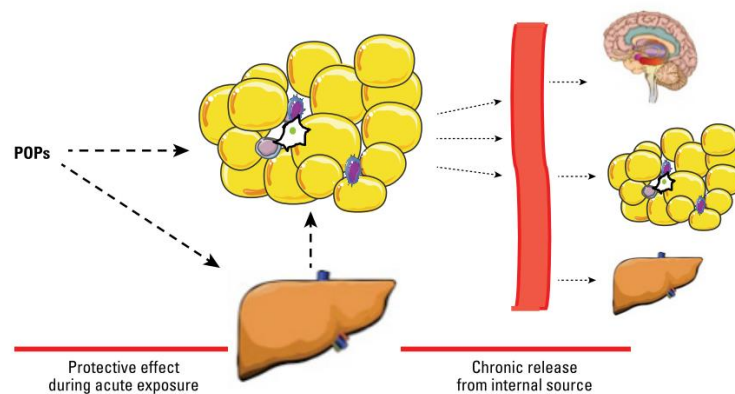


Figura 14: tossicità POPs nell'organismo umano. stoccaggio nel fegato e negli strati adiposi (sinistra), azione a lento rilascio (destra) (La Merrill et al., 2013)

### 1.2.1 I policlorobifenili (PCB)

I bifenili policlorurati sono stati scoperti nel 1966 e definiti tra i primi inquinanti ambientali (in acqua, sedimenti, tessuti di pesci e uccelli).

Questa classe di composti è costituita da 209 congeneri, in cui rimane costante la struttura bifenilica, mentre a cambiare sono il numero e la posizione di atomi di cloro legati agli anelli aromatici (Figura 15).

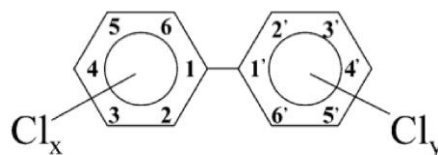


Figura 15: struttura e nomenclatura dei PCB

Sono composti chimicamente, termicamente, biologicamente molto stabili, hanno una bassa tensione di vapore, alta costante dielettrica e per queste caratteristiche sono stati molto impiegati nella produzione di batterie, additivi per vernici, plasticizzanti, fluidi isolanti.

I PCB sono composti di derivazione prettamente antropica (non esistono in natura) pertanto vengono utilizzati come “traccianti” della contaminazione ambientale causata dall’uomo.

Sono stati prodotti tra il 1929 e il 1976, anno in cui, grazie al *Toxic Substances Control Act* (TSCA), ne è stata proibita la produzione negli Stati Uniti. Questo atto indicò l’EPA (*Environmental Protection Agency*, USA) come responsabile del controllo della produzione, importazione ed uso di specifici agenti chimici, tra cui appunto i PCB (US EPA, 1979).

Lo smaltimento dei PCB può avvenire attraverso incenerimento con procedure particolari o attraverso l’attività batterica.

La biodegradazione attraverso l’azione dei batteri avviene in due fasi: prima una fase anaerobica con lunghi tempi di residenza in cui i batteri riescono a trasformare i PCB ad alto peso molecolare presenti nei sedimenti in molecole più leggere con al massimo 2 - 3 atomi di cloro. La seconda fase, invece, avviene in ambiente aerobico in cui i batteri riescono a trasformare i PCB in acido cloridrico (HCl) e idrocarburi senza atomi di cloro (Manahan, 2001).

I PCB sono composti organici semivolatili non polari (si estraggono con *n*-esano) e si possono sintetizzare per clorurazione diretta dei bifenili o come sottoprodotti, ad esempio, nell’industria delle vernici. Si possono inoltre formare dal trattamento delle acque fognarie delle città, per pirolisi (atmosfera inerte) o per combustione (atmosfera ossigenata) di cloroalcani.

Il tempo di emivita di questi composti dipende sia dalla matrice in cui si trovano, sia dal loro peso molecolare (numero di clori presenti). Si può notare in Tabella 1 che il PCB 28 rimane stabile in aria per circa 72 ore, mentre molecole più pesanti possono resistere per quasi due anni (Sinkkonen & Paasivirta, 2000).

Per l'analisi di PCB vengono utilizzati sette dei 209 congeneri perché sono i più comuni PCB presenti nelle miscele commerciali (Aroclor-PCB) e sono utilizzati per dare un'indicazione della concentrazione totale di PCB senza dover effettuare l'analisi su tutti i congeneri (evidenziati in verde in Tabella 1).

Tabella 1: tempo di emivita (ore) di PCB a diverso peso molecolare ad una temperatura media annuale di +7 °C (Sinkkonen & Paasivirta, 2000). I composti evidenziati sono i 7 PCB indicatori.

PCB	nome IUPAC	aria	acqua	terreno	sedimento
28	2,4,4'-trichlorobiphenyl	72	1450	26000	26000
52	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	1500	30000	87600	87600
77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	1500	30000	87600	87600
101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	3000	60000	87600	87600
105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl	3000	60000	87600	87600
118	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	3000	60000	60000	60000
126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	3000	60000	87600	87600
138	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl	6000	120000	165000	165000
153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	6000	120000	165000	165000
169	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	6000	120000	165000	165000
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	12000	240000	330000	333000

I maggiori produttori di questi inquinanti furono la Monsanto ICC (USA), che tra il 1930 e il 1977 produceva circa 0.5 milioni di tonnellate all'anno di una miscela complessa sotto il nome di Aroclor<sup>®</sup> (Tabella 4), La Bayer (Germania Ovest), la Orgsteklo (URSS) e la Prodelec (Francia), che insieme producevano l'80% a livello mondiale (Tabella 2) (Breivik et al., 2002). Per la miscela complessa Aroclor<sup>®</sup> i primi due numeri indicano il numero di carboni presenti mentre gli ultimi due indicano la percentuale in massa di cloro presente nella miscela (US EPA, 1979).

Tabella 2: produzione mondiale di PCB (Breivik et al., 2002)

Total PCB production as reported in the literature (in tonnes)					
Producer	Country	Start	Stop	Amount	%
Monsanto	USA	1930	1977	641,246	48.4
Bayer AG	West Germany	1930	1983	159,062	12.0
Orgsteklo	U.S.S.R. (Russia)	1939	1990	141,800	10.7
Prodelec	France	1930	1984	134,654	10.2
Monsanto	U.K.	1954	1977	66,542	5.0
Kanegafuchi	Japan	1954	1972	56,326	4.2
Orgsintez	U.S.S.R. (Russia)	1972	1993	32,000	2.4
Caffaro	Italy	1958	1983	31,092	2.3
S.A. Cros	Spain	1955	1984	29,012	2.2
Chemko	Czechoslovakia	1959	1984	21,482	1.6
Xi'an	China	1960	1979	8,000	0.6
Mitsubishi	Japan	1969	1972	2,461	0.2
Electrochemical Company	Poland	1966	1970	1,000	<0.1
Zaklady Azotowe	Poland	1974	1977	679	<0.1
Geneva Industries	USA	1971	1973	454	<0.1
Total	Global	1930	1993	1,325,810	100

Tabella 3: esempi di miscele commerciali di PCB (Kimbrough & Jensen, 1989)

Trade-names							Av. No. Cl/molecule	Approx. wt.% Cl
Aroclor	Clophen	Phenoclor	Pyralène	Kanechlor	Fenclor	Delor		
1221							1.15	21
1232			2000 1500	200			2 2.5	32-33 38
1242	A30	DP 3	3000	300	42	2	3	40-42
1248	A40	DP 4		400			3	48
1254	A50	DP 5		500	54	4;5	5	52-54
1260	A60	DP 6		600	64 <sup>a</sup>		6-6.3	60
1262							6.8	62
					70 <sup>a</sup>		7.7	65
1268							8.7	68
1270							9.5	70
					DK		10	71

Tabella 4: composizione percentuale media di alcuni Aroclor (Kimbrough & Jensen, 1989). La colonna di numeri a sinistra indica le famiglie di PCB (1 = mono-PCB, 2 = di-PCB etc.)

n <sup>a</sup>	Aroclor						
	1221	1232 <sup>b</sup>	1016	1242	1248	1254	1260
0	10						
1	50	26	2	1			
2	35	29	19	13	1		
3	4	24	57	45	21	1	
4	1	15	22	31	49	15	
5				10	27	53	12
6					2	26	42
7						4	38
8							7
9							1

La Yusho (Giappone) che produceva componenti per batterie, nel 1968 fu denunciata per il caso di contaminazione da PCB nell'olio di riso usato per cucinare. I pazienti riscontravano elevate percentuali di PCB dovute al bioaccumulo, soffrendo di cloracne (eruzione cutanea), problemi all'apparato respiratorio, alla vista e al sistema nervoso. Per questi motivi i PCB sono stati banditi nel 1972 ed hanno acquisito maggior interesse nella comunità scientifica. È stato possibile registrare come, dopo l'approvazione dei trattati internazionali (1970), le emissioni di PCB siano calate notevolmente (Figura 16) (Lohmann et al., 2007).

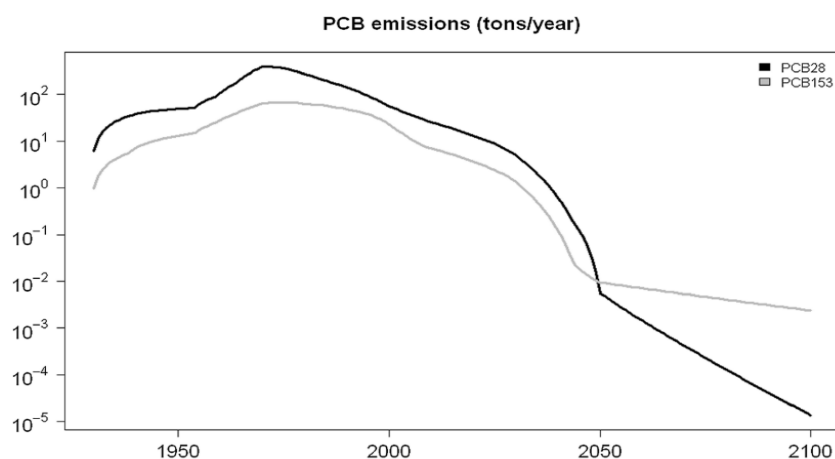


Figura 16: emissioni di PCB (28 e 153) in tonnellate/anno (Carlsson et al., 2018)

Il progetto europeo *ARCRisk* (Seventh Framework Projects, Grant Agreement 226534), ha avuto come obiettivo quello di studiare gli effetti del cambiamento climatico sul trasporto di contaminanti in ambiente artico. Secondo i loro studi l'emissione da sorgenti secondarie può diventare più importante di quelle primarie in una prospettiva globale a lungo termine. Ad esempio, per i PCB le emissioni dovute allo scioglimento dei ghiacciai potrebbero essere più importanti di quelle avvenute nel ventennio 1950 - 1970 in cui vennero prodotti (Carlsson et al., 2018; Hung et al., 2016).

Nel 2017 uno studio su campioni di sedimento delle isole Svalbard (Norvegia), ha confermato il fenomeno del Grasshopping per cui (come descritto al paragrafo 1.2), a causa dei periodi di volatilizzazione e deposizione, i PCB leggeri più facilmente raggiungono le zone remote della Terra, mentre quelli più pesanti viaggiando verso le zone polari tendono a condensare più velocemente depositandosi meno lontano dalla sorgente di inquinamento (Pouch et al., 2017). Allo stesso modo, sono stati studiati dei sedimenti superficiali nella zona del mare di Bering in cui, i PCB leggeri (20, 28) sono stati trovati in maggior concentrazione (Ahrens et al., 2010; AMAP, 2019; Hong et al., 2012).

I PCB possono essere anche prodotti da combustione in ambiente aerobico: presso la stazione *Zeppelin* (isole Svalbard) è stato condotto un campionamento di particolato atmosferico dal 2002 al 2007 che ha confermato come i composti leggeri (PCB-28, PCB-52) risultino in concentrazioni sopra la media negli anni 2004 e 2006. Da notare che, nel 2004, un vasto incendio ricoprì i territori del Canada e dell'Alaska, mentre nel 2006 un evento simile avvenne in Est-Europa e in Siberia (Eckhardt et al., 2007; Pozo et al., 2006; Wania & Mackay, 1996; Wania & McLachlan, 2000).

Dal punto di vista della tossicità, i PCB entrano con facilità nella catena alimentare, grazie alla scarsa biodegradabilità e la forte tendenza a bioaccumularsi (Figura 17): gli effetti sull'uomo dovuti all'esposizione acuta possono essere allergie, ipersensibilità e rash cutanei, mentre l'esposizione prolungata può portare alla disfunzione dell'apparato riproduttivo, all'interferenza con il sistema endocrino

(effetti su ghiandole come la tiroide che regolano ad esempio la crescita) o avere effetti cancerogeni (Borja et al., 2005).

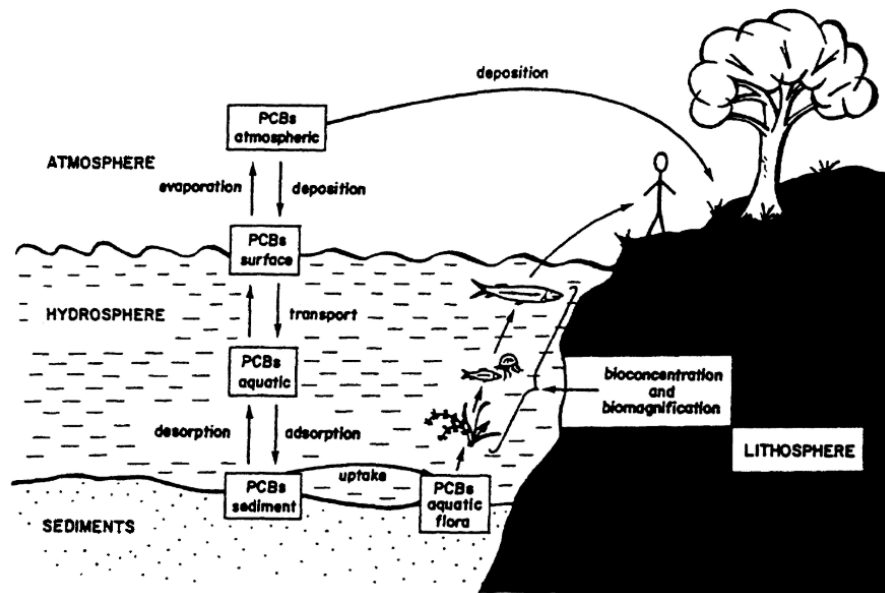


Figura 17: ciclo di vita di PCB in ambiente (Erickson, 1997).

L'agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (EPA) ha classificato come cancerogeni questi composti dal 1987, attraverso studi condotti sui primati (US EPA, 1979).

I PCB rientrano nella classe dei *dioxin-like* perché hanno effetti di tossicità simili a quelli del TCDD in quanto riescono a legarsi covalentemente a recettori di arilidrocarburi (Ah) e al citocromo P450 (Devito et al., 1993; Giesy et al., 2008; Safe, 1993).

Il TCDD (Figura 11) è l'aromatico alogenato più tossico in base a studi in vivo e in vitro; pertanto, le tossicità relative degli aromatici alogenati vengono determinate rispetto a questo composto (tossicità equivalente, TEQ) utilizzando i fattori di tossicità equivalente (TEF). I valori riportati in Tabella 5 si riferiscono alla tossicità umana per via orale in quanto non sono presenti in letteratura valori di TEF relativi alla concentrazione in sedimenti di questi composti (Ahlborg et al., 1994; Devito et al., 1993; Van den Berg et al., 2006). In base alla struttura dei PCB si è visto che i

congeneri più tossici sono quelli privi di atomi di cloro in orto, sostituiti in entrambe le posizioni para ed almeno in due meta agli anelli, questo perché è consentita la libera rotazione intorno al legame tra i due fenili della struttura, quindi diventano quasi degli stereoisomeri del TCDD (Safe, 1990) (Figura 18).

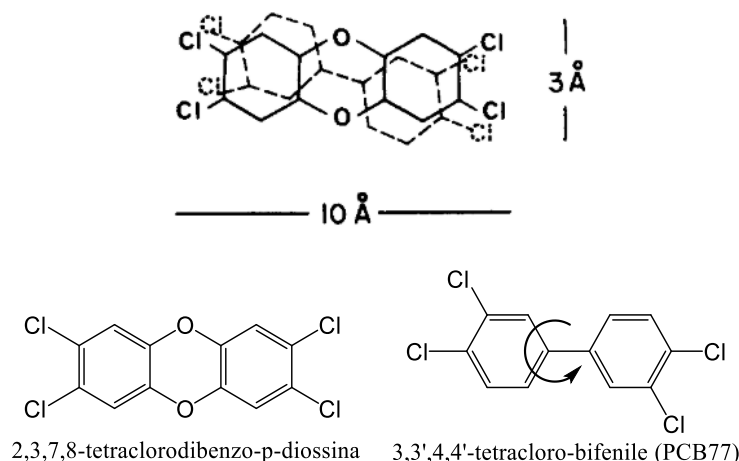


Figura 18: esempio confronto tra TCDD e un PCB sostituito in meta e para agli anelli (Safe, 1990)

Tabella 5: fattori di tossicità equivalente (TEF) per TCDD e i PCB *dioxin-like*. (Ahlborg et al., 1994)<sup>a</sup> (Van den Berg et al., 2006)<sup>b</sup>

Composto	WHO 94 <sup>a</sup>	WHO 98 <sup>b</sup>	WHO 2005 <sup>b</sup>
<b>diossine</b>			
2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin (TCDD)	1	1	1
<b>poli-clorobifenili (PCB) dioxin-like</b>			
3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB-77)	0,0005	0,0001	0,0001
3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl (PCB-81)		0,0001	0,0003
3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-126)	0,1	0,1	0,1
3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB-169)	0,01	0,01	0,03
2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl (PCB-105)	0,0001	0,0001	0,0003
2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-118)	0,0001	0,0001	0,0003
2',3,4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-123)	0,0001	0,0001	0,0003
2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl (PCB-156)	0,0005	0,0005	0,0003
2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl (PCB-157)	0,0005	0,0005	0,0003
2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB-167)	0,00001	0,00001	0,0003
2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-114)	0,0005	0,0005	0,0003
2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl (PCB-170)	0,0001		
2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (PCB-180)	0,00001		
2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (PCB-189)	0,0001	0,0001	0,0003



Per la sottoclasse di composti cancerogeni classificati come *dioxin-like*, esposizioni minime su bambini possono portare a problemi neurofisiologici, come deficit dell'attenzione o disfunzioni motorie. Vari eventi correlati all'inquinamento hanno in passato provocato gravi danni alla popolazione. Da annoverare: “l'incidente di Yusho” (1968), la contaminazione di Times Beach in Missouri (1982) e l'esplosione a Seveso in Italia (1976), che si è posizionata decima nella classifica del *Time* (2010) per i peggiori disastri ambientali.

### 1.2.2 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono molecole formate da anelli aromatici condensati come, ad esempio, benzo(a)pirene, antracene e fluorene (Figura 19).

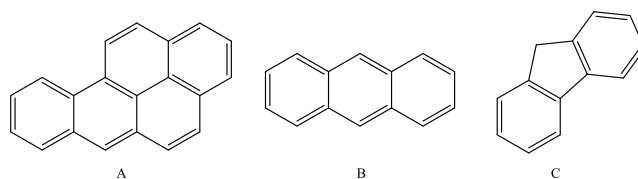


Figura 19: esempi di IPA; A: benzo(a)pirene, B: antracene, C: fluorene

Vengono sintetizzati da alcani in ambiente anaerobico per pirosintesi di  $\text{CH}_4$  o idrocarburi leggeri. A temperature superiori ai  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , i legami C-H e C-C si scindono generando radicali liberi che subiscono deidrogenazione e si combinano a formare anelli arilici più resistenti alla degradazione termica (Figura 20).

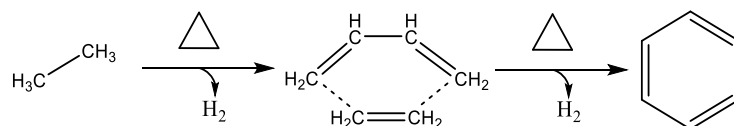


Figura 20: meccanismo di sintesi termica di anelli aromatici

I composti insaturi così formati sono più suscettibili alla ulteriore addizione di residui carboniosi per formare composti policiclici aromatici a peso molecolare più elevato.

Gli IPA più pesanti, inoltre, si possono formare dalla pirolisi di alcani a catena lunga presenti nei combustibili o nelle piante attraverso reazioni di *cracking*.

Si possono formare per deidrogenazione diretta o riarrangiamento di anello di terpeni o anelli che presentino particolari gruppi funzionali (-OH, -C=C-, -C=O).

In ambiente possono avvenire varie reazioni: deidrogenazione microbica, disproporzione, sintesi di H<sub>2</sub>S ad opera di gruppi solfato, ma anche per riscaldamento durante il progressivo affondamento all'interno di sedimenti.

A seconda della molecola che si considera, siamo in grado di ipotizzare quale ne sia la fonte.

Per ossidazione di sesquiterpeni a struttura cadinenica (derivati da oli volatili, gomme naturali o alghe marine) possono dar origine al cadalene (Figura 21).

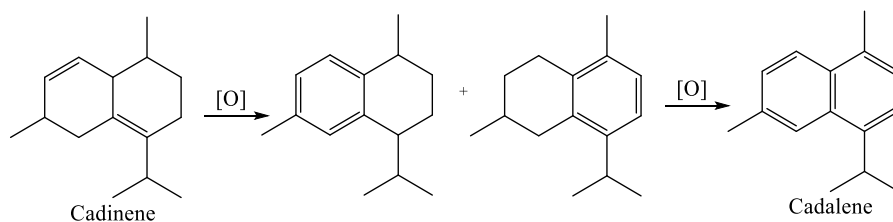


Figura 21: schema di aromatizzazione di cadinene a dare anelli aromatici condensati

Il retene può derivare da strutture tipo acido abietico che sono alla base dei diterpeni, abbondanti nelle resine naturali (Figura 22).

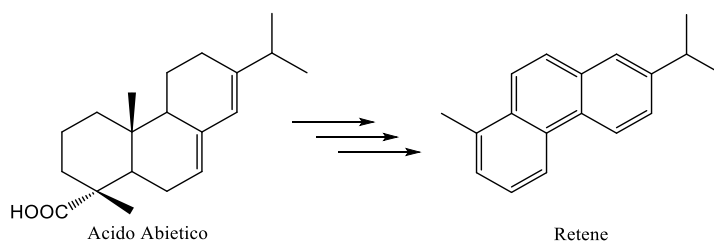


Figura 22: sintesi retene da diterpeni (acido abietico)

L'aromatizzazione di triterpeni, derivati da piante superiori, dà origine a strutture policicliche aromatiche ad elevato peso molecolare (più di quattro cicli condensati).

Il fenantrene può essere prodotto da steroidi di microrganismi superiori (molecole caratterizzate da quattro anelli condensati: tre a sei atomi di carbonio ed uno pentatomico) (Figura 23).

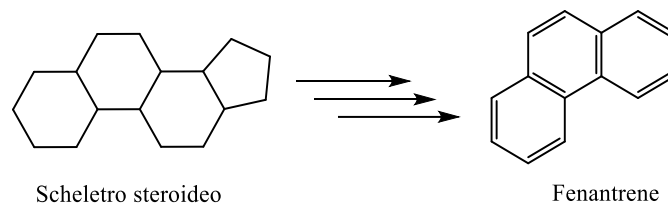



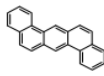



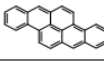

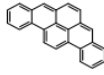
















Figura 23: sintesi fenantrene a partire da steroide

Il naftalene (IPA a basso peso molecolare) si può sviluppare da processi di combustione ad alte temperature in carenza di ossigeno, in cui la materia organica viene parzialmente scissa (*cracking*) a frammenti più leggeri (Simoneit, 1998).

Queste molecole hanno una tensione di vapore molto bassa, pertanto si possono trovare facilmente in aerosol atmosferico, dove le concentrazioni possono arrivare fino a  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ , soprattutto vicino ad aree cittadine o zone colpite da recenti incendi (Manahan, 2001).

Gli IPA hanno tossicità variabile a seconda del composto in esame. Questi possono essere anche cancerogeni, per questo motivo, è stata stilata una lista con i più pericolosi, che ne conta in tutto 24 (Lerda, 2011).

Tabella 6: IPA monitorati dalla EU Scientific Committee for Food (SCF), dall'Unione Europea (EU), e dalla US Environmental Protection Agency (EPA) (Lerda, 2011)

List	Common Name	Structure	List	Common Name	Structure
EPA, SCF, EU	Benzo[a]pyrene		EPA, SCF, EU	Dibenz[a,h]anthracene	
EPA	Acenaphthene		EU+SCF	Dibenzo[a,e]pyrene	
EPA	Acenaphthylene		EU+SCF	Dibenzo[a,h]pyrene	
EPA	Anthracene		EU+SCF	Dibenzo[a,i]pyrene	
EPA, SCF, EU	Benzo[a]anthracene		EU+SCF	Dibenzo[a,j]pyrene	
EPA, SCF, EU	Benzo[b]fluoranthene		EPA	Fluoranthene	
SCF, EU	Benzo[j]fluoranthene		EPA	Fluorene	
EPA, SCF, EU	Benzo[k]fluoranthene		EPA, SCF, EU	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	
EU	Benzo[c]fluorene		EU+SCF	5-Methylchrysene	
EPA, SCF, EU	Benzo[ghi]perylene		EPA	Naphthalene	
EPA, SCF, EU	Chrysene		EPA	Phenanthrene	
SCF, EU	Cyclopenta[cd]pyrene		EPA	Pyrene	

Dopo aver dimostrato la caratteristica resistenza alla biodegradabilità e la possibilità di raggiungere regioni remote attraverso il trasporto a lungo raggio (LRT) sono state monitorate varie località artiche per valutare la correlazione tra la concentrazione di IPA (in atmosfera, sedimenti ed acqua) ed i grandi incendi che sono avvenuti negli anni precedenti.

A seguito dell'incendio avvenuto a maggio 2016 in una vasta area nei pressi di Fort McMurray (Canada), è stato condotto uno studio da maggio ad agosto dello stesso anno per la valutazione delle emissioni di IPA nell'aria, grazie ai dati rilevati dagli strumenti di una stazione meteorologica della zona. Dall'analisi dei campioni di particolato atmosferico è stato rilevato che la quantità di IPA nei campioni raccolti

a seguito dell'incendio ( $852 \text{ ng m}^{-3}$ ) superava di 17 volte quella dei campioni che non ne avevano risentito ( $50 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Wentworth et al., 2018).

Un articolo di agosto 2019 scritto da Jonathan Amos per la BBC mostra, attraverso delle foto satellitari della NASA (Figura 24, Figura 25, Figura 26), come gli inquinanti e i gas tossici prodotti dagli incendi possano essere riscontrati in zone polari, anche distanti dall'epicentro del fenomeno incendiario (BBC News, 2019).

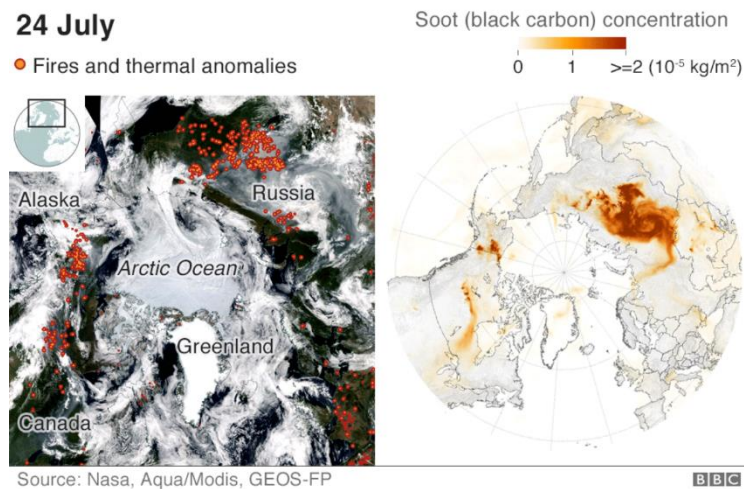


Figura 24: incendi nella zona polare artica e diffusione degli inquinanti atmosferici il 24 luglio, 2019. (BBC News, 2019)

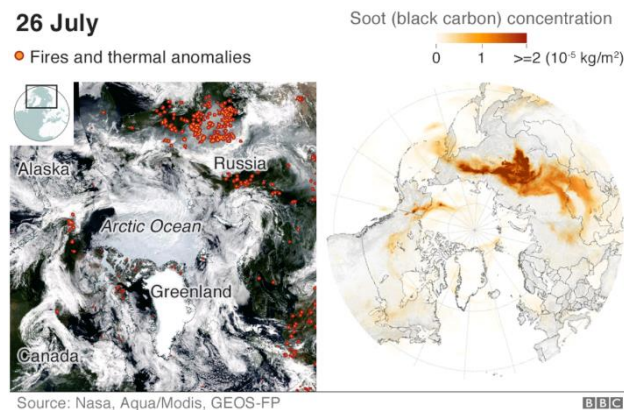


Figura 25: incendi nella zona polare artica e diffusione degli inquinanti atmosferici il 26 luglio, 2019. (BBC News, 2019)

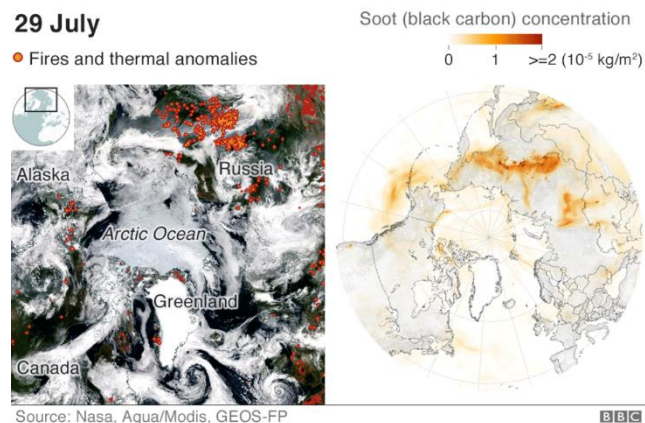


Figura 26: incendi nella zona polare artica e diffusione degli inquinanti atmosferici il 29 luglio, 2019. (BBC News, 2019)

Oltre ad indurre carcinogenesi, gli IPA possono anche causare effetti nocivi per l'epidermide e le vie respiratorie. Questi composti per dare effetti di genotossicità devono essere attivati metabolicamente o catalizzati dalla luce. Ad esempio, l'azione del citocromo p450, una macromolecola che comprende enzimi della famiglia delle ossidasi, reagendo con gli IPA in ambiente aerobico forma un anello epossidico legato ai residui aromatici. Questo gruppo funzionale è molto reattivo e in soluzione acquosa riesce a formare residui catecolici che, per ulteriore reazione con il citocromo p450 e ossigeno reagiscono con gruppi amminici presenti sulle catene laterali delle basi azotate degli acidi nucleici come la guanina (Figura 27) (Yu, 2002).

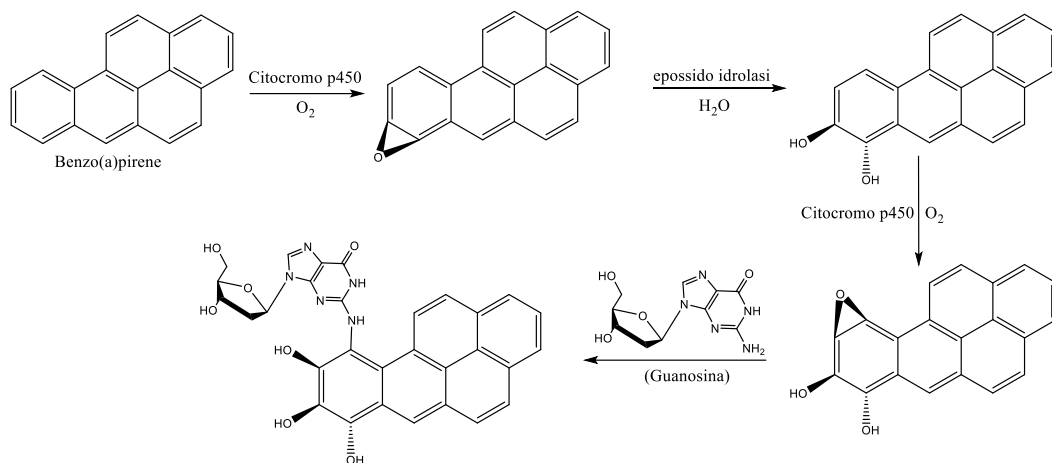


Figura 27: schema di ossidazione enzimatica di benzo(a)pirene (Yu, 2002)

Un altro tipo di reazione che può dar luogo ad effetti cancerogeni è quella che, per via enzimatica, riesce a creare intermedi radicalici in catene laterali di anelli aromatici. Questi intermedi reattivi riescono poi a legarsi covalentemente con il DNA (Figura 28). Una reazione simile può avvenire con i *nitro-IPA* composti che, per azione della nitroreductasi, si riducono ad idrossilammina ed infine a residui amminici, in grado di creare legami covalenti con gruppi funzionali presenti sul DNA (Figura 29) (Yu, 2002).

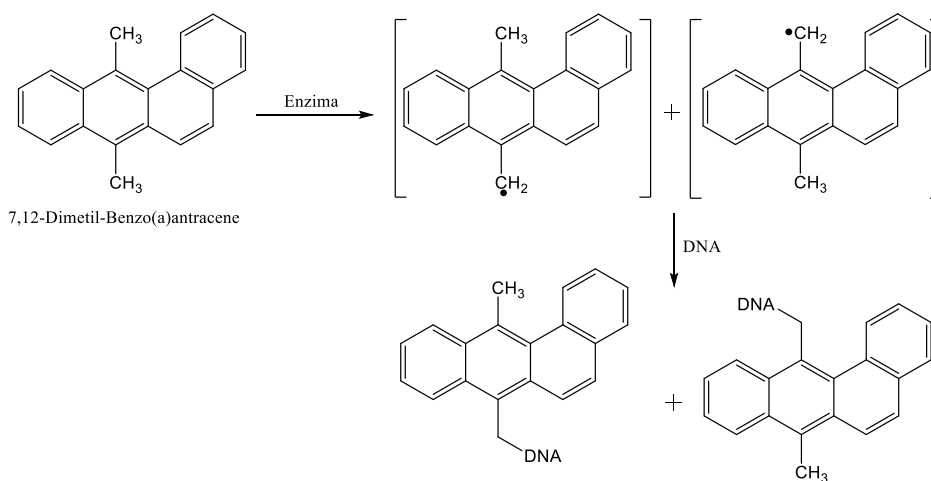


Figura 28: schema di formazione radicali alchilici ad opera enzimatica

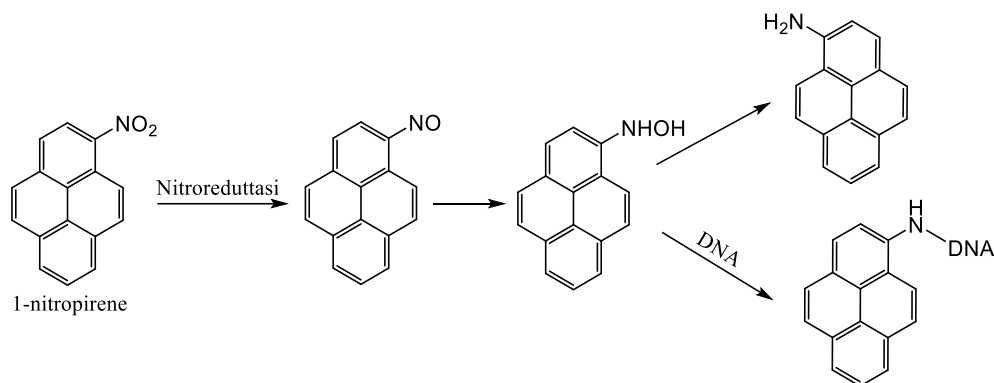


Figura 29: schema di nitroriduzione ad opera enzimatica

Si è dimostrato che gli IPA sono in grado di assorbire la luce a frequenze d'onda tra i 200 - 700 nm (UV-Vis) eccitandosi a livelli energetici superiori (stato di singoletto o tripletto). Possono così indurre trasferimenti elettronici con altre specie come ossigeno, solventi, molecole biologiche presenti nelle cellule, generando specie o intermedi reattivi che possono danneggiare la membrana cellulare, acidi nucleici o proteine (fototossicità).

Il meccanismo è simile a quello di attivazione enzimatica per i radicali alchilici, qui però, catalizzata dalla luce ed eventualmente da altri enzimi (Figura 30 e Figura 31) (Yu, 2002).

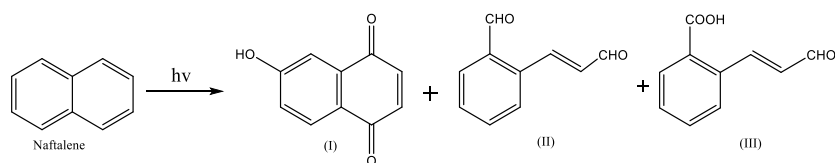


Figura 30: schema di fotossidazione di naftalene in soluzione acquosa. (I): 7-idrossi-1,4-naftoquinone; (II): 2-formil-cinnamaldeide; (III): 2-carbossi-cinnamaldeide

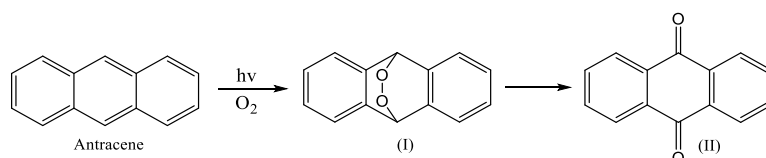


Figura 31: reazione fotochimica di antracene in soluzione acquosa. (I):9,10-endoperossi-antracene; (II):9,10-antraquinone



Infine, il benzo(a)pirene è uno dei composti di questa classe tra i più studiati e può per fotossidazione in acqua formare vari prodotti radicalici che possono danneggiare il DNA (Figura 32) (Yu, 2002).

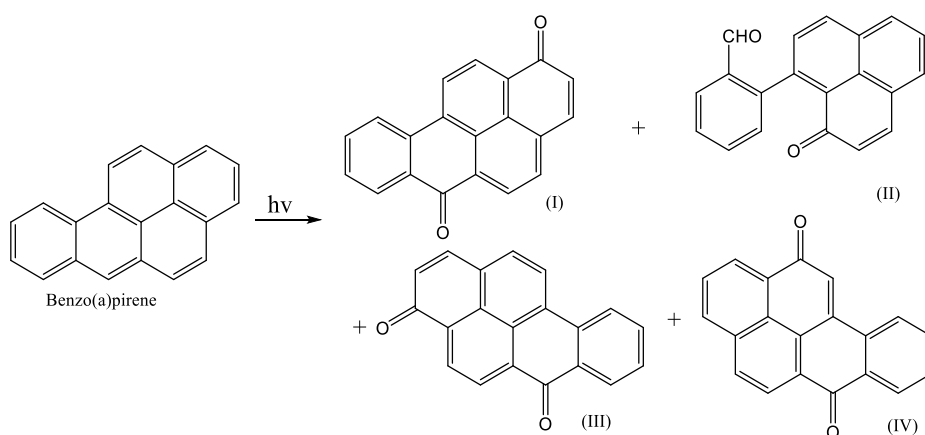


Figura 32: schema di fotossidazione di benzo(a)pirene in soluzione acquosa. (I):1,6-B(a)P-quinone; (II): prodotto di apertura d'anello (III):3,6-B(a)P-quinone; (IV):6,12-B(a)P-quinone

### 1.2.3 Esaclorobenzene (HCB)

L'esaclorobenzene è un composto che non si trova in natura ma esiste solo come prodotto di sintesi. Si può ottenere ad esempio per clorurazione del benzene a 150 - 200 °C catalizzata da  $\text{FeCl}_3$  (III) oppure nei processi di sintesi che coinvolgono il tetraclorometano ( $\text{CCl}_4$ ) e il tetracloruro di etilene ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) (Figura 33).

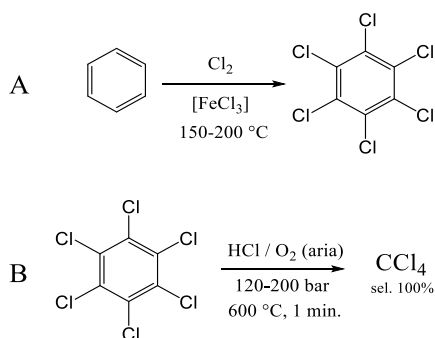


Figura 33: A) sintesi HCB da benzene. B) processo Hoechst per la sintesi di tetraclorometano da residui organici clorurati

Si presenta come solido cristallino bianco insolubile in acqua (solubilità 0.006 mg L<sup>-1</sup> a 25 °C). Ha un tempo di dimezzamento di 2 anni in aria e 6 anni in acqua e sedimenti, classificato come inquinante organico persistente (Mackay, 1992). È stato impiegato negli anni '70 per fabbricare razzi di segnalazione (ne migliorava la luminosità), per controllare la porosità negli elettrodi a grafite e, più in generale nell'industria chimica di solventi clorurati, refrigeranti o come fungicida nel settore agricolo.

La sua produzione fu cessata tra la metà del 1970 e gli inizi del 1980, poi con la Convenzione di Stoccolma del 2001 ne furono definitivamente banditi produzione, vendita ed uso. Oggi viene utilizzato solo per ricerca a livello di laboratorio, anche se può essere un sottoprodotto delle industrie che utilizzano solventi organici clorurati (Starek-Świechowicz et al., 2017).

L'esaclorobenzene, pur avendo una elevata tensione di vapore ( $1.45 \cdot 10^5$  hPa a 20 °C), mostra una concentrazione che non varia con la stagionalità e molto poco con le temperature, affermazione avallata dallo studio di campioni atmosferici tra il 2008 e il 2010 in zone artiche. Considerato che ne è stata bandita la produzione, si ritiene che il rinvenimento di HCB sia dovuto principalmente alla ri-emissione ambientale da sorgenti secondarie come l'acqua o il ghiaccio fuso a causa del riscaldamento globale (Hung et al., 2016).

Questo composto è stato studiato anche in deposizioni sedimentarie delle isole Svalbard in Norvegia. Nei campioni sono state trovate concentrazioni rilevabili in parti superficiali del sedimento, pertanto, la deposizione non rispecchia la storia della produzione di esaclorobenzene, anche questo a riprova dell'importanza delle sorgenti secondarie per la diffusione di questo composto (Pouch et al., 2018).

A causa della sua scarsa biodegradabilità nel terreno e la tendenza a bioaccumularsi in organismi viventi, l'esaclorobenzene è stato trovato nel cibo, nel latte, nel sangue ma anche nei tessuti adiposi o nelle uova di varie specie.

Non ci sono riscontri diretti di effetti sull'uomo per avvelenamento acuto di esaclorobenzene ma un caso di tossicità cronica è stato registrato negli anni '50.

In Turchia si ebbero degli effetti per esposizione a lungo termine (stimati in 0.05 - 0.2 g al giorno) a causa dell'assunzione di pane prodotto da grano coltivato usando HCB come fungicida. Si riscontrarono molti pazienti malati di porfiria cutanea tardiva (vescicole sull'epidermide esposta alla luce solare). Inoltre, il latte delle puerpere malate mostrava livelli di esaclorobenzene circa dieci volte superiori rispetto alla media (0.51 ppm contro 0.07 ppm) e gli stessi bambini nati in quel periodo sono quasi tutti deceduti entro il primo anno di vita. Concentrazioni anomale di questo composto possono portare a sintomi neurologici o disfunzioni della ghiandola tiroidale (Cripps et al., 1984; Starek-Świechowicz et al., 2017).

## **2. MATERIALI e METODI**

## 2.1 Materiali e Strumentazione

### 2.1.1 ASE

*Accelerated Solvent Extracion* (Thermo Scientific Dionex ASE 350) è un estrattore automatico per composti solidi e semisolidi. Permette l'estrazione in serie fino a 24 campioni inseriti in celle in acciaio inox dedicate, risparmiando circa il 50% del solvente utilizzato con metodi non automatizzati (Figura 34).



Figura 34: (Dionex™ ASE™ 350 Accelerated Solvent Extractor)

### 2.1.2 Turbovap II

*Il Turbovap II* (Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA) è uno strumento dotato di 6 alloggi per ditali in vetro da 200 mL (Zymark) dotato di un sistema di ugelli che utilizzando azoto gassoso riescono a favorire l'evaporazione del solvente, ovvero la concentrazione del campione.

### 2.1.3 Colonnine SPE

Le colonnine SPE (*Solid Phase Extraction*) in vetro (Empty Glass, SPE Tube, 6 mL) sono state così composte (dal basso): lana di vetro - filtro in fibra di vetro - 2 g di silice ( $\text{SiO}_2$ ) (pori 60 Å, diametro mesh 230 - 400, dimensione particelle 40 - 63 µm) - filtro in teflon.

Le colonnine in polietilene (PE) prefabbricate (Discovery, Supelco Solutions, DSC-Si, SPE Tube, 12 mL) hanno una fase stazionaria in  $\text{SiO}_2$  neutra (pori 70 Å, dimensione particelle 50 µm).

Queste colonne vengono utilizzate per effettuare una cromatografia (tecnica di separazione in due fasi) di eluizione su colonna impaccata: la fase stazionaria è composta da un impaccamento di un solido inerte finemente suddiviso mentre la fase mobile sarà liquida (può essere gassosa). Il campione viene posto in testa alla colonna formando un “tappo” e si aggiunge fase mobile fresca per indurre la separazione degli analiti. In questo caso l’obiettivo è di purificare il campione concentrato pertanto per eluire si utilizzeranno solventi in grado di solubilizzare gli analiti di interesse (IPA, PCB, HCB) mantenendo gli interferenti all’interno dell’impaccamento.

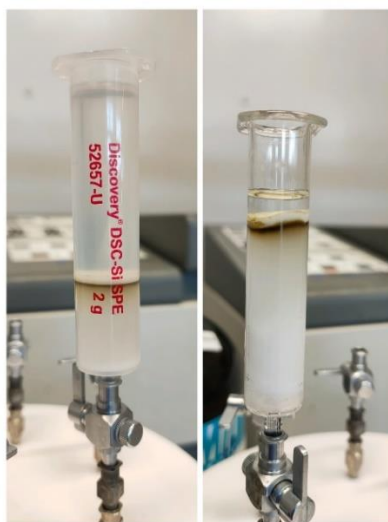


Figura 35: colonnine durante una purificazione. A sinistra una preimpaccata (PE), a destra una impaccata a mano.

#### 2.1.4 GC-MS/MS

L'analisi dei campioni è stata effettuata tramite l'uso di un gascromatografo accoppiato ad un analizzatore di massa a triplo quadrupolo (Trace 1310 GC accoppiato con TSQ9000 TQMS, Thermo Scientific) (Figura 40 eFigura 41). Lo strumento è dotato di un autocampionatore con siringa automatizzata che inietta una quantità prestabilita (0 - 10  $\mu$ L) di soluzione. Prima dell'analisi si effettua una fase di sincronizzazione (tunaggio) con perfluorotributilammina (PFTA) che setta automaticamente i parametri per ottenere il migliore segnale analitico (segnale/rumore di fondo).

Gli analiti, separati in colonna, arriveranno alla sorgente ad impatto elettronico (EI) in tempi diversi. Qui, con un fascio di elettroni a 70 eV, vengono frammentati in cationi (modalità positiva). I frammenti caricati positivamente vengono spinti dal repeller (un elettrodo con stessa carica), concentrati nello spazio dalle lenti focalizzatrici (o da un quadrupolo in modalità di trasmissione totale), inviandoli verso l'analizzatore (triplo quadrupolo).

L'analizzatore a triplo quadrupolo è il cuore dello strumento, ciò che permette di effettuare un'ottima analisi quantitativa. Il quadrupolo è formato generalmente da un tubo rettilineo in cui viene fatto il vuoto, attraversato da quattro barre parallele disposte simmetricamente intorno all'asse del tubo. Le barre diametralmente opposte sono in contatto tra loro mentre le barre adiacenti vengono attraversate da una corrente formata da due componenti: una a radiofrequenza oscillante ed una a potenziale continuo. Inviando un impulso alle barre si può creare uno scompenso di carica generando alternativamente due barre caricate positivamente e due negativamente, il frammento cationico che entra all'interno del quadrupolo risentirà di questo campo elettrico, generando così un movimento a spirale, di forma circolare sul piano xy mentre avanzerà lungo l'asse z del quadrupolo (Figura 36).

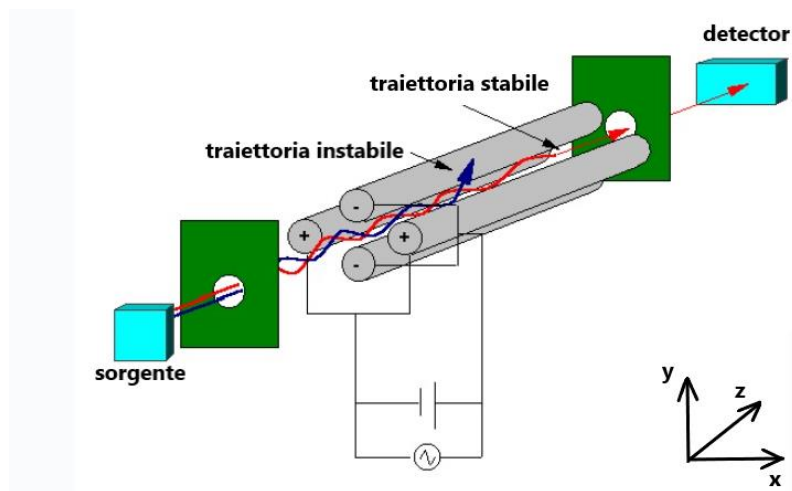


Figura 36: schema singolo quadrupolo.

Variando la differenza di potenziale applicata alle barre saremo in grado di selezionare un frammento con particolare rapporto massa su carica ( $m/z$ ) che riuscirà ad uscire dal quadrupolo (traiettoria stabile) mentre gli altri cationi con una traiettoria detta instabile andranno a collidere le barre scaricandosi. Una volta ottenuti frammenti privi di carica (neutri) questi verranno aspirati dalla pompa ad alto vuoto ed eliminati, diminuendo così il segnale del rumore di fondo. In questo modo si riesce a selezionare solo un frammento di particolare  $m/z$  (modalità SIM, *selected ion monitoring*) (Figura 37).

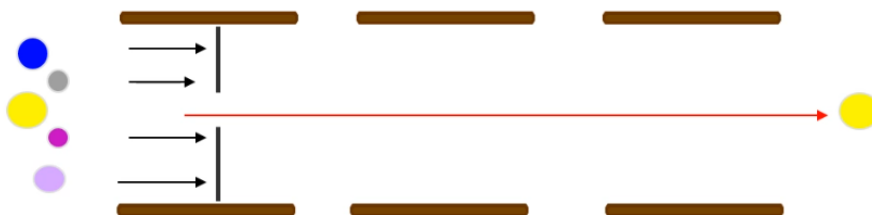


Figura 37: schema di funzionamento di un triplo quadrupolo in modalità SIM. La cella di collisione e il secondo quadrupolo vengono mantenuti spenti (analogo ad un singolo quadrupolo).

In un triplo quadrupolo il primo (MQ1) ed il secondo (MQ2) funzioneranno nella modalità appena descritta divisi da una cella di collisione (CC) in modalità a



trasmissione totale (focalizza ma non seleziona i frammenti) (Figura 39), questa verrà riempita di gas inerte (argon) a bassa pressione riuscendo a frammentare i cationi che sono stati selezionati nel primo quadrupolo. Il quadrupolo MQ2 sarà in grado quindi di selezionare un frammento caratteristico dal catione genitore permettendo di identificare e quantificare con più precisione l'analita presente nel campione (modalità MRM, *multiple reaction monitoring*) (Figura 38).

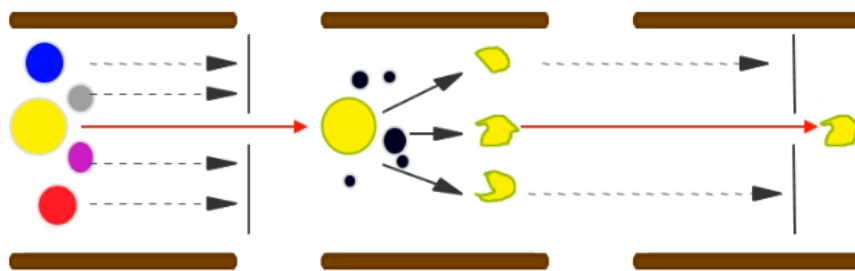


Figura 38: schema di funzionamento di un triplo quadrupolo in modalità MRM.

I frammenti selezionati arriveranno poi al detector elettromoltiplicatore a dinodi discreti (Triple Off-Axis Thermo Scientific DynaMax XR with Electronic Dynamic Range > 10<sup>9</sup>) in tempi diversi (tempo di ritenzione) e processati via software su pc (Figura 39).

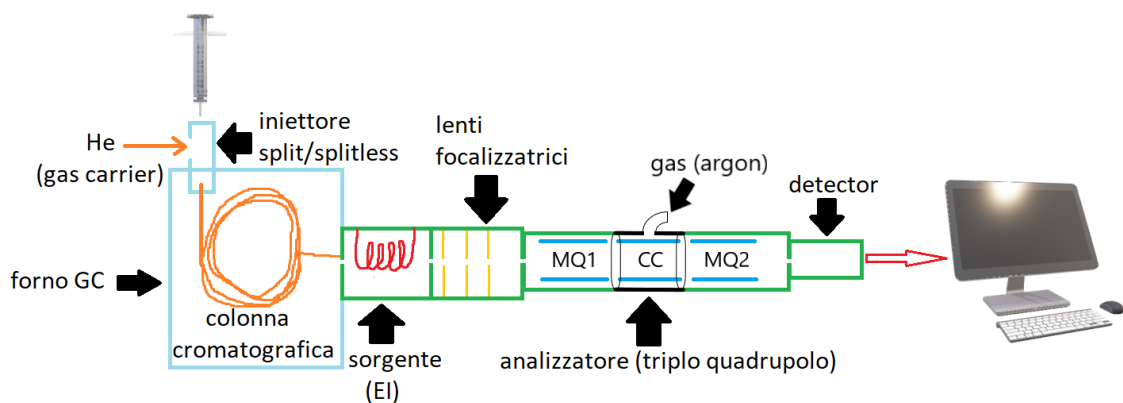


Figura 39: schema a blocchi strumento GC-MS. (MQ1 primo quadrupolo, CC cella di collisione, MQ2 secondo quadrupolo).



Figura 40: (TSQ™ 9000 Triple Quadrupole GC-MS/MS System)



Figura 41: a sinistra foto analizzatore triplo quadrupolo. A destra sorgente a impatto elettronico

Questo strumento è poi accoppiato ad un software che permette di farlo funzionare in modalità *AutoSRM*. Questa applicazione del software di gestione dello spettrometro di massa (Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3) aiuta a sviluppare metodi in modalità SRM (*selected reaction monitoring*) tramite una prima scansione che utilizza lo strumento come un singolo quadrupolo in modalità full scan e quindi permette di identificare gli ioni precursori (*precursor ion*). I più abbondanti vengono dunque selezionati e lo spettrometro viene utilizzato in modalità tandem, in modo da ottenere lo spettro degli ioni prodotti (*product ion*) a partire dai precursori nella cella di collisione. L'ultimo step prevede la scelta degli ioni prodotto e l'ottimizzazione delle energie di collisione per ottenere la massima

intensità del segnale (*SRM optimization*). Questa modalità è stata utile per discutere i risultati riportati ai paragrafi 3.2.1 Idrocarburi policiclici aromatici e 3.2.2 Policlorobifenili ed esaclorobenzene.

### 2.1.5 Siringa analitica

Per le aggiunte delle soluzioni standard è stata usata la siringa analitica automatica eVol XR della *SGE Analytical Science* (Scientific Glass Engineering) che permette di impostare il volume da aggiungere, così, con un unico prelievo si possono effettuare iniezioni in serie.

### 2.1.6 Solventi, reagenti e standard

*N*-esano e diclorometano con grado di purezza pesticidi (SpS) sono stati acquistati da *Romil Ltd., Cambridge, GB*.

La terra di diatomee usata per estrarre con ASE è di *Thermo Fisher Scientific Inc.* (Waltham, MA, USA).

Le soluzioni standard utilizzate in laboratorio sono: IPA e HCB nativi (o2si, Charleston, SC, USA), IPA <sup>13</sup>C e HCB <sup>13</sup>C (Chiron, Trondheim, Norvegia) PCB nativi (AccuStandard, New Haven, CT, USA) e PCB <sup>13</sup>C CIL (*Cambridge Isotope Laboratories Inc.*, Andover, MA, USA).

## 2.2 Quantificazione

La sensibilità dello strumento è dipendente dai diversi analiti che vengono analizzati, per questo le concentrazioni devono essere corrette mediante fattori di risposta. Il fattore di risposta viene calcolato confrontando le aree di composti nativi e standard interni sottoposti ad analisi gascromatografica nelle stesse condizioni dei campioni secondo la formula:

$$FR_i = \frac{[A_{nat}C_{is}]}{[A_{is}C_{nat}]}$$

In cui:

$A_{nat}$  = area del picco del composto nativo

$A_{is}$  = area del picco dello standard interno

$C_{nat}$  = concentrazione del composto nativo nella soluzione

$C_{is}$  = concentrazione dello standard interno nella soluzione

Come standard interni (marcati isotopicamente  $^{13}\text{C}$ ) sono stati utilizzati:  $^{13}\text{C}_6$ -acenaftilene,  $^{13}\text{C}_6$ -fenantrene e  $^{13}\text{C}_4$ -benzo(a)pirene per gli IPA; PCB-28, 52, 101, 153, 138, 180, 209 marcati per i PCB e lo stesso composto (HCB  $^{13}\text{C}_6$ ) è stato usato per l'esaclorobenzene.

Per le tre classi di composti (IPA, PCB, HCB) sono state preparate delle rette di taratura che consentono di verificare la linearità tra l'aumento di concentrazione (variabile indipendente) e l'aumento del segnale corrispondente (variabile dipendente): il mantenimento di questa condizione è necessario per la successiva quantificazione degli analiti.

Per le rette di calibrazione sono state preparate delle soluzioni a concentrazione nota in cui gli standard marcati sono stati aggiunti nella medesima quantità (per IPA e HCB  $100 \text{ ng mL}^{-1}$ , mentre per i PCB  $5 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Per ottenere i vari punti della retta sono state variate le concentrazioni di composti nativi, preparando in tutto sei soluzioni di cui una senza i nativi (bianco).

Di seguito a titolo di esempio vengono riportate alcune rappresentazioni grafiche di rette di taratura.

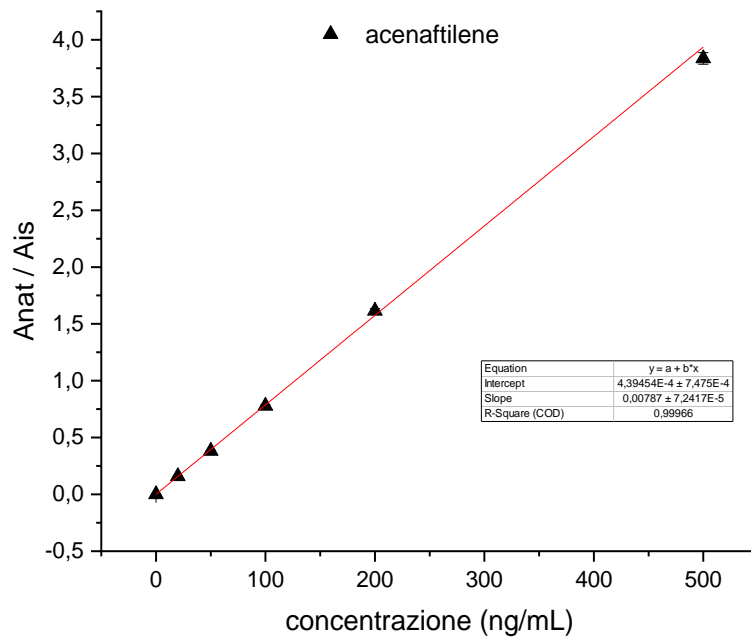


Figura 42: retta di taratura acenafthilene (IPA)

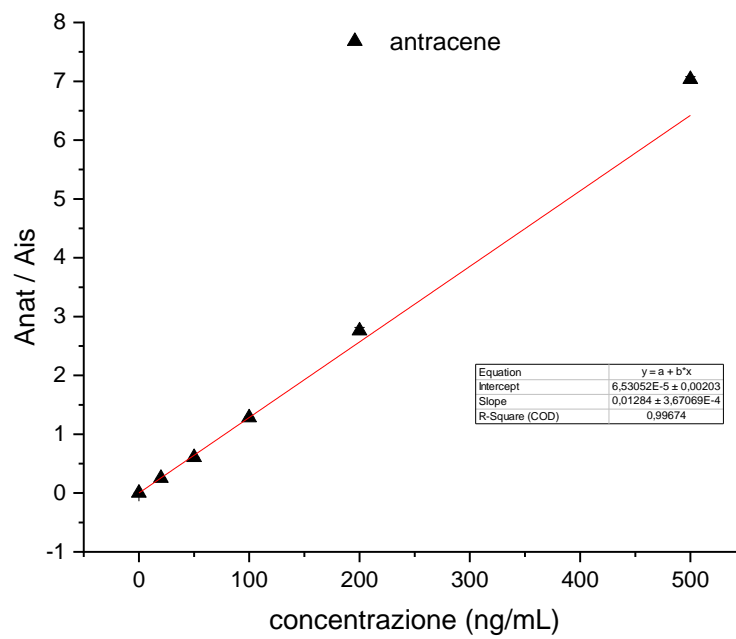


Figura 43: retta di taratura anthracene (IPA)

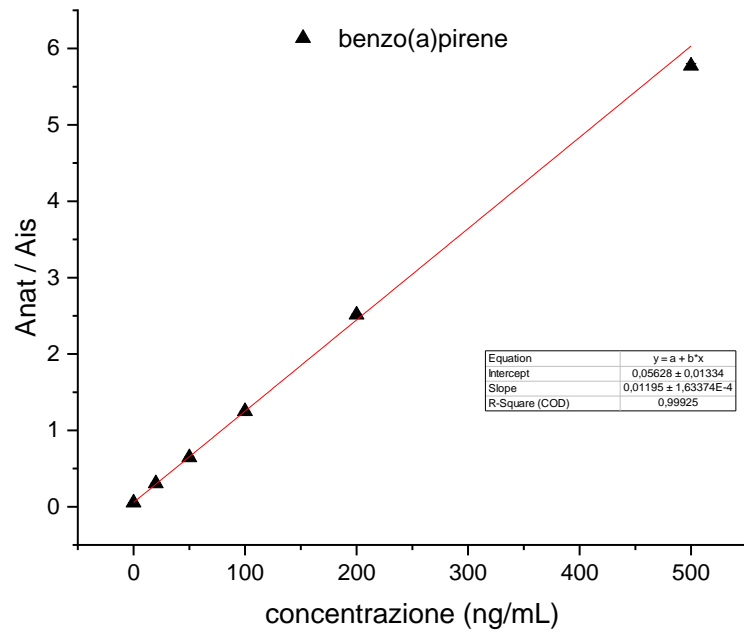


Figura 44: retta di taratura benzo(a)pirene (IPA)

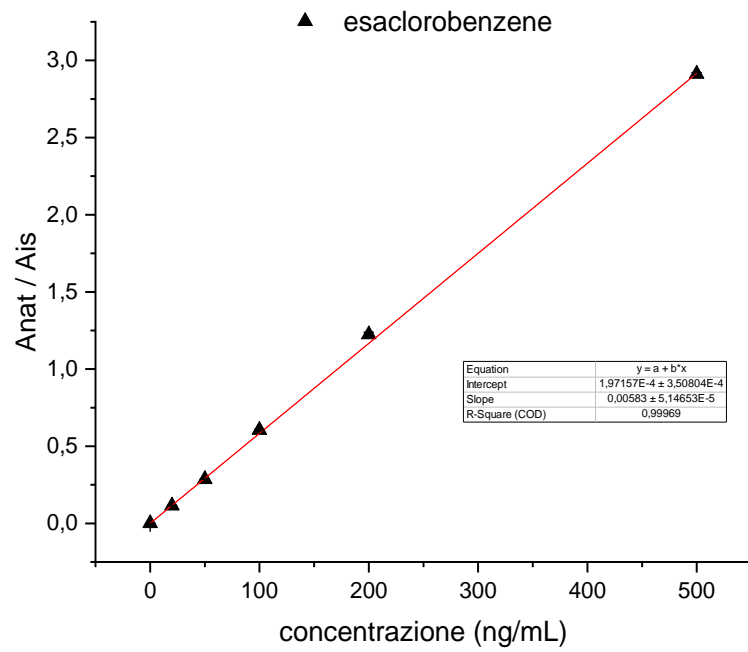


Figura 45: retta di taratura esaclorobenzene (HCB)

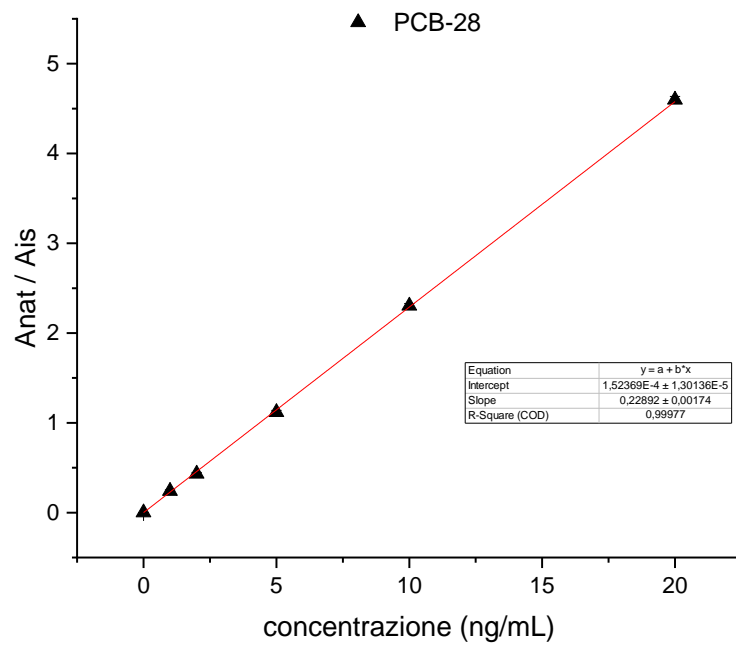


Figura 46: retta di taratura PCB-28 (PCB)

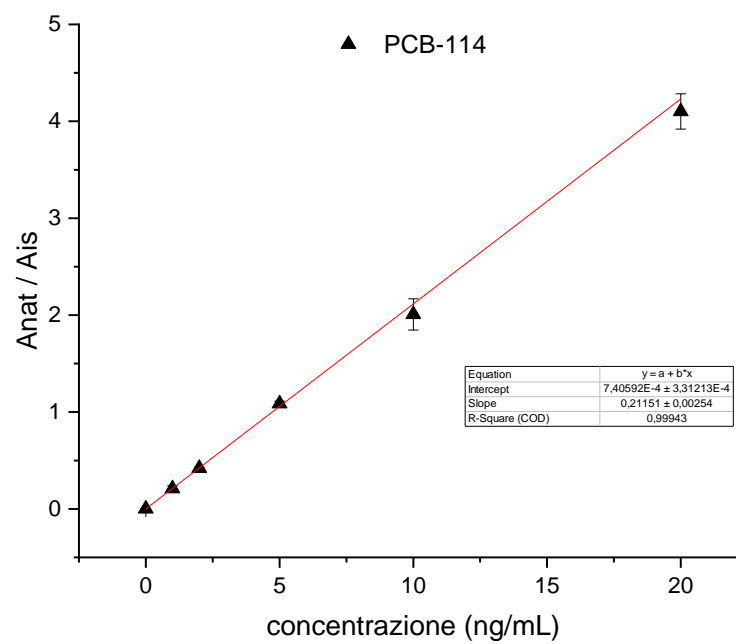


Figura 47: retta di taratura PCB-114 (PCB)

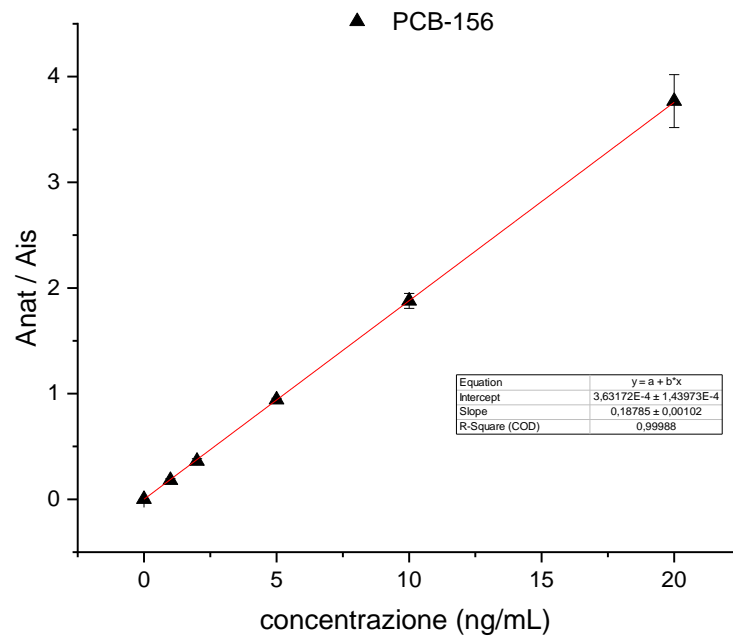


Figura 48: retta di taratura PCB-156 (PCB)

I valori di pendenza, intercetta e del coefficiente di regressione lineare ( $R^2$ ) delle rette di taratura per i singoli composti sono i seguenti:

Tabella 7: valori di pendenza, intercetta ed  $R^2$  di IPA a sinistra, di HCB e PCB a destra

composto	pendenza	intercetta	$R^2$	composto	pendenza	intercetta	$R^2$
NAP	0,02	0,21	1,00	HCB	0,01	0,01	1,00
ACY	0,01	0,01	1,00	PCB-28	0,23	0,01	1,00
ACE	0,05	0,24	1,00	PCB-52	0,31	0,03	1,00
FLU	0,06	0,22	1,00	PCB-90+101+113	0,6	0,01	1,00
PHE	0,02	0,05	1,00	PCB-81	0,24	0,07	1,00
ANT	0,01	0,06	1,00	PCB-77	0,2	0,01	1,00
2-MPH	0,00	0,00	1,00	PCB-123	0,22	0,03	1,00
1-MPH	0,00	0,00	1,00	PCB-118	0,23	0,02	1,00
FLA	0,03	0,1	1,00	PCB-114	0,2	0,01	1,00
PYR	0,03	0,16	1,00	PCB-153	0,21	0,01	1,00
RET	0,02	0,12	1,00	PCB-105+127	0,4	0,05	1,00
BaA	0,04	0,39	1,00	PCB-138	0,23	0,01	1,00
CHR	0,02	0,09	1,00	PCB-126	0,22	0,02	1,00
BbF	0,01	0,15	0,99	PCB-167	0,2	0,03	1,00
BkF	0,02	0,11	1,00	PCB-156	0,19	0,01	1,00
BeP	0,02	0,18	0,99	PCB-157	0,21	0,01	1,00
BaP	0,01	0,1	1,00	PCB-180	0,19	0,01	1,00
PERY	0,01	0	1,00	PCB-169	0,17	0,01	1,00
IcdP	0,01	0,07	1,00	PCB-189	0,18	0	1,00
DahA	0,01	0,04	1,00				
BghiP	0,01	0,12	1,00				



Il valore medio di  $R^2$  per gli IPA è di 0.998, mentre per i PCB è di 0.995.

Per quantificare gli analiti all'interno dei campioni si possono usare due metodi: o con la retta di taratura, o con il fattore di risposta. Per quest'ultimo metodo la formula da adottare è la seguente:

$$C_x = \frac{A_x * Q_{is}}{A_{is} * FR_i * p}$$

In cui:

$C_x$  = concentrazione dell'analita nel campione

$A_x$  = area del picco dell'analita

$Q_{is}$  = quantità assoluta dello standard interno aggiunto prima dell'estrazione

$A_{is}$  = area del picco dello standard interno aggiunto prima dell'estrazione

$FR_i$  = fattore di risposta per il composto nativo

$p$  = massa di campione estratto

Con il metodo della retta di taratura invece la formula da utilizzare è la seguente:

$$C_x = \frac{(Q_{is} - q)A_x}{p * m * A_{is} * C_{is}}$$

In cui:

$A_x$  = area del picco di analita

$A_{is}$  = area del picco dello standard interno (IS) aggiunto prima dell'estrazione

$C_{is}$  = concentrazione di IS aggiunto nelle soluzioni

$Q_{is}$  = quantità assoluta di IS aggiunto prima dell'estrazione

$q$  = intercetta della retta di taratura

$p$  = massa di campione di permafrost estratto

$m$  = pendenza della retta di taratura

Quest'ultimo metodo ha però lo svantaggio di dover ripreparare periodicamente le rette per controllare che la linearità sia rispettata per tutta la durata del lavoro. Il fattore di risposta invece ha il vantaggio di poter essere analizzato con i campioni

ad ogni iniezione nello strumento, controllando in tempo reale la risposta strumentale per analiti e standard interni. Con questo metodo ci si accorge, vedendo ad esempio un peggioramento nel rapporto segnale/rumore di fondo, se ci siano problemi di usura della colonna cromatografica, del *liner* o della sorgente a impatto elettronico che vanno periodicamente puliti o sostituiti. Il fattore di risposta può essere visto come un calcolo semplificato del metodo con retta di taratura, in cui si pone l'intercetta uguale a zero (approssimando che a concentrazione nulla sia nullo il segnale e viceversa) e l'unico punto sia quello con le concentrazioni note del fattore di risposta.

L'approssimazione con il fattore di risposta restituisce un risultato con buoni livelli di precisione e accuratezza per tutte le classi di composti (IPA, PCB, HCB).

### 2.2.1 Risoluzione

La risoluzione è la capacità di un analizzatore di distinguere i picchi di due ioni con  $m/z$  diverse. Con una tecnica iperfusa (accoppiata) di cromatografia e spettrometria di massa otterremo dei picchi (distribuzioni gaussiane) e non delle barre perché le velocità di due ioni con uguale  $m/z$  non sono uguali come ci si aspetterebbe. Questo accade perché la sorgente frammentando le molecole dona una certa velocità iniziale agli ioni. Il fascio di elettroni generati dalla sorgente a impatto elettronico colliderà con gli ioni in modo casuale dando diversa energia cinetica al frammento; pertanto, ioni con massa uguale avranno velocità finali diverse in uscita dalla sorgente, arriveranno quindi all'analizzatore (triplo quadrupolo) in tempi leggermente diversi restituendoci un segnale a forma di picco invece di una barra. Due picchi contigui si dicono risolti se la loro sovrapposizione è inferiore al 10%, dove cioè il minimo relativo della sella tra i due picchi ( $h$ ) sia almeno un ordine di grandezza inferiore alla loro altezza ( $H$ ) (Figura 49).

La misura della risoluzione tra due picchi si può effettuare utilizzando la formula:

$$R = \frac{m_2}{m_2 - m_1}$$

In cui

R = risoluzione

m1 = massa analita 1

m2 = massa analita 2

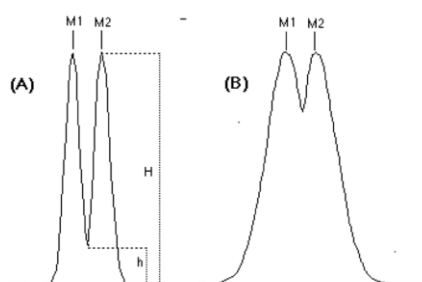


Figura 49: esempio di picchi risolti (A) e non risolti (B)

### 2.2.2 Limite di rilevabilità e di quantificazione strumentale

Il limite di rilevabilità (*limit of detection*, LOD) e il limite di quantificazione (*limit of quantitation*, LOQ) sono parametri di validazione legati strettamente al rumore di fondo e quindi al rapporto segnale/rumore di fondo. Possono essere calcolati in vari modi ma quello più corretto (ed anche il più laborioso) è attraverso la misura di una serie di campioni di bianchi (almeno dieci), legando LOD e LOQ al valor medio della quantità assoluta presente in questi campioni con la loro deviazione standard (Konieczka & Namieśnik, 2018).

Il LOD è la minor concentrazione di analita rilevabile, ma non quantificabile. Il valore deve essere tre volte maggiore del segnale del rumore di fondo (segnale del bianco in un'analisi cromatografica) calcolato secondo la formula:

$$LOD = \bar{x}_b + 3 * Dev. std$$

In cui

$\bar{x}_b$  = valor medio del segnale del bianco

Dev.std = deviazione standard

Il LOQ è la minor concentrazione quantificabile attraverso un dato metodo analitico. Nel caso della cromatografia, come per il LOD, il LOQ può essere valutato in base al valor medio del segnale del bianco sommato al valore della deviazione standard moltiplicata dieci volte, secondo la formula seguente:

$$LOQ = \bar{x}_b + 10 * Dev.std$$

Di seguito vengono riportati in Tabella 8 i valori di LOD e LOQ strumentali per l'analisi di IPA, PCB e HCB.

Tabella 8: valori di LOD e LOQ per IPA (ng), per HCB e PCB (pg)

PAH	Media bianchi	Dev.std	LOD	LOQ	Composto	Media bianchi	Dev.std	LOD	LOQ
NAP	7	4,8	20,9	54,3	esaclorobenzene	21	6,8	41,0	88,6
ACY	0	0,3	1,1	2,9	PCB-1	7	4,9	21,6	56,0
ACE	0	0,1	0,3	0,9	PCB-105+127	0	0,0	0,0	0,0
FLU	1	0,6	2,4	6,4	PCB-11	42	7,0	63,5	112,7
PHE	1	0,7	3,1	7,9	PCB-110	4	3,2	13,4	35,9
ANT	0	0,1	0,3	0,7	PCB-114	2	3,7	13,3	38,9
2-MP	2	1,7	6,7	18,3	PCB-117	6	5,4	22,5	60,1
1-MP	1	0,8	3,1	8,8	PCB-118	3	4,3	16,2	46,4
FLA	0	0,2	0,8	2,0	PCB-123	2	2,3	8,8	25,1
PYR	0	0,1	0,6	1,5	PCB-126	0	0,0	0,0	0,0
RET	0	0,1	0,3	0,9	PCB-129	2	2,8	10,2	29,5
BaA	0	0,0	0,1	0,4	PCB-133	1	1,6	6,3	17,5
TRP	0	0,0	0,1	0,2	PCB-134	2	2,0	7,8	22,0
CHR	0	0,1	0,6	1,4	PCB-138	2	3,3	12,4	35,6
BbF	0	0,0	0,2	0,6	PCB-139	2	1,7	7,2	19,1
BkF	0	0,0	0,2	0,4	PCB-147	2	2,4	8,8	25,6
BeP	0	0,0	0,2	0,5	PCB-153	4	4,8	18,6	51,9
BaP	2	0,8	4,7	10,6	PCB-156	2	2,3	8,7	25,1
PER	0	0,1	0,4	1,0	PCB-157	2	2,2	8,7	23,9
IcdP	0	0,1	0,4	1,0	PCB-16	9	3,7	20,3	46,2
DahA	0	0,1	0,4	1,1	PCB-163	3	4,4	16,7	47,4
BghiP	0	0,1	0,3	0,8	PCB-167	2	4,6	16,1	48,6
					PCB-169	4	8,1	28,0	84,9
					PCB-18	11	2,4	17,8	34,5
					PCB-180	2	1,8	6,8	19,3
					PCB-189	3	3,7	13,7	39,8
					PCB-190	2	3,1	11,5	33,4
					PCB-191	2	2,3	8,5	25,0
					PCB-194	9	15,1	54,1	159,8
					PCB-2	5	4,7	18,8	51,5
					PCB-208	2	2,6	9,7	27,7
					PCB-28	26	7,9	50,1	105,5
					PCB-3	6	4,4	19,6	50,4
					PCB-33+21+20	4	1,4	7,7	17,3
					PCB-49	3	2,3	10,2	26,3
					PCB-50	1	1,0	4,1	11,0
					PCB-52	7	2,6	14,5	32,3
					PCB-54	1	0,9	3,5	9,6
					PCB-56	3	1,4	6,7	16,6
					PCB-63	2	1,5	6,5	17,1
					PCB-64	4	3,3	13,4	36,4
					PCB-65+47	6	1,8	11,0	23,6
					PCB-66	4	1,4	8,0	17,9
					PCB-74	2	1,7	7,2	18,9
					PCB-77	3	4,4	16,4	47,3
					PCB-8	0	0,0	0,0	0,0
					PCB-81	3	5,1	18,1	53,5
					PCB-90+101+113	2	1,7	7,6	19,5
					PCB-93	4	2,3	10,9	27,4
					PCB-99	2	2,2	8,6	23,8

### 2.3 Messa a punto del metodo

L'analisi di PCB ed IPA è stata effettuata seguendo metodi riportati precedentemente per la determinazione di contaminanti organici in matrice atmosferica e deposizioni secche e umide nella laguna di Venezia (Argiriadis et al., 2010; Gambaro et al., 2009; Piazza et al., 2013).

In questo lavoro sono stati determinati

- 22 IPA
- 49 PCB
- HCB

Ogni passaggio per effettuare l'analisi è stato validato utilizzando materiali di riferimento certificati e soluzioni standard (Tabella 9).

Tabella 9: soluzioni standard preparate per le analisi e la validazione

<b>soluzione</b>	<b>concentrazione</b>	<b>volume aggiunto</b>
<b>13C-PAH mix</b>	1 ng/ $\mu$ L	50 $\mu$ L
<b>13C-PCB mix</b>	50 pg/ $\mu$ L	50 $\mu$ L
<b>13C-HCB</b>	1 ng/ $\mu$ L	50 $\mu$ L
<b>PAH nativi</b>	1 ng/ $\mu$ L	50 $\mu$ L
<b>PCB nativi</b>	100 pg/ $\mu$ L	25 $\mu$ L
<b>HCB nativo</b>	1 ng/ $\mu$ L	50 $\mu$ L
<b>13C- PCB recupero</b>	50 pg/ $\mu$ L	20 $\mu$ L
<b>13C-PAH recupero</b>	1 ng/ $\mu$ L	20 $\mu$ L
<b>FR PCB+HCB</b>	5 pg/ $\mu$ L + 100pg/ $\mu$ L	
<b>FR PAH</b>	100 pg/ $\mu$ L	

### 2.3.1 Decontaminazione

Per la decontaminazione di vetreria come pipette Pasteur, vial di raccolta (ASE e GC-MS), colonnine per la purificazione, di terra di diatomee e di silice, è stata usata la muffola a 400 °C per 4 ore.

Gli strumenti in acciaio inox, la vetreria (vial, ditali per Turbovap, colonnine SPE) e le parti in plastica o gomma come tappi e setti porosi sono stati lavati in acqua e detergente (Contrad, 2-5% in volume) ed asciugati all'aria, in seguito decontaminati con solvente. I componenti per le celle ASE sono stati poi decontaminati sonicandoli agli ultrasuoni due volte per 10 minuti con una miscela *n*-esano:diclorometano (1:1) come solvente.

Le siringhe in vetro (con ago in acciaio) e gli strumenti di lavoro in acciaio sono stati decontaminati con tre aliquote di diclorometano e tre di *n*-esano, così come i tappi ed i setti in gomma per le vial.

Il solfato di sodio è stato posto in stufa a 150 °C per 24 h e poi sonicato 3 volte per 10 minuti con diclorometano e *n*-esano, rispettivamente.

Tutti i materiali decontaminati sono stati conservati in fogli di alluminio fino all'utilizzo, mentre il sale sodico è stato conservato sotto *n*-esano per evitare infiltrazioni di umidità.

### 2.3.2 Estrazione

I campioni vengono preparati per l'analisi strumentale, il primo step prevede una liofilizzazione (liofilizzatore a piastra Lio-5P, che incorpora una trappola raffreddata in acciaio inossidabile, in combinazione con una pompa a secco) e macinazione in mortaio di agata, per eliminare l'acqua e rendere omogenea la matrice. Le celle per estrarre gli analiti organici sono in acciaio, sul fondo della cella viene posto un filtro in fibra di vetro. La cella viene quindi riempita con terra di diatomee preventivamente condizionata e il campione secco e pesato, con l'aggiunta di 50 µL delle soluzioni standard marcate isotopicamente (<sup>13</sup>C) di IPA, PCB e HCB (Tabella 6). All'interno della cella vengono aggiunti circa 2 g di solfato

di sodio anidro, per eliminare eventuali residui di umidità. è indispensabile accertarsi che non ci siano volumi morti dentro la cella, riempiendo il volume mancante con la terra di diatomee necessaria.

I campioni così preparati vengono estratti attraverso un estrattore a solvente accelerato (ASE) a condizioni imposte di temperatura e pressione pari a 100 °C e 100 bar, utilizzando una miscela estrattiva *n*-esano (Hex) e diclorometano (DCM) (1:1).

Lo strumento porta la cella in temperatura e la riempie con il solvente fino al raggiungimento della pressione preimpostata. Per ognuno dei 3 cicli estrattivi la temperatura e la pressione sono mantenuti per 5 minuti, per poi scaricare la miscela estratta in una vial di raccolta.

A conclusione del processo estrattivo, le soluzioni ottenute vengono concentrate a 0.5 mL e conservate in frigo fino alle fasi successive.

### **2.3.3 Purificazione**

Per la purificazione degli estratti sono state adattate, come descritto in seguito, le procedure indicate per il trattamento di deposizioni atmosferiche secche e umide da Gambaro et al. (2009).

Le colonnine SPE (descritte nel paragrafo 2.1.3 Colonnine SPE) sono state condizionate con 30 mL *n*-esano (*n*-Hex) e 30 mL di diclorometano (DCM), dopodiché, aggiungendo i campioni in testa si è eluito con 20 mL di *n*-Hex e 30 mL di una miscela *n*-Hex e DCM (1:1) (Figura 35).

Le soluzioni eluite, raccolte in vial, vengono concentrate al Turbovap fino a 100 - 200 µL e vengono aggiunti gli standard di recupero (Tabella 6) per valutare le perdite di campione durante l'estrazione. I campioni così preparati sono pronti per essere analizzati in GC-MS.



### 2.3.4 Qualità del dato analitico e validazione del metodo

Per la validazione del metodo il primo passaggio è stato quello di controllare il rumore di fondo strumentale dovuto a colonnine SPE in vetro assemblate a mano rispetto a colonnine in polietilene (PE) prefabbricate.

Sono state effettuate tre prove:

1. valutare il segnale dei bianchi: eluizione senza aggiunte, soluzioni standard di composti marcati  $^{13}\text{C}$  aggiunti dopo l'eluizione
2. quantificare le rese: soluzioni di IPA, PCB e HCB nativi iniettati prima di eluire, i marcati aggiunti dopo
3. valutare le accuratezze: nativi e marcati aggiunti prima di eluire

Di seguito sono riportati i grafici dei risultati ottenuti (Figura 50, Figura 51, Figura 52, Figura 53, Figura 54, Figura 55).

Come si vede dai risultati ottenuti i valori tra le colonnine in polietilene e in vetro sono paragonabili, pertanto, per questione di rapidità delle analisi e di una sicura maggiore riproducibilità, si è scelto di utilizzare le cartucce prefabbricate in PE.

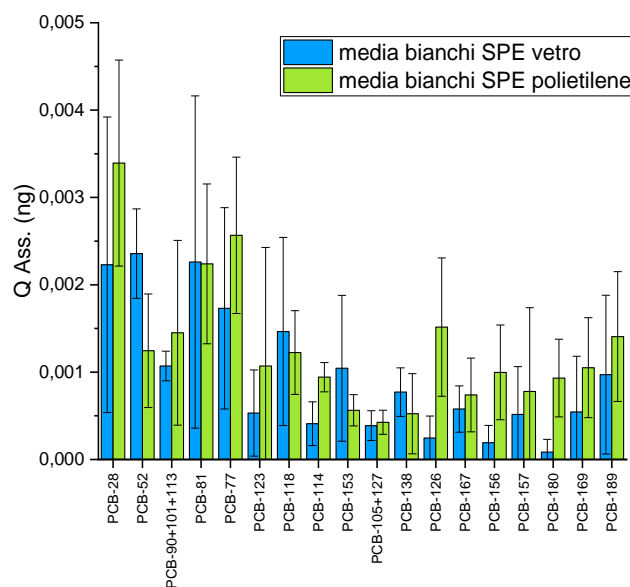


Figura 50: confronto valori dei bianchi di PCB tra colonnine in PE e colonnine in vetro

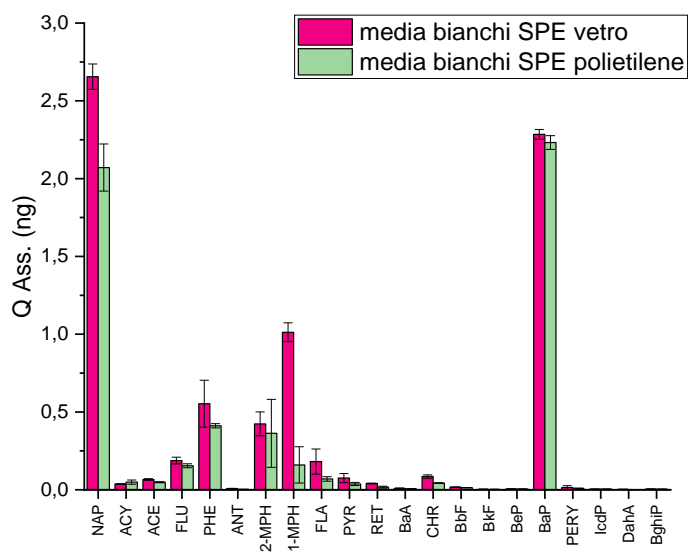


Figura 51: confronto valori dei bianchi di IPA tra colonnine in PE e colonnine in vetro

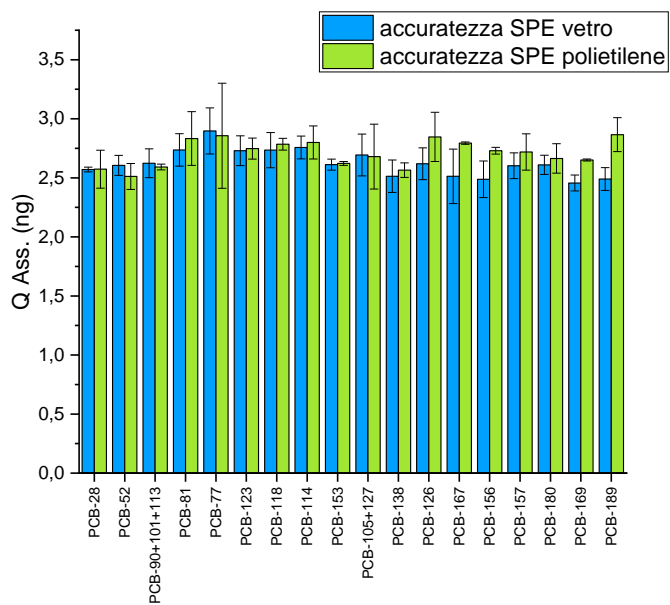


Figura 52: confronto accuratezza di PCB tra colonnine in PE e colonnine in vetro

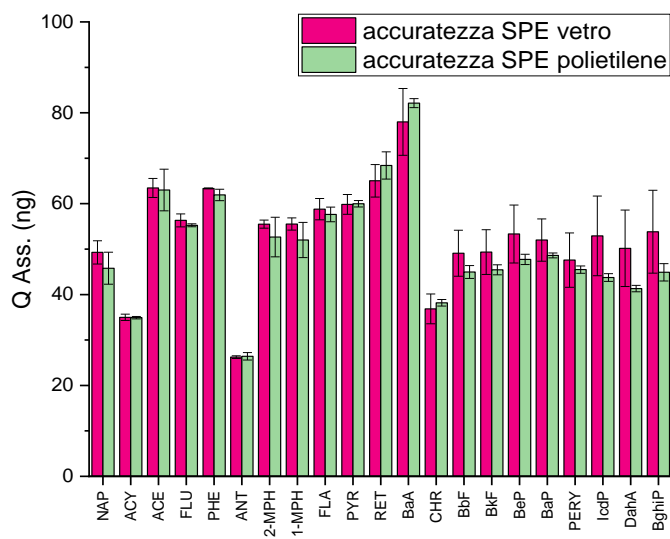


Figura 53: confronto accuratze di IPA tra colonnine in PE e colonnine in vetro

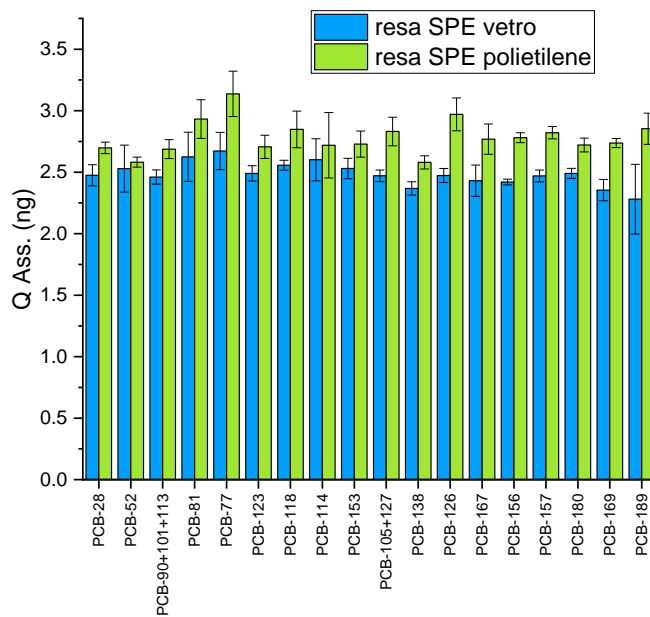


Figura 54: confronto rese di PCB tra colonnine in PE e colonnine in vetro

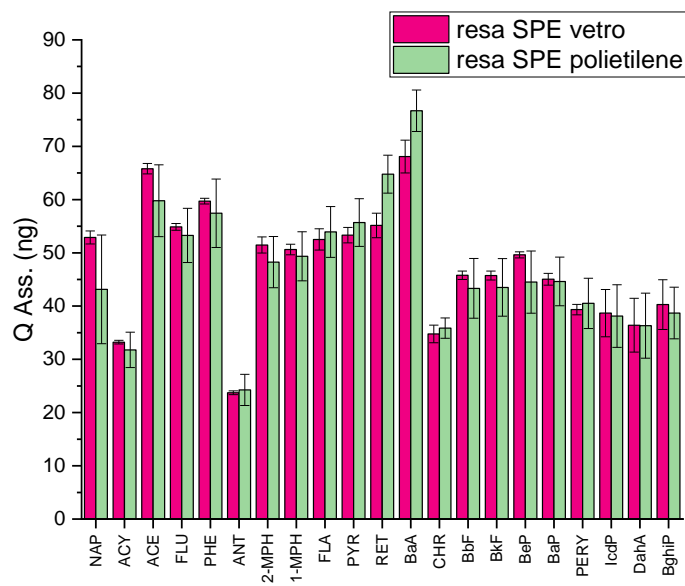


Figura 55: confronto rese di IPA tra colonnine in PE e colonnine in vetro

Di seguito vengono riportate le tabelle con i dati relativi alle prove di purificazione:

Tabella 10: confronto media bianchi IPA tra SPE in PE e SPE in vetro

PAH	Q Ass. (ng) media bianchi (vetro)	Dev.std	Q Ass. (ng) media bianchi (PE)	Dev.std
NAP	3	0,1	2	0,2
ACY	0	0,0	0	0,0
ACE	0	0,0	0	0,0
FLU	0	0,0	0	0,0
PHE	1	0,2	0	0,0
ANT	0	0,0	0	0,0
2-MPH	0	0,1	0	0,2
1-MPH	1	0,1	0	0,1
FLA	0	0,1	0	0,0
PYR	0	0,0	0	0,0
RET	0	0,0	0	0,0
BaA	0	0,0	0	0,0
CHR	0	0,0	0	0,0
BbF	0	0,0	0	0,0
BkF	0	0,0	0	0,0
BeP	0	0,0	0	0,0
BaP	2	0,0	2	0,0
PERY	0	0,0	0	0,0
IcdP	0	0,0	0	0,0
DahA	0	0,0	0	0,0
BghiP	0	0,0	0	0,0

Tabella 11: confronto media rese IPA tra SPE in PE e SPE in vetro

PAH	Q Ass. (ng) media rese (vetro)	Dev.std	Er%	Q Ass. (ng) media rese (PE)	Dev.std	Er%
NAP	53	1,2	5,8	43	10,2	13,7
ACY	33	0,3	33,5	32	3,3	36,5
ACE	66	1,0	31,6	60	6,7	19,6
FLU	55	0,6	9,8	53	5,1	6,5
PHE	60	0,5	19,4	57	6,4	14,9
ANT	24	0,4	52,6	24	2,9	51,5
2-MPH	51	1,5	3,0	48	4,8	3,5
1-MPH	51	1,0	1,3	49	4,6	1,3
FLA	53	2,0	5,0	54	4,8	7,9
PYR	53	1,4	6,6	56	4,5	11,4
RET	55	2,3	10,3	65	3,6	29,6
BaA	68	3,1	36,2	77	3,9	53,4
CHR	35	1,7	30,5	36	1,9	28,3
BbF	46	0,8	8,4	43	5,6	13,4
BkF	46	0,8	8,5	44	5,4	13,0
BeP	50	0,6	0,8	45	5,8	11,0
BaP	45	1,1	9,9	45	4,6	10,8
PERY	39	1,0	21,3	41	4,7	19,0
IcdP	39	4,4	22,6	38	5,9	23,7
DahA	36	5,1	27,2	36	6,1	27,4
BghiP	40	4,7	19,4	39	4,9	22,6

Tabella 12: confronto media accuratezza IPA tra SPE in PE e SPE in vetro

PAH	Q Ass. (ng) media accuratezza (vetro)	Dev.std	Q Ass. (ng) media accuratezza (PE)	Dev.std
NAP	49	2,6	46	3,5
ACY	35	0,7	35	0,3
ACE	63	2,1	63	4,6
FLU	56	1,4	55	0,3
PHE	63	0,1	62	1,3
ANT	26	0,3	26	0,8
2-MPH	55	0,9	53	4,4
1-MPH	56	1,3	52	3,9
FLA	59	2,3	58	1,6
PYR	60	2,2	60	0,7
RET	65	3,6	68	3,0
BaA	78	7,4	82	1,0
CHR	37	3,3	38	0,7
BbF	49	5,1	45	1,4
BkF	49	4,9	45	1,1
BeP	53	6,4	48	1,1
BaP	52	4,7	49	0,5
PERY	48	6,0	45	0,8
IcdP	53	8,8	44	0,8
DahA	50	8,4	41	0,7
BghiP	54	9,1	45	1,9

Tabella 13: confronto media bianchi PCB ed HCB tra SPE in PE e SPE in vetro

Composto	Q Ass. (pg) media bianchi (vetro)	Dev.std G	Q Ass. (pg) media bianchi (PE)	Dev.std P
HCB	8	0,0	8	0,0
PCB-28	2	0,0	3	0,0
PCB-52	2	0,0	1	0,0
PCB-90+101+113	1	0,0	1	0,0
PCB-81	2	0,0	2	0,0
PCB-77	2	0,0	3	0,0
PCB-123	1	0,0	1	0,0
PCB-118	1	0,0	1	0,0
PCB-114	0	0,0	1	0,0
PCB-153	1	0,0	1	0,0
PCB-105+127	0	0,0	0	0,0
PCB-138	1	0,0	1	0,0
PCB-126	0	0,0	2	0,0
PCB-167	1	0,0	1	0,0
PCB-156	0	0,0	1	0,0
PCB-157	1	0,0	1	0,0
PCB-180	0	0,0	1	0,0
PCB-169	1	0,0	1	0,0
PCB-189	1	0,0	1	0,0

Tabella 14: confronto media rese PCB ed HCB tra SPE in PE e SPE in vetro

Composto	Q Ass. (ng) media rese	Dev.std G	Er%	Q Ass. (ng) media rese	Dev.std P	Er%
HCB	49	0,7	2,3	50	1,0	0,9
PCB-28	2	0,1	1,0	3	0,0	7,9
PCB-52	3	0,2	1,2	3	0,0	3,3
PCB-90+101+113	2	0,1	1,6	3	0,1	7,5
PCB-81	3	0,2	5,0	3	0,2	17,3
PCB-77	3	0,2	6,9	3	0,2	25,5
PCB-123	2	0,1	0,4	3	0,1	8,3
PCB-118	3	0,0	2,3	3	0,1	13,9
PCB-114	3	0,2	4,1	3	0,3	8,8
PCB-153	3	0,1	1,2	3	0,1	9,1
PCB-105+127	2	0,0	1,2	3	0,1	13,3
PCB-138	2	0,1	5,3	3	0,1	3,2
PCB-126	2	0,1	1,1	3	0,1	18,8
PCB-167	2	0,1	2,8	3	0,1	10,8
PCB-156	2	0,0	3,2	3	0,0	11,2
PCB-157	2	0,0	1,2	3	0,1	12,9
PCB-180	2	0,0	0,4	3	0,1	8,9
PCB-169	2	0,1	5,8	3	0,0	9,5
PCB-189	2	0,3	8,8	3	0,1	14,1

Tabella 15: confronto media accuratezza PCB ed HCB tra SPE in PE e SPE in vetro

Composto	Q Ass. (ng) media accuratezza (vetro)	Dev.std G	Q Ass. (ng) media accuratezza (PE)	Dev.std P
HCB	50	0,5	50	0,6
PCB-28	3	0,0	3	0,2
PCB-52	3	0,1	3	0,1
PCB-90+101+113	3	0,1	3	0,0
PCB-81	3	0,1	3	0,2
PCB-77	3	0,2	3	0,4
PCB-123	3	0,1	3	0,1
PCB-118	3	0,1	3	0,0
PCB-114	3	0,1	3	0,1
PCB-153	3	0,0	3	0,0
PCB-105+127	3	0,2	3	0,3
PCB-138	3	0,1	3	0,1
PCB-126	3	0,1	3	0,2
PCB-167	3	0,2	3	0,0
PCB-156	2	0,2	3	0,0
PCB-157	3	0,1	3	0,2
PCB-180	3	0,1	3	0,1
PCB-169	2	0,1	3	0,0
PCB-189	2	0,1	3	0,1

### 2.3.5 Applicazione metodo su materiale certificato

Si è controllata la qualità del metodo in termini di precisione e accuratezza utilizzando materiali certificati (*certified reference material*, CRM) per la procedura di estrazione, controllando che i risultati delle analisi restituissero valori compresi all'interno del range di accettabilità indicati dai CRM per i segnali di PCB e IPA in diverse matrici sedimentarie.

I materiali di riferimento sono stati acquistati da Sigma-Aldrich (Laramie, WY, USA): tre per i PCB (CRM961-50g, CRM962-50g, CRM963-50g) e due per gli IPA (CRM142-50g, CRM170-50g). Non essendo disponibili in commercio CRM su matrici identiche al nostro oggetto di indagine, sono stati scelti quelli che meglio rappresentano le caratteristiche del substrato campionato. Di seguito vengono riportati i grafici che mettono in evidenza il range di accettabilità e il valore sperimentale riscontrato (Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60).

Il circuito interlaboratorio che ha certificato i materiali e quello del laboratorio che ha ospitato questo lavoro utilizzano metodi analitici e strumenti diversi. Pertanto,

come specificato nella scheda tecnica, sono accettabili leggeri scostamenti dei risultati dal range di concentrazione indicato.

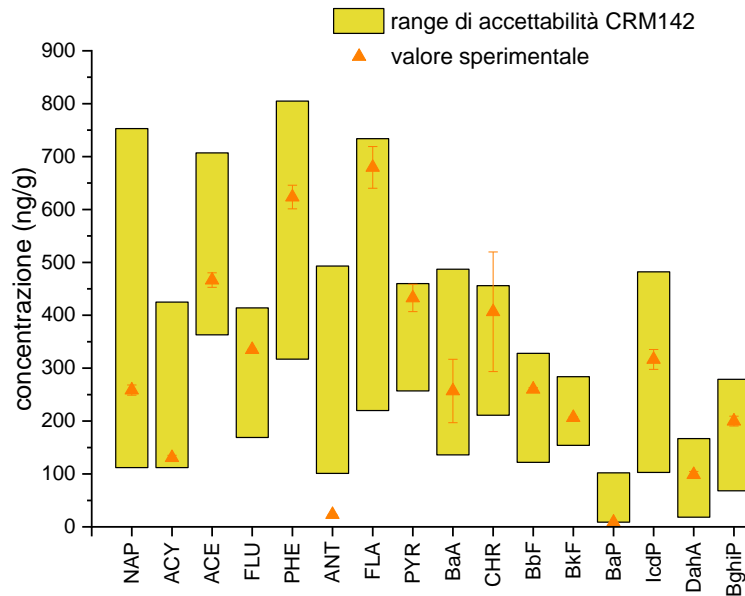


Figura 56: valori materiali certificati CRM142 (IPA)

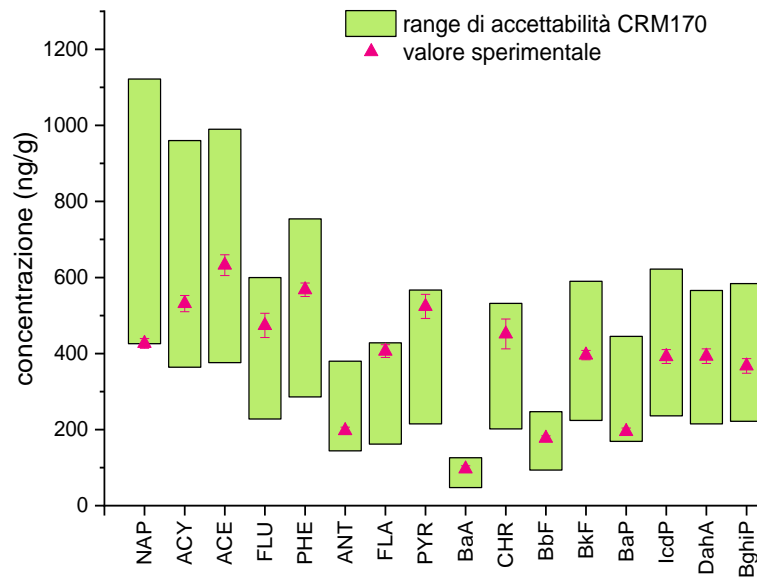


Figura 57: valori materiali certificati CRM170 (IPA)



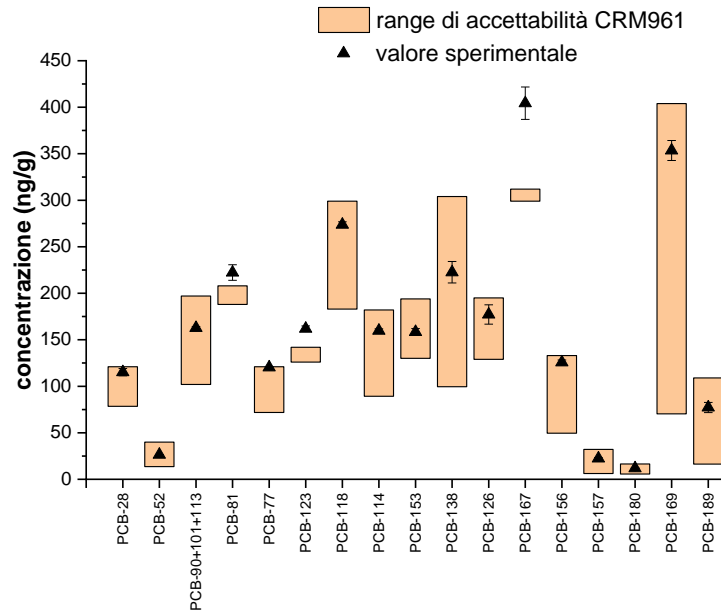


Figura 58: valori materiali certificati CRM961 (PCB)

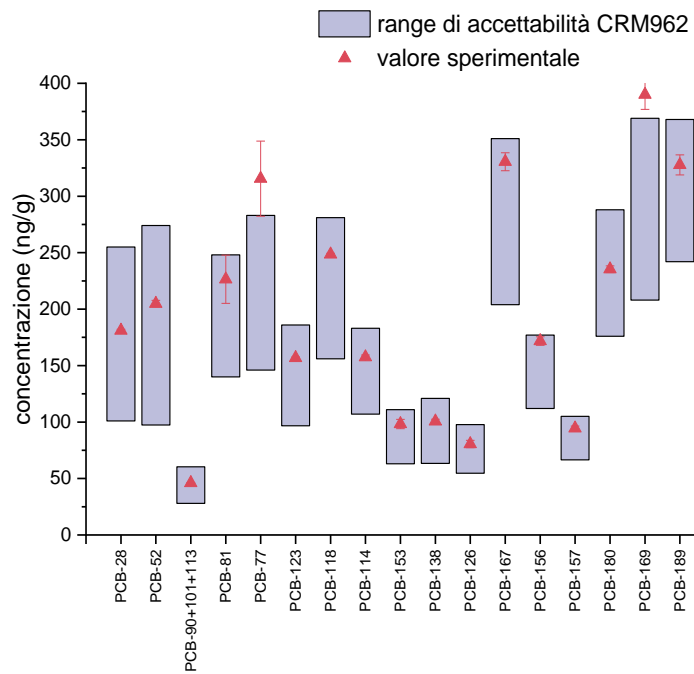


Figura 59: valori materiali certificati CRM962 (PCB)

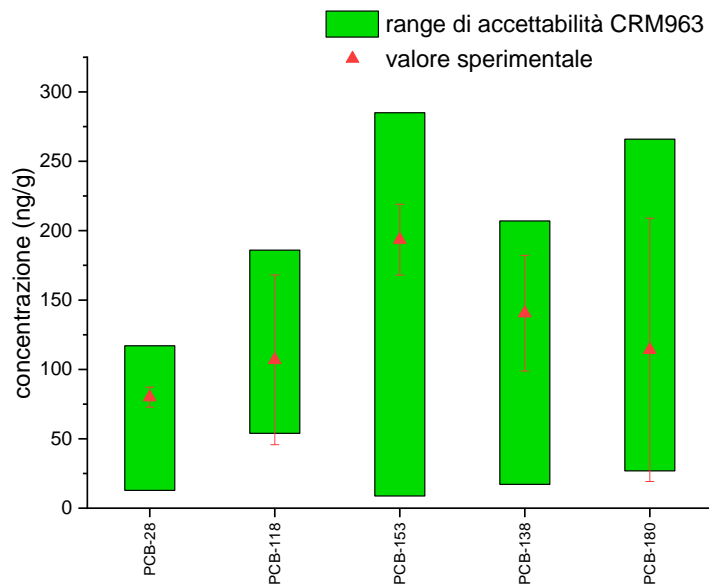


Figura 60: valori materiali certificati CRM963 (PCB)

I dati ottenuti confermano la bontà del metodo analitico applicato all'analisi anche se non corrispondente a quello utilizzato dall'azienda fornitrice dei materiali certificati. Circa il 92% degli analiti ricercati nei materiali certificati hanno dato valori all'interno del range di accettabilità stabilito.

Di seguito vengono riportate le tabelle con i dati ottenuti per la validazione con materiale certificato (CRM):

Tabella 16: confronto valori di PCB con i materiali certificati CRM961

Composto	valore sperimentale (ng/g) CRM961	Dev.std.	Er%	valore tabulato (ng/g) CRM961	intervallo di accettabilità (ng/g)
PCB-28	115	3,9	15,7	99,6	78,4-121
PCB-52	26	0,2	1,3	26,8	13,6-40
PCB-90+101+113	163	4,3	8,5	150,0	102-197
PCB-81	222	8,4	12,3	198,0	188-208
PCB-77	120	0,9	24,6	96,6	71,8-121
PCB-123	162	3,0	20,8	134,0	126-142
PCB-118	274	3,1	13,6	241,0	183-299
PCB-114	160	2,0	17,5	136,0	89,3-182
PCB-153	158	3,7	2,2	162,0	130-194
PCB-138	223	11,6	10,2	202,0	99,5-304
PCB-126	177	10,4	9,3	162,0	129-195
PCB-167	404	17,4	32,6	305,0	299-312
PCB-156	126	2,6	37,8	91,2	49,6-133
PCB-157	22	1,0	17,6	19,1	6,21-32,1
PCB-180	12	0,4	7,6	11,1	5,67-16,5
PCB-169	354	10,7	49,2	237,0	70,3-404
PCB-189	77	5,5	23,0	62,8	16,3-109

Tabella 17: confronto valori di PCB con materiali certificati CRM 962

Composto	valore sperimentale (ng/g) CRM962	Dev.std.	Er%	valore tabulato (ng/g) CRM962	intervallo di accettabilità (ng/g)
PCB-28	181	1,0	1,8	178,0	101-255
PCB-52	205	2,9	10,2	186,0	97,4-274
PCB-90+101+113	46	0,7	4,3	44,2	28-60,4
PCB-81	226	21,4	16,7	194,0	140-248
PCB-77	316	33,3	47,5	214,0	146-283
PCB-123	157	0,8	11,2	141,0	96,7-186
PCB-118	249	0,9	13,5	219,0	156-281
PCB-114	158	1,9	8,6	145,0	107-183
PCB-153	98	4,1	12,9	87,0	63-111
PCB-138	101	1,9	9,3	92,1	63,4-121
PCB-126	81	3,3	5,7	76,2	54,7-97,7
PCB-167	331	7,9	19,3	277,0	204-351
PCB-156	172	3,7	18,4	145,0	112-177
PCB-157	95	1,9	10,1	85,8	66,5-105
PCB-180	235	3,0	1,4	232,0	176-288
PCB-169	390	13,1	35,0	289,0	208-369
PCB-189	328	8,9	7,5	305,0	242-368

Tabella 18: confronto valori di PCB con materiali certificati CRM963

Composto	valore sperimentale (ng/g) CRM963	Dev.std.	Er%	valore tabulato (ng/g) CRM963	intervallo di accettabilità (ng/g)
PCB-28	80	7,2	23,7	64,7	12,8-117
PCB-52	132	79,3	14,8	155,0	45,1-265
PCB-118	107	61,2	10,9	120,0	53,9-186
PCB-153	194	25,6	31,6	147,0	8,75-285
PCB-138	141	41,7	25,5	112,0	17,2-207
PCB-180	114	94,9	21,8	146,0	26,9-266

Tabella 19: confronto valori di IPA con materiali certificati CRM170

PAH	valore sperimentale (ng/g) CRM170	Dev.std	Er%	valore tabulato (ng/g) CRM170	intervallo di accettabilità (ng/g)
NAP	427	12,7	44,9	774	426-1122
ACY	531	21,3	19,7	662	364-960
ACE	633	27,3	7,4	683	376-990
FLU	474	32,0	14,5	414	228-600
PHE	568	17,8	9,2	520	286-754
ANT	197	8,7	24,6	262	144-380
FLA	406	16,6	37,8	295	162-428
PYR	524	31,6	34,0	391	215-567
BaA	96	8,5	11,4	87	48-126
CHR	451	39,3	23,0	367	202-532
BbF	177	6,3	4,3	170	94-247
BkF	396	12,2	2,7	407	224-590
BaP	195	8,9	36,4	307	169-445
IcdP	392	18,2	8,6	429	236-622
DahA	393	19,2	0,8	390	215-566
BghiP	367	19,4	8,8	403	222-584

Tabella 20: confronto valori di IPA con materiali certificati CRM142

PAH	valore sperimentale (ng/g) CRM142	Dev.std	Er%	valore tabulato (ng/g) CRM142	intervallo di accettabilità (ng/g)
NAP	258	9,6	40,3	433	112-753
ACY	131	4,3	51,4	269	112-425
ACE	466	13,7	12,8	535	363-707
FLU	335	0,7	14,8	292	169-414
PHE	623	22,3	11,1	561	317-805
ANT	23	0,2	92,2	297	101-493
FLA	680	39,5	42,5	477	220-734
PYR	433	25,9	20,9	358	257-460
BaA	257	60,1	17,4	311	136-487
CHR	407	113,2	22,1	333	211-456
BbF	260	3,1	15,6	225	122-328
BkF	206	1,7	5,7	219	154-284
BaP	9	0,7	84,4	56	9-102
IcdP	317	18,9	8,0	293	103-482
DahA	99	6,0	6,6	93	18-167
BghiP	200	9,2	15,5	173	68-279

### **3. RISULTATI e DISCUSSIONE**

### **3.1 Struttura finale della metodica**

Di seguito verranno riportati i risultati ottenuti applicando la procedura fin qui descritta a campioni di suolo e sedimenti campionati in regime di permafrost presso Komakuk Beach (Yukon, Canada). Tutti i risultati sono riportati in appendice 5.1 Risultati analisi.

La metodica seguirà quindi i passaggi operativi sottoelencati:

1. Preparazione delle celle aggiungendo le soluzioni standard ai campioni preventivamente liofilizzati, macinati e dispersi.
2. 3 cicli estrattivi con ASE a 100 °C, 100 bar utilizzando *n*-esano e diclorometano (1:1) come solvente di estrazione.
3. Concentrazione fino a circa 200 µL.
4. Purificazione su colonnine pre-impaccate.
5. Concentrazione a volume finale tra 100 e 200 µL.
6. Aggiunta delle soluzioni standard di recupero.
7. Analisi gascromatografica GC-MS/MS.

### **3.2 Applicazione su campioni reali**

In questo lavoro di tesi per valutare le concentrazioni di inquinanti organici persistenti presenti nei campioni di suolo e sedimento sono stati determinati 22 IPA, 49 PCB ed HCB per 74 campioni con i relativi 19 bianchi. Come specificato nel paragrafo 1.1.4 Area di studio, la campagna di campionamento è avvenuta ad agosto del 2019, ottenendo così campioni di suolo e sedimenti a diverse profondità (0 – 100 cm). In Tabella 21 sono riportati i range di profondità media di campionamento (le sigle corrispondenti indicano specifici orizzonti pedologici e/o convenzioni all'interno del gruppo di lavoro):

Tabella 21:legenda per i range di profondità media dei campionamenti ed i corrispondenti campioni analizzati

<b>sigla</b>	<b>livelli</b>	<b>profondità (cm)</b>	<b>n° campioni</b>
<b>O</b>	organici	~ 0-15	31
<b>Bg</b>	minerali	~ 15-30	16
<b>Ajj/Bjj/O_jj</b>	crioturbati	~ 30-35	6
<b>UP</b>	porzione superiore della carota di permafrost	~ 35-50	15
<b>LOW</b>	porzione inferiore della carota di permafrost	~ 85-100	6

Lo strato attivo in quest'area è generalmente individuato tra gli orizzonti *O*, *Bg*, *Ajj/Bjj/O\_jj* e quindi la sua massima estensione durante il campionamento corrisponde ad una media di 35 cm di profondità. *UPPER (UP)* e *LOWER (LOW)* sono sigle utilizzate dal gruppo di lavoro per identificare le porzioni corrispondenti rispettivamente alla sezione superiore (35 – 50 cm) ed inferiore (da 85 cm fino al metro di profondità) delle carote di permafrost estratte.

I campionamenti sono stati effettuati in un bacino di 24 km<sup>2</sup> (Figura 10, i punti rossi indicano i siti di campionamento), con una distribuzione casuale (*random*) dei campioni, imposta alla pianificazione della campagna, in modo da poter effettuare valutazioni di tipo statistico.

Nei prossimi paragrafi (3.2.1 Idrocarburi policiclici aromatiche 3.2.2 Policlorobifenili ed esaclorobenzene) verrà riportata una panoramica dei risultati ottenuti in questo lavoro. A titolo esemplificativo per la variabilità e le possibili applicazioni, saranno commentati più dettagliatamente i risultati delle analisi condotte su campioni prelevati da tre siti di campionamento, caratteristici di tre differenti contesti morfologici, pedologici ed idrologici presenti nell'area di studio.

### **3.2.1 Idrocarburi policiclici aromatici**

Di seguito vengono riportati i valori medi e la relativa deviazione standard dei 19 bianchi e il range di concentrazione di IPA alle diverse classi di campionamento, descritte al paragrafo 3.2 Applicazione su campioni reali.

Come è normale aspettarsi, il naftalene è un composto inquinante comune in atmosfera, che si ritrova anche nei bianchi in quantità assolute rilevanti ( $7 \pm 5$  ng). È interessante notare che mentre negli orizzonti più superficiali (O, Bg) i composti che superano una concentrazione di  $10 \text{ ng g}^{-1}$  sono sia IPA leggeri come naftalene e acenaftilene che IPA a peso molecolare maggiore come crisene e perilene, scendendo in profondità i composti che superano la concentrazione di  $10 \text{ ng g}^{-1}$  sono esclusivamente quelli che presentano tra i 4 e i 6 anelli aromatici condensati (Tabella 22). Questo avviene probabilmente perché con il perdurare di condizioni di gelo gli IPA pesanti tendono ad accumularsi per biodegradazione di materia organica di origine vegetale (Gabov et al., 2017).



Tabella 22: media e deviazione standard dei bianchi e range di concentrazione di IPA alle diverse profondità per le diverse classi di campionamento

composto	Q Ass. media bianchi (ng)	Dev.std	O (ng/g)	Bg (ng/g)	Ajj/Bjj/O_jj (ng/g)	UP (ng/g)	LOW (ng/g)
NAP	7	4,8	1-12	1-13	1-4	1-8	3-8
ACY	0	0,3	0-15	0-1	0-1	0-9	0-1
ACE	0	0,1	0-1	0	0	0	0
FLU	1	0,6	0-2	0-3	0-1	0-2	0-1
PHE	1	0,7	0-6	0-3	0-3	0-5	0-7
ANT	0	0,1	0	0	0	0	0
2-MP	2	1,7	0-7	0-1	1	1-3	1-9
1-MP	1	0,8	0-8	0-2	0-1	0-2	1-3
FLA	0	0,2	0-2	0	0	0-1	0-1
PYR	0	0,1	0-4	0-1	0-1	0-4	0-2
RET	0	0,1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-2
BaA	0	0,0	0	0	0	0	0
TRP	0	0,0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-2
CHR	0	0,1	0-24	0-1	0-1	0-1	0-1
BbF	0	0,0	0-3	0-2	1-2	0-5	0-23
BkF	0	0,0	0	0	0-1	0-1	0-2
BeP	0	0,0	0	0-2	0-1	0-4	0-20
BaP	2	0,8	0-1	0-1	0	0-1	0-3
PER	0	0,1	0-13	0-1	0-1	0-14	0-27
IcdP	0	0,1	0-1	0-1	0	0-1	0-5
DahA	0	0,1	0	0	0	0-1	0-4
BghiP	0	0,1	0-2	0-1	0-1	0-3	0-14

Modalità *AutoSRM* (paragrafo 2.1.4 GC-MS/MS): come si evince dalla Tabella 22 sono stati ricercati anche IPA fuori dalle liste EPA per l'inquinamento ambientale (Tabella 6). In particolare, sono: 1 e 2-metil-fenantrene (1 e 2-MP) ed il trifenilene (TRP). Questi composti sono stati notati durante le analisi, in quanto i loro picchi in alcuni dei campioni erano di buona intensità e ben risolti. Le identificazioni sono state effettuate con un'analisi GC-MS/MS di soluzione standard di trifenilene nelle stesse condizioni definite per i campioni verificando che uscisse nel tempo di ritenzione atteso ed in quella finestra, mentre per i due metilfenantreni è stata utilizzata la modalità *AutoSRM* per l'identificazione degli ioni caratteristici. Si può notare ad esempio che il 2-metilfenantrene è presente in concentrazioni significative soprattutto nelle sezioni più in profondità del permafrost (LOW) con una concentrazione rilevata tra 1 e 9 ng g<sup>-1</sup> lo stesso andamento lo mostra anche l'1-

metilfenantrene anche se con concentrazioni mediamente inferiori rispetto al primo. È interessante confrontare questi due composti con il fenantrene che viene utilizzato come indicatore per gli IPA a medio peso molecolare, nei cui confronti sono entrambi più concentrati a profondità intorno al metro ed hanno concentrazioni simili negli strati più superficiali del substrato in regime di permafrost.

Per quanto concerne il trifenilene invece, si è notato che in alcuni campioni si riconosceva un secondo picco coeluito con il crisene, in altri invece il picco di quest'ultimo risultava ben risolto. Andando a vedere la conformazione del crisene e paragonandola a quella di altri IPA, dopo alcuni tentativi è stato riconosciuto il trifenilene che, analizzandolo singolarmente restituiva un picco con lo stesso tempo di ritenzione di quello incognito, ipotesi poi confermata in letteratura (Christensen et al., 2010). È stato pertanto mantenuto all'interno del metodo anche se, come riportato nella tabella soprastante, le sue concentrazioni sono mediamente più basse del crisene e i due picchi coeluiscono solo nei campioni in cui quest'ultimo è poco presente.

### 3.2.2 Policlorobifenili ed esaclorobenzene

Di seguito verranno riportati i valori medi dei risultati delle analisi su campioni di permafrost per i policlorobifenili ed HCB. Nella stessa tabella si trovano anche i valori medi delle quantità assolute dei bianchi e le relative deviazioni standard. I PCB *dioxin-like* sono riportati in rosa, i PCB indicatori in verde mentre i restanti sono alcuni PCB scelti perché mostrano concentrazioni comparabili a quelle degli indicatori (Tabella 23).

Tabella 23: range di concentrazione ( $\text{pg g}^{-1}$ ) di PCB e HCB rispetto alle classi di campionamento.

In verde i PCB indicatori e in rosa i PCB *dioxin-like*.

classi (n° Cl)	composto	Q Ass. media bianchi (pg)	Dev.std	O (pg/g)	BG (pg/g)	Ajj/Bjj/O_jj (pg/g)	UP (pg/g)	LOW (pg/g)
	HCB	21	$6,8 * 10^{-3}$	2-2240	0-23	0-17	0-28	1-15

Tri	PCB-28	26	$7,9 * 10^{-3}$	1-233	0-14	0-23	1-81	19-44
Tetra	PCB-52	7	$2,6 * 10^{-3}$	0-101	0-10	3-6	0-32	1-16
Penta	PCB-90+101+113	2	$1,7 * 10^{-3}$	0-146	0-1	0-3	0-6	0-2
Penta	PCB-118	3	$4,3 * 10^{-3}$	0-812	0-30	0-1	0-7	0-2
Hexa	PCB-138	2	$3,3 * 10^{-3}$	0-416	0-10	0	0-4	0-3
Hexa	PCB-153	4	$4,8 * 10^{-3}$	0-134	0-7	0-4	0-2	0-1
Hepta	PCB-180	2	$1,8 * 10^{-3}$	0-12	0-12	0-2	0-2	0-3
Tetra	PCB-81	3	$5,1 * 10^{-3}$	1-345	0-7	0-6	0-47	0
Tetra	PCB-77	3	$4,4 * 10^{-3}$	0-97	0-7	0-8	0-4	0-1
Penta	PCB-123	2	$2,3 * 10^{-3}$	0-1644	0-5	0-1	0-20	0-2
Penta	PCB-114	2	$3,7 * 10^{-3}$	0-555	0-100	0-50	0-188	0-15
Hexa	PCB-167	2	$4,6 * 10^{-3}$	0-100	0-7	0	0-6	0
Hexa	PCB-156	2	$2,3 * 10^{-3}$	0-80	0-8	0-2	0-2	0-1
Hexa	PCB-169	4	$8,1 * 10^{-3}$	0-18	0-4	0-2	0-3	0
Hepta	PCB-189	3	$3,7 * 10^{-3}$	0-90	0-177	2-29	0-11	0-4
Di	PCB-11	42	$7,0 * 10^{-3}$	3-240	0-9	0-14	0-48	0-20
Penta	PCB-99	2	$2,2 * 10^{-3}$	0-187	0-6	0-2	0-6	0-1
Penta	PCB-110	4	$3,2 * 10^{-3}$	0-288	0-8	0-1	0-5	0
Hexa	PCB-139	2	$1,7 * 10^{-3}$	0-334	0-11	0-4	0-35	0-2
Hexa	PCB-163	3	$4,4 * 10^{-3}$	1-587	0-9	0-1	0-8	0-6
Hexa	PCB-129	2	$2,8 * 10^{-3}$	0-518	0-19	0-83	0-49	0-5

Dalla tabella si può notare come l'esaclorobenzene sia, nel livello superficiale, più concentrato dei PCB di circa un ordine di grandezza. Questo, come visto nel paragrafo 1.2.3 Esaclorobenzene (HCB), è probabilmente dovuto al fatto che questa molecola sia ancora un importante sottoprodotto delle industrie che processano composti alogenati ( $\text{CCl}_4$ ), nonostante la sua produzione sia stata bandita alla fine degli anni '70. La forte presenza in superficie conferma anche la teoria di ri-emissione da sorgenti secondarie (ghiacci ed acqua) dovuta al riscaldamento globale (Hung et al., 2016; Pouch et al., 2018). Anche i PCB non sono più in produzione per la normativa regionale e si trovano mediamente a basse concentrazioni nei campioni di Komakuk Beach. Questi risultati sono in accordo con concentrazioni di PCB rilevate su sedimenti superficiali di altre regioni artiche, come le isole Svalbard (Johansen et al., 2021). È importante notare che i risultati sono proposti in  $\text{pg g}^{-1}$ , pertanto, rispetto agli idrocarburi policiclici aromatici,

l'esaclorobenzene è circa 10 volte meno concentrato ( $2 \text{ ng g}^{-1}$ ), mentre i PCB sono meno presenti di circa due ordini di grandezza (circa  $0.5 \text{ ng g}^{-1}$ ).

In Tabella 23 si può notare come le concentrazioni maggiori di PCB si trovino nel livello più superficiale (O) del substrato, con picchi fino a  $1.6 \text{ ng g}^{-1}$  per il PCB-123 *dioxin-like* (DL). Le uniche eccezioni a questa profondità sono date dal PCB-169 (DL) ed il PCB-180, che è sia un DL che un PCB indicatore (In), entrambi sotto la soglia dei  $20 \text{ pg g}^{-1}$ . È interessante notare l'andamento di alcuni PCB a diverse profondità nel substrato, ad esempio: il PCB-189 (DL) è stato rilevato per tutta la profondità dello strato attivo ( $90, 177, 29 \text{ pg g}^{-1}$  a O, Bg e Oajj rispettivamente) ma, la sua concentrazione cala superate queste profondità ( $10 \text{ pg g}^{-1}$  UP e  $4 \text{ pg g}^{-1}$  LOW). Altri come il PCB-114 (DL), il PCB-129 e il PCB-11 sono mediamente presenti in concentrazioni rilevanti in tutto il terreno. Altri ancora come PCB-28 e PCB-52, entrambi indicatori, aumentano la loro concentrazione via via che si scende nei livelli del substrato, da  $23$  a  $81 \text{ pg g}^{-1}$  e da  $6$  a  $22 \text{ pg g}^{-1}$  rispettivamente tra gli orizzonti crioturbati (-jj) ed i campioni di carota campionati al di sotto dello strato attivo (UP). Infine, si può notare che i PCB-11, 28 e 52, rispettivamente con due, tre e quattro atomi di cloro presenti sugli anelli aromatici, sono quelli che superati i  $40 \text{ cm}$  di profondità circa sono maggiormente concentrati, rispetto a PCB con maggior numero di atomi di cloro legati allo scheletro bifenilico. Questo potrebbe confermare le teorie del trasporto a lungo raggio e del Grasshopping (paragrafo 1.2 I composti organici persistenti (POPs)), per cui sussiste la possibilità di trovare più facilmente composti leggeri in zone artiche grazie al loro punto di ebollizione inferiore e quindi la tendenza a evaporare e condensare più facilmente. Allo stesso modo si conferma che in ambiente prevalentemente anaerobico, come nel substrato in regime di permafrost, i PCB con due o tre atomi di cloro siano presenti in concentrazioni superiori, probabilmente a causa della degradazione batterica che induce la dechlorurazione sui composti a peso molecolare maggiore (Ahrens et al., 2010; AMAP, 2019; Manahan, 2001; Pouch et al., 2017).

Modalità *AutoSRM* (paragrafo 2.1.4 GC-MS/MS): anche in questo caso come per gli IPA il cromatogramma dei PCB restituiva un risultato particolare, poiché nella

finestra dei di-PCB (dove le due transizioni selezionate sono 222.1 → 152.0 m/z e 224.1 → 152.0 m/z) veniva rilevato un picco abbondante in tutti i campioni con un tempo di ritenzione compatibile con il PCB-8. Tuttavia, questo dato risultava insolito dal momento che in letteratura una presenza così significativa di PCB-8 (superiore ad un ordine di grandezza rispetto agli altri PCB) non è mai stata rilevata. Poiché il tempo di ritenzione era il medesimo anche dell'HCB, ma il segnale era troppo intenso e costante per essere imputabile al composto nativo, è stato preso in considerazione il  $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ . Questo, infatti, è stato utilizzato come standard interno in tutti i campioni ed analizzandolo singolarmente è stato verificato che si ottenevano picchi anche nella finestra dei di-PCB (m/z 152.0) e dei tri-PCB (m/z 186.0). Lo studio *AutoSRM* dei precursori ha permesso di identificare questi due frammenti come prodotti minori nello spettro di massa del  $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$  (Figura 61: *analisi AutoSRM per  $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ . In alto total ion current (TIC) dei precursori in modalità full-scan. In basso*). Allo scopo di evitare interferenze in futuro, è stato effettuato lo studio *AutoSRM* dei di- e tri-PCB utilizzando gli standard dei PCB-14 e 28, in modo da ricercare possibili ioni prodotto alternativi da inserire nel metodo. Tuttavia, in entrambi i casi l'unico ione prodotto ottenuto da entrambi i precursori più abbondanti è quello già incluso nel metodo (152.0 per i di-PCB e 186.0 per i tri-PCB), andrà quindi conservato tenendo presente il problema dell'interferenza del  $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$  qualora si analizzassero PCB e HCB insieme.

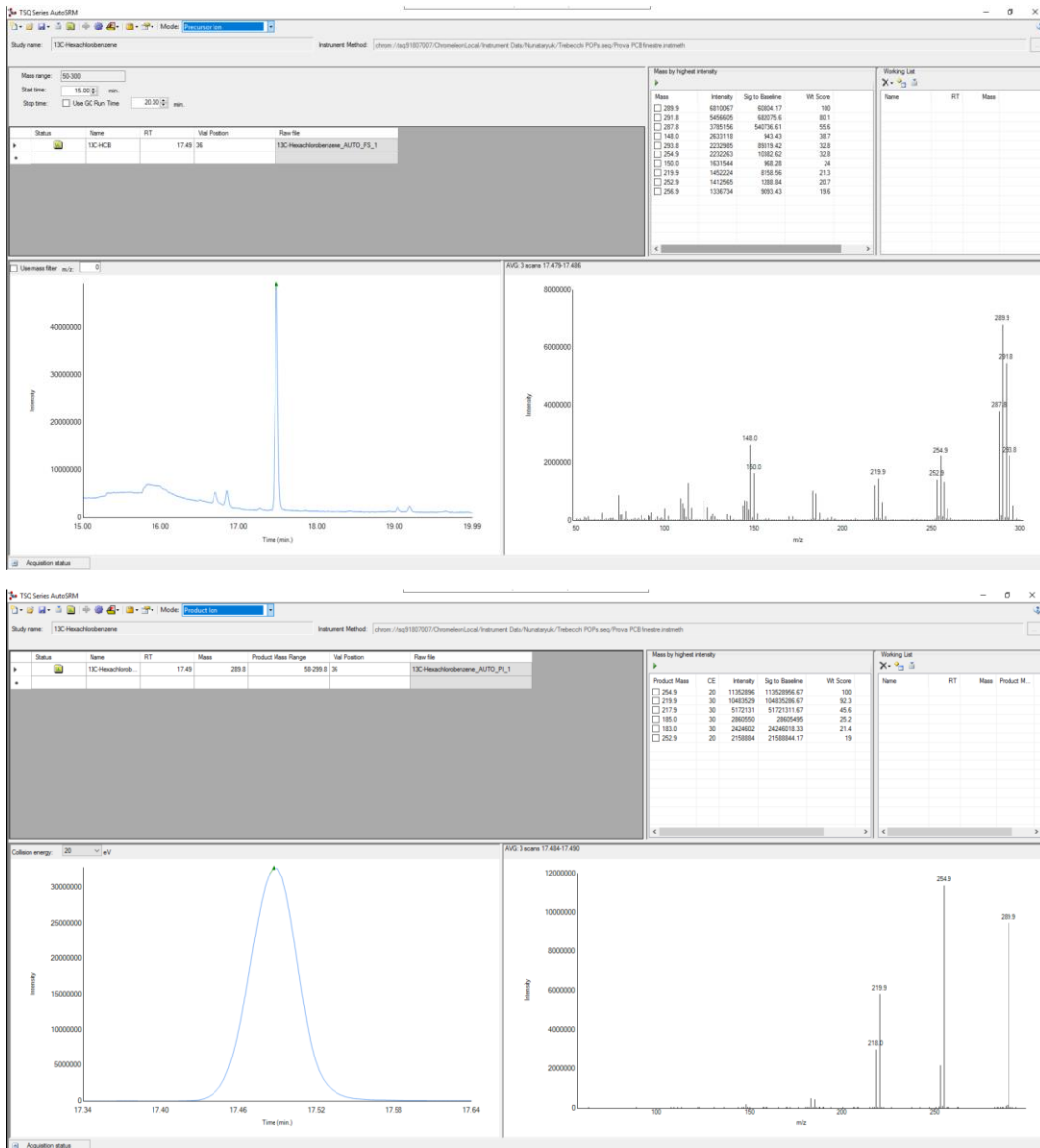


Figura 61: analisi AutoSRM per  $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ . In alto *total ion current* (TIC) dei precursori in modalità *full-scan*. In basso TIC dei frammenti figli (modalità *daughter ion scan*).

### 3.2.3 Discussione dei risultati su tre siti di campionamento esemplificativi

La tundra artica è un ecosistema complesso con un'eterogeneità spaziale eccezionalmente elevata, guidata da diversi processi paesaggistici associati a fattori climatici e dinamiche periglaciali, ad esempio i fenomeni di disgelo e di degradazione del permafrost. Questi processi paesaggistici creano varie forme che

determinano intense variazioni (micro-)topografiche locali e del sistema idrologico (Bliss et al., 2003; McGuire et al., 2012; Zona et al., 2011).

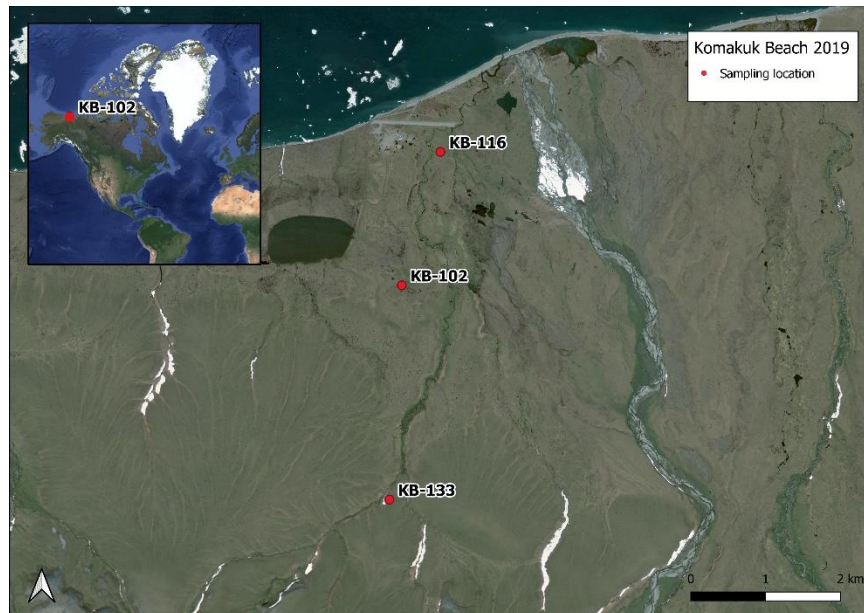


Figura 62: area di campionamento in rosso i tre siti scelti per il confronto

Gli Ice-wedge polygons (IWP), la più comune forma di terreno periglaciale della tundra costiera, hanno origine da ripetuti riempimenti di crepe nel terreno con ghiaccio, durante decenni o millenni di cicli di gelo-disgelo (French, 2017; Mackay, 1992). Comunemente, gli IWP sono classificati in base al loro stadio di disgelo come poligoni a basso centro o “low center polygons” (LCP, centro drenato dall'acqua delineato da bordi elevati) e poligoni ad alto centro o “high center polygons” (HCP, centro drenato dall'acqua circondato da trincee piene d'acqua). Di seguito si riporta il confronto tra i campioni raccolti in tre differenti siti (Figura 62):

- KB\_116 *high center polygon* costiero, il contesto idrologico è influenzato dall'evoluzione della degradazione del permafrost. La presenza di lenti di ghiaccio evidenti da 35 cm di profondità ne è la conferma. Il livello organico è sviluppato e ben drenato, seguito da uno spesso orizzonte minerale.

- KB\_102 tipica forma di *low center polygon* con margini sviluppati, il sito è caratterizzato dalla presenza di torba fino a 100 cm di profondità.
- KB\_133 *high center polygon* poco sviluppato, in ambiente collinare, situato nelle vicinanze della scarpata del principale corso d'acqua. La vegetazione preponderante è composta da arbusti ben sviluppati, al contrario degli altri due siti descritti.

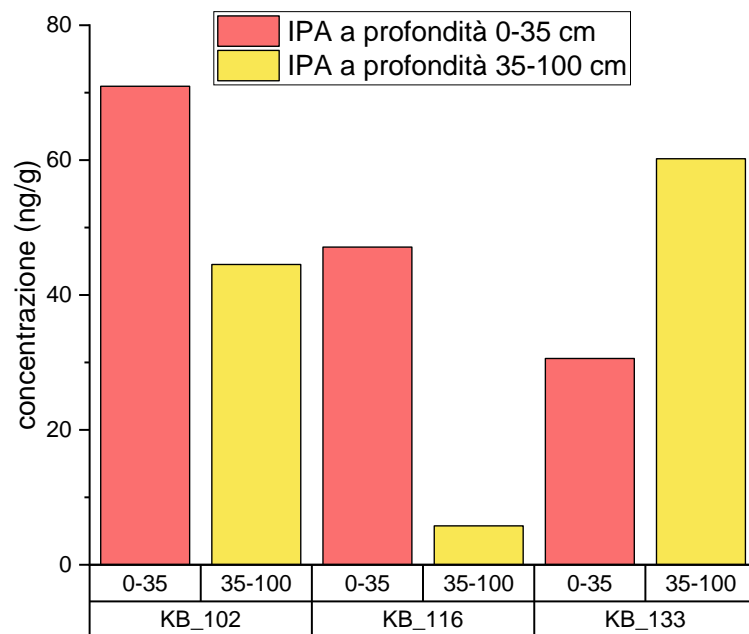


Figura 63: analisi IPA totali confrontando gli orizzonti interessati dallo strato attivo (in rosa) con il substrato in regime di permafrost (in giallo)



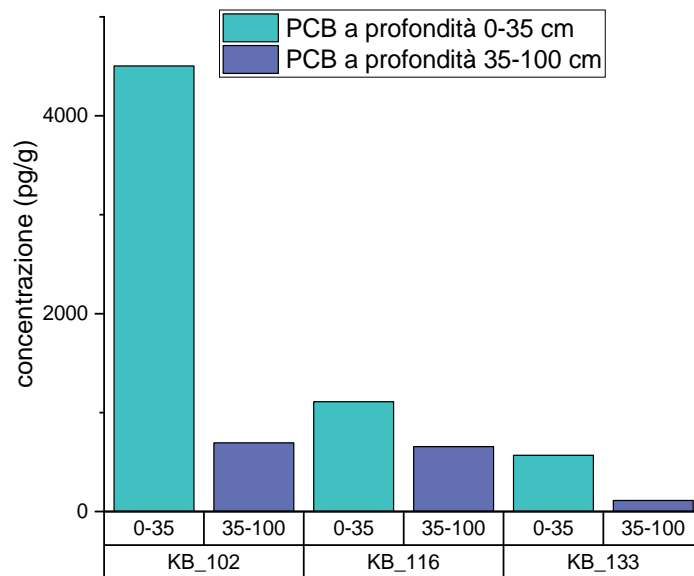


Figura 64: analisi PCB totali confrontando gli orizzonti interessati dallo strato attivo (in verde) con il substrato in regime di permafrost (in viola)

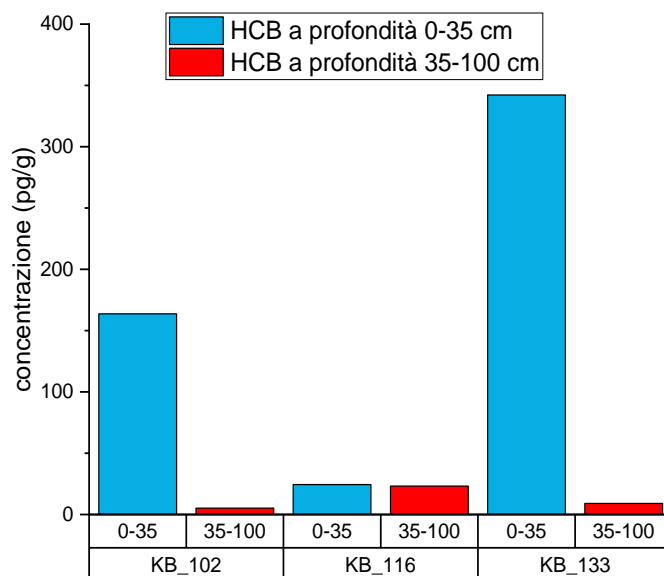


Figura 65: analisi HCB confrontando gli orizzonti interessati dallo strato attivo (in azzurro) con il substrato in regime di permafrost (in rosso)

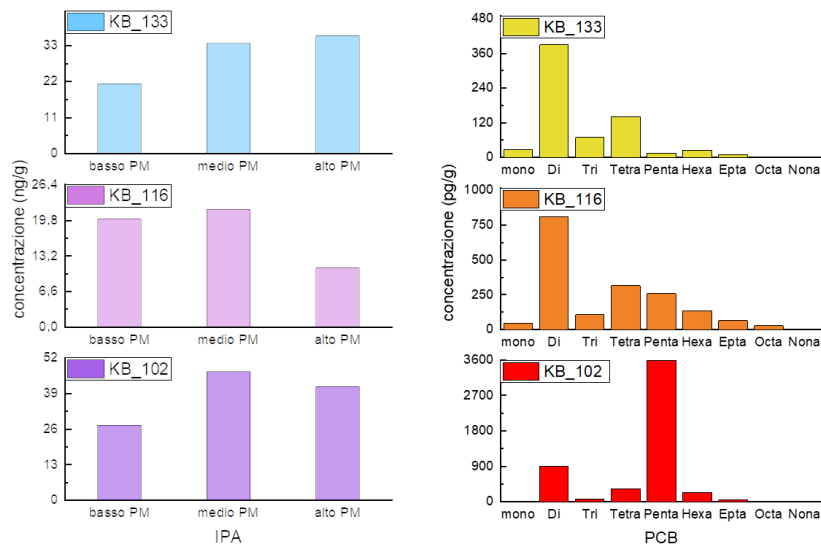


Figura 66: a sinistra concentrazione IPA divisi per basso, medio e alto peso molecolare. A destra concentrazione PCB divisi per famiglie (numero di clori presenti sugli anelli bifenilici).

Come si può notare dai grafici (Figura 63, Figura 64, Figura 65), le concentrazioni di composti inquinanti organici presenti nei campioni variano a seconda della posizione del sito di campionamento (topografia) e della profondità. Si può notare che le concentrazioni di IPA (somma dei 22 analizzati) hanno una forbice di 30.6 – 71 ng g<sup>-1</sup> per gli orizzonti più superficiali (0 – 35 cm di profondità media), mentre dove il regime di permafrost risulta più stabile durante tutto l’anno (35 – 100 cm) le concentrazioni sono tra i 5.8 ed i 60.2 ng g<sup>-1</sup>. Andando poi a considerare le concentrazioni di IPA suddivisi per peso molecolare (Figura 66) si nota che il campione vicino alla costa (KB\_116), dove è stato descritto un terreno più drenante, sembra trattenere meno i composti organici ed in particolare i composti più pesanti, mostrando concentrazioni più basse rispetto agli altri due siti di campionamento. I composti ad alto peso molecolare tendono ad accumularsi a profondità più elevate a causa delle reazioni di condensazione a cui gli IPA leggeri sono soggetti in condizioni anaerobiche, per cui si ritengono coerenti le concentrazioni rilevate presso il sito KB\_133, dove il contesto idrologico e pedologico risultano più stabili.

Per concludere, si può notare che il sito KB\_102 sia quello più ricco in IPA leggeri e medi, probabilmente a causa della presenza di torba che per natura composizionale trattiene più facilmente i composti organici anche in sezioni superficiali del terreno.

I dati soprariportati non sono concordi con quelli riscontrabili in letteratura per campioni di suolo o sedimento a latitudini simili: ad esempio, in Siberia sono stati trovati in campioni di torba tra i 100 e i 540 ng g<sup>-1</sup> per gli IPA leggeri (2 – 4 anelli aromatici) mentre 100 – 200 ng g<sup>-1</sup> per quelli pesanti (5 – 6 anelli aromatici) (Gabov et al., 2017). In altri campioni artici gli IPA leggeri sono stati misurati in concentrazione di 70 – 290 ng g<sup>-1</sup> e 7 – 30 ng g<sup>-1</sup> quelli ad alto peso molecolare (Gabov et al., 2019).

Come ci si aspetta da campioni di sedimenti artici, i PCB (somma dei 49 policlorobifenili analizzati) ed HCB si trovano in concentrazioni minori rispetto agli IPA per i motivi visti nell'introduzione (paragrafo 1.2 I composti organici persistenti (POPs) di questo elaborato (più controllo sulle emissioni dovute a sorgenti primarie). L'andamento che si vede nei grafici nelle Figura 63, Figura 64, Figura 65 e Figura 66, è in accordo con quanto ci si aspettasse dal tipo di matrice analizzata. Ad esempio, i campioni raccolti presso il sito KB\_102 si sono rivelati quelli che trattengono maggiormente i composti organici negli strati superficiali del terreno. Le concentrazioni di PCB variano tra 0.6 e 4.5 ng g<sup>-1</sup> in superficie (0 – 35 cm) e tra 0.1 e 0.7 ng g<sup>-1</sup> a profondità da 35 cm fino ad un metro. Nelle stesse condizioni abbiamo per l'esaclorobenzene rispettivamente 0.02 – 0.3 ng g<sup>-1</sup> e 0.005 – 0.02 ng g<sup>-1</sup>. In questo caso i dati per i PCB sono comparabili a concentrazioni rilevate a Melville Island, in Australia, in campioni di sedimento vicino a dei laghi (0.035 – 0.37 ng g<sup>-1</sup>) (Cabrerizo et al., 2018). I risultati ottenuti invece campionando sedimenti superficiali alle isole Svalbard, in Norvegia, rivelano in letteratura concentrazioni superiori di 1 - 2 ordini di grandezza a quelle dei campioni canadesi qui in esame (una media di 0.6 ng g<sup>-1</sup> di HCB e 1 ng g<sup>-1</sup> per la concentrazione totale dei 7 PCB indicatori) (Johansen et al., 2021). È altresì interessante notare che la concentrazione maggiore di HCB si trova negli strati superficiali del sito KB\_133,

localizzato più nell'entroterra. Si ipotizza che la stabilità idrologica e pedologica del sito abbia favorito l'accumulo di questo composto.

Il rischio per l'essere umano derivante dall'esposizione a PCB *dioxin-like* (DL-PCB) viene valutato sulla base della loro concentrazione totale espressa in equivalenti di 2,3,7,8-TCDD (TEQ), calcolati moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TEF). Per tale conversione è stata utilizzata una scala di tossicità relativa (Tabella 5): la scala stabilita dalla *World Health Organization* (WHO, 1998) e aggiornata nel 2005 (Van den Berg et al., 2006) che comprende la tossicità equivalente per i PCB *dioxin-like* (WHO-TEQ).

Alla luce dei risultati, siamo in grado di convertire le concentrazioni analitiche in unità analitico-tossicologiche per i PCB con caratteristiche strutturali simili alla TCDD e quindi con simile tossicità. I valori TEQ si ottengono moltiplicando le concentrazioni dei 12 PCB *dioxin-like* presenti in Tabella 5 con i rispettivi valori WHO-TEF (2005). Di seguito verranno riportati i valori di tossicità equivalente per i tre campioni in esame (Tabella 24):

Tabella 24: valori TEQ (pg/g) per i PCB (DL) nei tre campioni in esame

<b>poli-clorobifenili (PCB) <i>dioxin-like</i></b>	<b>WHO-TEF (2005)</b>	<b>KB_102 TEQ</b>	<b>KB_116 TEQ</b>	<b>KB_133 TEQ</b>
3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB-77)	0,0001	8,5 * 10 <sup>-3</sup>	1,0 * 10 <sup>-2</sup>	7,4 * 10 <sup>-5</sup>
3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl (PCB-81)	0,0003	2,1 * 10 <sup>-2</sup>	1,1 * 10 <sup>-2</sup>	1,9 * 10 <sup>-4</sup>
3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-126)	0,1	0	0	0
3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB-169)	0,03	3,5 * 10 <sup>-1</sup>	3,5 * 10 <sup>-1</sup>	9,1 * 10 <sup>-2</sup>
2,3,3',4,4-pentachlorobiphenyl (PCB-105)	0,0003	0	0	0
2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-118)	0,0003	2,5 * 10 <sup>-1</sup>	4,3 * 10 <sup>-4</sup>	5,5 * 10 <sup>-4</sup>
2',3,4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-123)	0,0003	4,5 * 10 <sup>-1</sup>	1,4 * 10 <sup>-2</sup>	0
2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl (PCB-156)	0,0003	1,2 * 10 <sup>-2</sup>	1,0 * 10 <sup>-3</sup>	2,5 * 10 <sup>-4</sup>
2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl (PCB-157)	0,0003	1,0 * 10 <sup>-3</sup>	2,1 * 10 <sup>-3</sup>	1,1 * 10 <sup>-3</sup>
2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB-167)	0,0003	5,5 * 10 <sup>-3</sup>	8,0 * 10 <sup>-4</sup>	0
2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB-114)	0,0003	3,4 * 10 <sup>-1</sup>	4,4 * 10 <sup>-2</sup>	9,8 * 10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (PCB-189)	0,0003	8,8 * 10 <sup>-3</sup>	1,4 * 10 <sup>-2</sup>	0

Si ricorda che i suoli costituiscono un particolare comparto di accumulo per sostanze persistenti e lipofile come DL-PCB che, una volta assorbite da tale comparto ambientale, risultano relativamente poco mobili. Questo significa che la contaminazione nei suoli può derivare da concentrazioni passate (fonti di pressione non più attive), cosiddetto effetto memoria, che si miscelano alle presenti (fonti di pressione ancora attive). Sarebbe quindi importante proseguire lo studio per poter valutare la storia della contaminazione.

Tutti i composti organici depositi al suolo sono soggetti a degradazione per opera di processi sia biotici che abiotici. I primi sono indotti dai microorganismi presenti nel suolo mentre i processi abiotici includono reazioni fotochimiche e volatilizzazione dal suolo. Entrambi i processi sono condizionati da diversi fattori ma in particolare dalla presenza di sostanza organica nel suolo che adsorbendo le diossine (e i furani) li sottrae all'alterazione. I valori di riferimento normativi per valutare l'inquinamento di un sito differiscono tra i paesi e tengono conto principalmente del rischio e l'esposizione per l'essere umano. Ad esempio, considerando la destinazione d'uso residenziale, le concentrazioni ammissibili sono di 100 ng(TEQ) kg<sup>-1</sup> per Austria e Paesi Bassi e 1000 per Germania e Finlandia (Van den Berg et al., 2006). È da tenere in considerazione però che l'approccio tedesco prevede la valutazione cumulata delle concentrazioni di PCDD/F e di DL-PCB e per i suoli agricoli alcune limitazioni d'uso con concentrazioni superiori a 40 ng(TEQ) kg<sup>-1</sup> e un valore obiettivo pari a 5 ng kg<sup>-1</sup>. Per una adeguata valutazione ambientale, ricordiamo che in ambienti remoti la contaminazione è principalmente legata al carico atmosferico diffuso.

## **4. CONCLUSIONI**

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stata la messa a punto e la validazione di un metodo analitico per l'analisi di composti organici persistenti in campioni di suolo e sedimento in regime di permafrost (Yukon, Canada). Il metodo sviluppato prevede una preparativa ed un'analisi relativamente semplice e veloce.

La discussione non ha trattato l'identificazione delle sorgenti di questi inquinanti, ma l'obiettivo principale dell'elaborato è stato la quantificazione della presenza degli stessi nel terreno in regime di permafrost. Questo tipo di studio permetterà di valutare la mole delle possibili ri-emissioni nel medio-lungo periodo a causa della prevista fusione di questo substrato dovuta al riscaldamento globale.

Dai dati ottenuti si evince che gli IPA siano composti presenti ad importanti concentrazioni nella matrice indagata (mediamente circa  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), potendo trasformare questo terreno in un importante sorgente secondaria di questi composti per gli scenari climatici previsti dall'IPCC (valutazione che sarebbe da estendere anche ad altri elementi come metano, anidridi e composti azotati). Non bisogna infatti dimenticare che le zone di permafrost ricoprono il 25% delle terre emerse mondiali.

Anche per PCB ed HCB valgono le stesse considerazioni fatte per gli IPA, con la consapevolezza che la loro concentrazione è inferiore rispetto ad altre zone e ad altre matrici.

Nel caso specifico dei PCB bisogna tener conto del fatto che le emissioni primarie sono drasticamente crollate dagli anni '80, motivo per cui (anche se molto persistenti) la loro concentrazione risulta inferiore rispetto agli IPA, che continuano ad essere prodotti in quantità ingenti, soprattutto dalla combustione di derivati del petrolio nelle industrie o per i trasporti.

Per quanto riguarda l'esaclorobenzene è interessante notare come la sua concentrazione sia più elevata di quella dei policlorobifenili. Questo è probabilmente dovuto alle emissioni industriali che lo vedono come sottoprodotto (vernici, elastomeri, refrigeranti), tanto da essere rilevato quasi totalmente nella sezione superficiale di strato attivo del permafrost (0 – 35 cm circa), ricca in carbonio organico.

I dati ottenuti sono stati confrontati e con buona approssimazione sono simili a dati ricavati in letteratura.

Si può quindi affermare che gli obiettivi iniziali siano stati raggiunti.



## **5. APPENDICE**

## 5.1 Risultati analisi

Tabella 25: risultati analisi di HCB e PCB di tutti i campioni trattati. dove il segnale non superava il limite di rilevabilità è stato indicato con "<lod"

sample_ID	HCB [pg/g]	PCB-1 [pg/g]	PCB-2 [pg/g]	PCB-3 [pg/g]	PCB-8 [pg/g]	PCB-11 [pg/g]	PCB-18 [pg/g]	PCB-16 [pg/g]	PCB-54 [pg/g]	PCB-50 [pg/g]	PCB-28 [pg/g]	PCB-33+21+20 [pg/g]	PCB-52 [pg/g]	PCB-49 [pg/g]	PCB-65+47 [pg/g]
KB-002_15-21_Oi2	26	7	3	6	199	14	1	<lod	<lod	2	<lod	<lod	3	14	4
KB-002_21-26_Bg	2	2	2	242	1	3	<lod	0	1	1	<lod	1	<lod	2	1
KB-002_9-12_Oi1	879	44	12	48	328	240	101	96	13	1	233	26	101	34	31
KB-005_0-2_Oi	471	<lod	<lod	<lod	98	28	11	12	<lod	3	31	2	13	14	7
KB-005_14-16.5_Bg	6	5	4	3	150	7	5	2	<lod	4	13	0	4	9	5
KB-005_20-25_AjB	11	<lod	1	0	253	14	5	12	<lod	<lod	22	4	3	3	6
KB-005_30-40_pp	13	2	1	3	247	16	8	4	1	1	19	2	<lod	4	3
KB-005_8-9.5_Oe	169	2	2	4	166	30	23	<lod	<lod	2	3	<lod	<lod	4	4
KB-006_18-22.5_Bg	<lod	<lod	<lod	1	301	2	<lod	2	1	1	<lod	<lod	3	<lod	1
KB-006_27-35_pp	1	<lod	<lod	<lod	<lod	3	2	<lod	<lod	2	5	0	5	2	<lod
KB-006_7-12_Oi2	11	3	2	4	234	18	15	12	<lod	23	29	4	12	2	6
KB-008_20-25_Aj/Bg	6	<lod	0	<lod	<lod	7	5	<lod	<lod	5	8	2	6	3	<lod
KB-008_2-5_Oi1	277	<lod	5	3	166	11	10	5	1	<lod	14	<lod	12	9	20
KB-008_30-40_pp	1	<lod	<lod	<lod	<lod	4	3	2	1	<lod	5	1	3	2	<lod
KB-008_9-11.5_Oi2	277	<lod	5	3	166	11	10	5	1	<lod	14	<lod	12	9	20
KB-010_18-21.5_Bg	8	4	1	5	334	2	2	1	<lod	<lod	8	1	2	1	<lod
KB-010_24.5-27_Aj	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	3	1	<lod	0	5	1	6	1	1
KB-010_28-35_pp	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	2	3	0	0	1	0	5	1	<lod
KB-010_9-12.5_Oi2	13	1	0	1	228	18	11	10	0	17	29	4	11	9	6
KB-011_12-22_Bg	9	2	0	3	168	9	5	3	<lod	1	14	2	7	2	2
KB-011_9-15_Oi2	6	1	0	0	191	10	5	3	0	9	8	1	3	3	2
KB-013_21.5-26_Oa	36	12	6	8	275	11	4	<lod	6	3	1	<lod	<lod	1	0
KB-013_30-40_pp	<lod	<lod	0	253	<lod	6	<lod	4	1	2	3	0	3	1	1
KB-101_10-18_Oa	34	1	<lod	3	172	3	3	1	3	0	9	3	<lod	3	2
KB-101_18-26_Bg	3	4	2	3	243	3	2	<lod	<lod	12	7	<lod	2	2	1
KB-101_28-35_pp	0	<lod	<lod	<lod	192	2	0	3	0	0	2	1	<lod	0	<lod
KB-101_35-45_pp	<lod	<lod	<lod	0	187	4	<lod	3	0	2	2	0	2	0	0
KB-102_0-7_Oi1	137	0	1	0	256	18	25	1	1	9	0	0	7	2	1
KB-102_10-20_Oi2	10	<lod	0	0	145	17	8	1	0	6	4	1	2	1	2
KB-102_30-34_Oa	2	<lod	1	2	185	7	<lod	<lod	<lod	8	<lod	<lod	1	0	1
KB-102_45-55_pp	3	<lod	2	<lod	267	20	4	5	0	12	13	2	3	1	2
KB-104_0-9_Oi1	152	<lod	2	1	49	40	43	11	9	4	24	2	15	6	8
KB-104_13-23_Oi2	9	<lod	1	<lod	209	27	20	<lod	1	9	<lod	<lod	13	14	4
KB-104_26-31_Oi3	18	<lod	<lod	0	207	33	6	5	0	9	15	2	8	2	4
KB-105_25-30_Oi4	99	2	1	2	197	68	38	35	1	13	95	13	71	31	13
KB-105_34-43_Oi5	52	15	11	8	232	67	43	49	<lod	<lod	90	12	37	31	9
KB-105_43-50_pp	26	<lod	0	<lod	<lod	28	18	13	2	<lod	37	4	28	9	4
KB-106_0-7_Oi1	62	<lod	<lod	2	227	13	4	<lod	<lod	3	<lod	4	1	0	0
KB-106_10-17_Oi2	18	<lod	<lod	0	207	33	6	5	0	9	15	2	8	2	4
KB-106_24-29_Bg	0	1	<lod	0	114	6	2	2	0	0	5	0	2	2	1
KB-108_10-16_Oi2	12	<lod	<lod	<lod	<lod	22	5	<lod	<lod	<lod	15	2	14	1	<lod
KB-108_22-26_Oi3	14	1	1	2	221	40	5	7	<lod	29	19	2	19	11	8
KB-108_90-100_pp	28	<lod	4	<lod	<lod	48	22	23	1	5	81	12	32	12	4
KB-110_12-17_Oe	12	<lod	<lod	<lod	155	15	9	6	0	18	14	2	7	5	4
KB-110_20-25_Bg	<lod	1	1	0	227	6	<lod	<lod	0	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-115_20-25_Bg	0	<lod	1	212	<lod	2	2	2	<lod	0	7	2	1	<lod	<lod
KB-115_30-40_pp	<lod	1	<lod	<lod	9	1	6	6	<lod	6	14	2	1	1	<lod
KB-115_8-15_Oe	63	2	0	4	185	26	7	2	10	108	<lod	<lod	5	3	2
KB-115_90-100_pp	1	<lod	<lod	<lod	<lod	4	13	11	0	0	37	5	3	2	1
KB-116_14-19_Bg	0	8	4	8	205	9	5	14	1	8	10	1	<lod	3	3
KB-116_25-35_pp	10	7	5	6	219	13	2	<lod	1	8	10	1	<lod	1	<lod
KB-116_6-13_Oa	24	2	1	3	181	6	9	4	<lod	18	9	2	0	1	1
KB-116_85-95_pp	14	<lod	2	<lod	165	10	6	9	<lod	2	21	2	1	2	2
KB-117_10-15_Bg2	6	3	1	2	87	1	3	7	<lod	<lod	11	1	10	<lod	1
KB-117_11-15_Oajj	10	20	14	16	330	<lod	7	5	2	4	9	3	5	11	4
KB-117_13-18_Bg1	12	2	1	1	241	7	3	6	1	<lod	6	1	<lod	4	1
KB-117_35-45_pp	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	0	<lod	3	<lod	5	2	<lod
KB-117_3-8_Oa	23	2	1	3	150	12	13	6	2	86	15	1	7	5	4
KB-117_85-95_pp	15	<lod	<lod	<lod	<lod	20	14	12	0	1	44	6	16	6	0
KB-130_14-19_Bg	23	15	10	6	221	9	2	5	1	<lod	13	0	0	0	<lod
KB-130_25-30_Aj/Bg1	9	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod	0	11	<lod	0	3	2	<lod
KB-130_3-7_Oi	624	1	0	2	186	48	50	24	<lod	23	68	8	28	17	9
KB-131_21.5-26_Aj/B	8	6	2	7	246	11	3	3	0	1	8	1	3	1	2
KB-131_6-10_Oi	352	<lod	<lod	<lod	251	27	16	4	<lod	89	13	2	9	3	3
KB-131_90-96_pp	4	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	9	10	0	<lod	38	5	6	14	3
KB-133_10-15_Bg1	8	<lod	1	<lod	213	<lod	1	3	<lod	11	<lod	<lod	<lod	0	1
KB-133_50-60_pp	5	<lod	<lod	<lod	<lod	4	6	8	0	3	15	1	1	<lod	<lod
KB-133_7-12_Oi/Oa	335	0	26	1	150	20	2	<lod	<lod	52	<lod	<lod	5	3	5
KB-133_90-95_pp	4	<lod	<lod	<lod	<lod	2	9	1	<lod	1	21	3	2	3	1
KB-133_95-100_pp	4	<lod	<lod	<lod	<lod	2	9	1	<lod	1	21	3	2	3	1
KB-135_20-25_Bg	4	<lod	<lod	<lod	191	<lod	<lod	0	0	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-135_30-35_Aj/Bg	17	2	1	3	202	13	10	6	<lod	3	23	3	6	4	5
KB-135_33-41_B/C	1	<lod	<lod	<lod	235	0	<lod	<lod	0	<lod	<lod	6	<lod	<lod	<lod
KB-135_40-45_pp	5	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	7	8	<lod	<lod	18	2	2	4	0
KB-135_4-10_Oi	2240	4	3	7	170	31	18	1	<lod	2	17	3	9	8	6
KB-135_60-65_pp	3	<lod	<lod	<lod	<lod	8	8	5	1	0	19	2	2	3	<lod

sample_ID	PCB-64 [pg/g]	PCB-63 [pg/g]	PCB-74 [pg/g]	PCB-93 [pg/g]	PCB-66 [pg/g]	PCB-56 [pg/g]	PCB-90+101+113 [pg/g]	PCB-99 [pg/g]	PCB-117 [pg/g]	PCB-81 [pg/g]	PCB-110 [pg/g]	PCB-77 [pg/g]	PCB-147 [pg/g]	PCB-139 [pg/g]	PCB-123 [pg/g]
KB-002_15-21_Oi2	1	2	1	2	3	22	2	5	5	<lod	<lod	3	<lod	<lod	4
KB-002_21-26_Bg	5	<lod	<lod	2	<lod	2	<lod	3	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1
KB-002_9-12_Oi1	53	42	34	17	63	52	146	187	80	320	288	35	5	334	12
KB-005_0-2_Oi	13	15	12	62	18	13	18	26	20	6	59	14	0	39	4
KB-005_14-16.5_Bg	0	0	<lod	3	<lod	19	0	0	4	<lod	<lod	3	0	3	<lod
KB-005_20-25_AjijB	3	11	9	1	1	30	0	0	10	<lod	<lod	8	0	0	<lod
KB-005_30-40_pp	3	5	3	<lod	<lod	15	0	0	13	1	1	4	<lod	2	1
KB-005_8-9.5_Oe	6	8	6	4	2	14	<lod	<lod	<lod	2	1	1	2	3	<lod
KB-006_18-22.5_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	8	<lod	<lod	3	1	<lod	2	<lod	4	3
KB-006_27-35_pp	<lod	<lod	<lod	6	3	6	1	1	<lod	<lod	<lod	1	1	13	1
KB-006_7-12_Oi2	1	20	16	6	4	13	1	3	<lod	34	<lod	<lod	<lod	5	26
KB-008_20-25_Ajij/Bg	1	3	2	2	4	19	3	2	6	6	<lod	<lod	<lod	4	1
KB-008_2-5_Oi1	6	5	4	10	3	10	5	6	1	2	6	<lod	0	11	<lod
KB-008_30-40_pp	<lod	2	1	<lod	3	<lod	1	1	2	1	1	<lod	0	4	3
KB-008_9-11.5_Oi2	6	5	4	10	3	10	5	6	1	2	6	<lod	0	11	<lod
KB-010_18-21.5_Bg	<lod	<lod	<lod	2	1	7	0	<lod	14	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod
KB-010_24.5-27_Ajij	2	0	<lod	<lod	<lod	12	0	2	<lod	<lod	1	<lod	<lod	1	<lod
KB-010_28-35_pp	<lod	1	0	4	1	12	0	<lod	<lod	1	<lod	<lod	0	1	<lod
KB-010_9-12.5_Oi2	3	11	8	6	6	31	0	0	7	21	<lod	<lod	<lod	2	1
KB-011_12-22_Bg	2	2	<lod	<lod	2	3	0	0	1	0	2	<lod	0	3	<lod
KB-011_9-15_Oi2	2	3	2	3	2	10	0	<lod	6	2	<lod	<lod	0	1	<lod
KB-013_21.5-26_Oa	0	<lod	0	13	3	11	<lod	1	3	5	3	<lod	12	2	7
KB-013_30-40_pp	2	<lod	<lod	<lod	3	4	0	3	21	<lod	1	2	0	2	<lod
KB-101_10-18_Oa	4	8	6	<lod	4	21	0	1	<lod	5	<lod	<lod	<lod	4	<lod
KB-101_18-26_Bg	5	1	1	6	<lod	6	0	3	13	<lod	<lod	<lod	<lod	4	<lod
KB-101_28-35_pp	<lod	4	2	<lod	3	2	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	1	3
KB-101_35-45_pp	1	<lod	<lod	<lod	2	3	0	2	16	<lod	1	1	0	1	<lod
KB-102_0-7_Oi1	1	1	0	40	5	40	4	2	11	16	11	40	1	9	482
KB-102_10-20_Oi2	2	1	1	4	3	33	1	1	14	14	0	<lod	0	0	828
KB-102_30-34_Oa	<lod	<lod	<lod	0	0	8	0	<lod	7	7	<lod	5	<lod	2	23
KB-102_45-55_pp	2	2	1	0	3	10	2	3	9	12	<lod	<lod	1	5	20
KB-104_0-9_Oi1	13	<lod	13	<lod	24	52	4	4	74	24	1	<lod	<lod	5	1644
KB-104_13-23_Oi2	<lod	33	26	<lod	7	112	0	2	27	1	6	3	<lod	<lod	1183
KB-104_26-31_Oi3	2	4	3	4	3	9	0	0	8	20	0	<lod	0	2	2
KB-105_25-30_Oi4	33	23	19	49	25	49	16	14	13	24	22	<lod	3	9	14
KB-105_34-43_Oi5	36	7	5	20	23	26	11	12	18	3	10	<lod	<lod	14	4
KB-105_43-50_pp	11	<lod	6	<lod	8	12	6	2	9	21	<lod	4	2	35	3
KB-106_0-7_Oi1	<lod	3	2	2	0	10	<lod	1	7	29	1	<lod	<lod	3	0
KB-106_10-17_Oi2	2	4	3	4	3	9	0	0	8	20	0	<lod	0	2	2
KB-106_24-29_Bg	<lod	0	2	<lod	1	3	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-108_10-16_Oi2	33	11	<lod	6	1	4	6	7	14	38	<lod	<lod	<lod	3	1
KB-108_22-26_Oi3	6	0	2	8	6	33	2	2	25	25	2	<lod	1	7	4
KB-108_90-100_pp	13	3	2	<lod	13	18	3	0	7	47	1	<lod	<lod	3	2
KB-110_12-17_Oe	<lod	3	2	5	4	16	0	<lod	13	4	<lod	<lod	<lod	1	<lod
KB-110_20-25_Bg	5	4	3	1	<lod	4	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	1	<lod
KB-115_20-25_Bg	1	1	0	1	<lod	10	<lod	<lod	3	<lod	<lod	0	<lod	1	5
KB-115_30-40_pp	2	1	1	2	9	<lod	<lod	1	1	8	<lod	<lod	0	6	8
KB-115_8-15_Oe	0	<lod	1	6	3	10	0	1	0	345	0	<lod	<lod	6	1
KB-115_90-100_pp	1	<lod	1	<lod	4	6	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	0
KB-116_14-19_Bg	13	1	0	1	3	14	0	1	11	7	0	6	1	2	1
KB-116_25-35_pp	<lod	1	<lod	<lod	<lod	1	1	6	17	4	<lod	<lod	0	8	<lod
KB-116_6-13_Oa	<lod	10	8	10	1	25	<lod	<lod	18	26	<lod	97	<lod	1	43
KB-116_85-95_pp	4	4	3	<lod	4	27	1	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	2	1
KB-117_10-15_Bg2	4	2	1	2	5	7	0	6	<lod	<lod	1	<lod	<lod	4	1
KB-117_11-15_Oajij	13	<lod	2	7	<lod	46	<lod	3	15	<lod	4	<lod	<lod	6	2
KB-117_13-18_Bg1	0	1	0	8	<lod	11	<lod	0	34	4	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_35-45_pp	4	<lod	<lod	4	1	3	1	<lod	<lod	<lod	5	<lod	<lod	1	<lod
KB-117_3-8_Oa	7	3	2	3	4	36	1	0	1	<lod	0	1	<lod	0	4
KB-117_85-95_pp	11	5	3	11	6	<lod	2	<lod	<lod	<lod	0	<lod	1	0	2
KB-130_14-19_Bg	8	5	5	2	<lod	18	<lod	4	<lod	3	6	5	3	11	1
KB-130_25-30_Ajij/Bg1	4	2	2	2	<lod	15	<lod	1	2	<lod	1	<lod	<lod	0	<lod
KB-130_3-7_Oi	22	13	10	16	12	13	2	3	<lod	<lod	5	<lod	<lod	3	<lod
KB-131_21.5-26_Ajij/B	1	<lod	3	0	3	17	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod
KB-131_6-10_Oi	4	4	3	<lod	3	11	2	<lod	<lod	2	<lod	<lod	<lod	1	2
KB-131_90-96_pp	2	<lod	3	<lod	4	3	0	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod	1	<lod
KB-133_10-15_Bg1	3	2	<lod	<lod	1	10	<lod	<lod	4	1	<lod	1	0	1	<lod
KB-133_50-60_pp	1	0	1	<lod	<lod	5	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-133_7-12_Oi/Oa	4	3	2	7	2	4	1	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	6	<lod
KB-133_90-95_pp	3	<lod	4	<lod	3	3	0	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-133_95-100_pp	3	<lod	4	<lod	3	3	0	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-135_20-25_Bg	1	1	0	1	0	20	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	1	<lod	0
KB-135_30-35_Ajij/Bg	5	7	5	<lod	2	38	0	<lod	35	4	0	<lod	1	3	<lod
KB-135_33-41_B/C	0	0	<lod	<lod	<lod	8	1	0	8	6	8	7	<lod	2	5
KB-135_40-45_pp	4	<lod	0	<lod	4	6	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod
KB-135_4-10_Oi	6	1	11	48	17	17	16	27	12	2	29	1	1	52	3
KB-135_60-65_pp	7	1	0	<lod	4	18	<lod	0	<lod	<lod	<lod	0	<lod	2	<lod

sample_ID	PCB-118 [pg/g]	PCB-134 [pg/g]	PCB-133 [pg/g]	PCB-114 [pg/g]	PCB-153 [pg/g]	PCB-105+127 [pg/g]	PCB-138 [pg/g]	PCB-163 [pg/g]	PCB-129 [pg/g]	PCB-126 [pg/g]	PCB-167 [pg/g]	PCB-156 [pg/g]	PCB-157 [pg/g]	PCB-180 [pg/g]	PCB-191 [pg/g]
KB-002_15-21_Oi2	3	1	10	5	3	<lod	3	3	13	<lod	<lod	1	<lod	<lod	4
KB-002_21-26_Bg	<lod	1	<lod	1	1	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	1	2	<lod	1
KB-002_9-12_Oi1	366	35	33	1	416	<lod	134	587	518	<lod	100	2	3	6	99
KB-005_0-2_Oi	57	1	<lod	6	32	<lod	8	47	<lod	<lod	<lod	3	0	12	<lod
KB-005_14-16.5_Bg	0	4	1	6	3	<lod	1	1	19	<lod	2	1	5	2	0
KB-005_20-25_AjjB	<lod	0	4	23	<lod	<lod	4	1	83	<lod	<lod	2	<lod	0	<lod
KB-005_30-40_pp	2	<lod	<lod	1	4	<lod	2	3	49	<lod	<lod	2	<lod	1	0
KB-005_8-9.5_Oe	<lod	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	<lod	15	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-006_18-22.5_Bg	7	1	1	57	<lod	<lod	2	3	5	<lod	2	7	3	1	1
KB-006_27-35_pp	4	2	2	33	0	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0
KB-006_7-12_Oi2	16	2	1	68	<lod	<lod	0	<lod	8	<lod	<lod	2	1	<lod	6
KB-008_20-25_Ajj/Bg	1	3	<lod	50	<lod	<lod	<lod	<lod	16	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod
KB-008_2-5_Oi1	7	1	1	0	8	<lod	1	6	1	<lod	<lod	<lod	5	2	0
KB-008_30-40_pp	<lod	<lod	<lod	27	<lod	<lod	1	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-008_9-11.5_Oi2	7	1	1	0	8	<lod	1	6	1	<lod	<lod	<lod	5	2	0
KB-010_18-21.5_Bg	<lod	5	1	12	<lod	<lod	1	<lod	3	<lod	<lod	<lod	<lod	1	1
KB-010_24.5-27_Ajj	<lod	<lod	1	30	<lod	<lod	<lod	<lod	8	<lod	<lod	<lod	<lod	2	0
KB-010_28-35_pp	<lod	1	0	20	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod
KB-010_9-12.5_Oi2	2	0	0	31	<lod	<lod	<lod	<lod	11	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0
KB-011_12-22_Bg	0	1	<lod	2	2	<lod	<lod	2	2	<lod	4	<lod	0	3	1
KB-011_9-15_Oi2	<lod	<lod	0	2	0	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod
KB-013_21.5-26_Oa	<lod	10	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod	0	1	2	2	10
KB-013_30-40_pp	<lod	1	5	3	<lod	<lod	2	2	3	<lod	<lod	<lod	0	1	1
KB-101_10-18_Oa	0	<lod	<lod	10	0	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-101_18-26_Bg	5	6	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	19	<lod	3	0	3	4	<lod
KB-101_28-35_pp	0	<lod	<lod	2	0	<lod	1	1	1	<lod	<lod	0	<lod	0	<lod
KB-101_35-45_pp	<lod	0	3	2	<lod	<lod	1	2	2	<lod	<lod	<lod	0	1	0
KB-102_0-7_Oi1	184	1	0	233	8	<lod	5	9	24	<lod	2	2	0	1	<lod
KB-102_10-20_Oi2	765	1	3	473	2	<lod	<lod	<lod	25	<lod	6	26	1	1	0
KB-102_30-34_Oa	20	<lod	0	239	1	<lod	4	5	8	<lod	7	4	1	1	<lod
KB-102_45-55_pp	7	0	1	188	1	<lod	<lod	8	13	<lod	<lod	0	<lod	0	0
KB-104_0-9_Oi1	<lod	<lod	0	472	5	<lod	<lod	11	45	<lod	7	80	6	1	<lod
KB-104_13-23_Oi2	<lod	<lod	0	555	<lod	<lod	<lod	77	<lod	<lod	25	3	6	5	0
KB-104_26-31_Oi3	2	<lod	<lod	6	0	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1
KB-105_25-30_Oi4	21	1	1	65	9	<lod	<lod	8	6	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod
KB-105_34-43_Oi5	1	4	5	41	<lod	<lod	<lod	<lod	6	<lod	<lod	<lod	<lod	3	2
KB-105_43-50_pp	7	0	0	96	<lod	<lod	0	0	5	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod
KB-106_0-7_Oi1	2	0	<lod	7	<lod	<lod	<lod	1	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-106_10-17_Oi2	2	<lod	<lod	6	0	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1
KB-106_24-29_Bg	<lod	<lod	0	2	<lod	<lod	<lod	1	1	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod
KB-108_10-16_Oi2	3	<lod	3	10	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	0
KB-108_22-26_Oi3	10	1	3	75	<lod	<lod	<lod	<lod	7	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1
KB-108_90-100_pp	6	0	<lod	57	0	<lod	<lod	<lod	7	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0
KB-110_12-17_Oe	<lod	<lod	0	4	0	<lod	<lod	<lod	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-110_20-25_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod
KB-115_20-25_Bg	30	<lod	1	100	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod	<lod	1	<lod	<lod	1
KB-115_30-40_pp	7	<lod	<lod	72	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod	6	<lod	2	0	<lod
KB-115_8-15_Oe	9	2	1	18	5	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	3	0
KB-115_90-100_pp	1	<lod	<lod	15	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod
KB-116_14-19_Bg	<lod	2	4	33	10	<lod	1	1	4	<lod	1	<lod	5	6	2
KB-116_25-35_pp	<lod	<lod	2	10	4	<lod	<lod	<lod	2	<lod	1	1	1	1	2
KB-116_6-13_Oa	1	1	2	103	<lod	<lod	5	27	24	<lod	<lod	2	<lod	<lod	0
KB-116_85-95_pp	<lod	<lod	1	<lod	3	<lod	1	0	3	<lod	<lod	<lod	1	<lod	0
KB-117_10-15_Bg2	0	6	7	<lod	2	<lod	0	7	7	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_11-15_Oajj	10	2	7	11	1	<lod	8	2	7	<lod	12	11	5	<lod	8
KB-117_13-18_Bg1	<lod	0	1	<lod	1	<lod	<lod	1	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-117_35-45_pp	<lod	0	<lod	6	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod
KB-117_3-8_Oa	5	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	3	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_85-95_pp	2	<lod	<lod	5	<lod	<lod	<lod	6	<lod	<lod	<lod	1	0	<lod	<lod
KB-130_14-19_Bg	2	3	<lod	7	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	5	<lod	3	<lod	8
KB-130_25-30_Ajj/Bg1	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-130_3-7_Oi	<lod	<lod	0	1	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0
KB-131_21.5-26_Ajj/B	<lod	2	5	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0
KB-131_6-10_Oi	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod	<lod	1	2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-131_90-96_pp	<lod	<lod	1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-133_10-15_Bg1	<lod	1	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	1	1	1	0
KB-133_50-60_pp	<lod	1	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	1	<lod
KB-133_7-12_Oi/Oa	2	0	<lod	<lod	1	<lod	2	2	<lod	<lod	<lod	<lod	1	0	<lod
KB-133_90-95_pp	<lod	<lod	<lod	0	2	<lod	0	1	<lod	<lod	<lod	<lod	2	3	<lod
KB-133_95-100_pp	<lod	<lod	<lod	0	2	<lod	0	1	<lod	<lod	<lod	<lod	2	3	<lod
KB-135_20-25_Bg	<lod	<lod	2	4	<lod	<lod	<lod	<lod	7	<lod	<lod	0	<lod	1	1
KB-135_30-35_Ajj/Bg	<lod	2	2	2	<lod	<lod	0	0	26	<lod	<lod	<lod	1	1	<lod
KB-135_33-41_B/C	10	0	3	13	7	<lod	7	9	4	<lod	7	8	7	12	<lod
KB-135_40-45_pp	<lod	2	2	<lod	1	<lod	0	0	3	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0
KB-135_4-10_Oi	47	1	<lod	0	63	<lod	13	59	9	<lod	<lod	4	<lod	11	<lod
KB-135_60-65_pp	0	2	<lod	2	<lod	<lod	1	2	5	<lod	0	<lod	<lod	2	<lod

sample_ID	PCB-169 [pg/g]	PCB-190 [pg/g]	PCB-189 [pg/g]	PCB-208 [pg/g]	PCB-194 [pg/g]	PCB tot [pg/g]
KB-002_15-21_Oi2	5	13	19	4	<lod	391
KB-002_21-26_Bg	<lod	<lod	0	<lod	<lod	280
KB-002_9-12_Oi1	18	2	24	4	10	5333
KB-005_0-2_Oi	<lod	3	43	1	<lod	751
KB-005_14-16.5_Bg	1	2	177	<lod	<lod	468
KB-005_20-25_AjjB	<lod	<lod	24	<lod	<lod	538
KB-005_30-40_pp	<lod	1	11	0	8	445
KB-005_8-9.5_Oe	5	2	90	5	<lod	409
KB-006_18-22.5_Bg	4	1	5	<lod	<lod	433
KB-006_27-35_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	94
KB-006_7-12_Oi2	5	5	1	3	0	609
KB-008_20-25_Ajj/Bg	1	0	11	0	<lod	173
KB-008_2-5_Oi1	0	2	21	<lod	<lod	383
KB-008_30-40_pp	<lod	<lod	<lod	0	1	74
KB-008_9-11.5_Oi2	0	2	21	<lod	<lod	383
KB-010_18-21.5_Bg	<lod	<lod	3	0	<lod	415
KB-010_24.5-27_Ajj	<lod	1	2	<lod	<lod	81
KB-010_28-35_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	1	58
KB-010_9-12.5_Oi2	2	0	2	0	<lod	492
KB-011_12-22_Bg	0	1	<lod	<lod	<lod	254
KB-011_9-15_Oi2	<lod	<lod	2	0	<lod	275
KB-013_21.5-26_Oa	3	4	1	5	<lod	427
KB-013_30-40_pp	<lod	0	1	<lod	13	342
KB-101_10-18_Oa	<lod	<lod	1	<lod	<lod	267
KB-101_18-26_Bg	1	4	<lod	<lod	<lod	368
KB-101_28-35_pp	<lod	<lod	0	2	2	227
KB-101_35-45_pp	<lod	0	1	<lod	9	253
KB-102_0-7_Oi1	0	3	11	<lod	2	1470
KB-102_10-20_Oi2	<lod	9	16	1	5	2422
KB-102_30-34_Oa	12	<lod	2	<lod	<lod	562
KB-102_45-55_pp	<lod	0	0	0	2	623
KB-104_0-9_Oi1	1	12	5	<lod	8	2729
KB-104_13-23_Oi2	<lod	25	26	<lod	<lod	2420
KB-104_26-31_Oi3	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	359
KB-105_25-30_Oi4	<lod	0	2	1	<lod	1006
KB-105_34-43_Oi5	<lod	<lod	4	16	23	898
KB-105_43-50_pp	3	1	2	<lod	<lod	379
KB-106_0-7_Oi1	<lod	<lod	1	<lod	<lod	328
KB-106_10-17_Oi2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	359
KB-106_24-29_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	148
KB-108_10-16_Oi2	1	7	1	1	4	213
KB-108_22-26_Oi3	0	<lod	0	1	<lod	587
KB-108_90-100_pp	<lod	1	<lod	<lod	<lod	429
KB-110_12-17_Oe	<lod	<lod	1	<lod	<lod	290
KB-110_20-25_Bg	<lod	<lod	4	0	<lod	260
KB-115_20-25_Bg	<lod	<lod	1	<lod	<lod	389
KB-115_30-40_pp	<lod	<lod	1	0	<lod	177
KB-115_8-15_Oe	1	<lod	<lod	<lod	<lod	774
KB-115_90-100_pp	<lod	4	<lod	<lod	<lod	111
KB-116_14-19_Bg	4	<lod	4	<lod	9	427
KB-116_25-35_pp	2	6	5	<lod	20	372
KB-116_6-13_Oa	5	0	34	<lod	<lod	683
KB-116_85-95_pp	<lod	0	4	<lod	<lod	284
KB-117_10-15_Bg2	<lod	1	7	<lod	<lod	195
KB-117_11-15_Oajj	0	10	7	<lod	<lod	633
KB-117_13-18_Bg1	4	4	<lod	<lod	3	347
KB-117_35-45_pp	<lod	<lod	2	<lod	<lod	37
KB-117_3-8_Oa	<lod	<lod	16	0	<lod	392
KB-117_85-95_pp	<lod	6	<lod	<lod	<lod	181
KB-130_14-19_Bg	<lod	<lod	<lod	9	16	408
KB-130_25-30_Ajj/Bg1	0	<lod	2	<lod	<lod	51
KB-130_3-7_Oi	<lod	1	47	1	<lod	614
KB-131_21.5-26_Ajj/B	1	1	29	2	3	366
KB-131_6-10_Oi	<lod	0	41	<lod	<lod	495
KB-131_90-96_pp	<lod	2	<lod	<lod	<lod	100
KB-133_10-15_Bg1	2	5	<lod	0	<lod	265
KB-133_50-60_pp	1	<lod	<lod	<lod	<lod	48
KB-133_7-12_Oi/Oa	<lod	0	<lod	<lod	<lod	303
KB-133_90-95_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	64
KB-133_95-100_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	64
KB-135_20-25_Bg	<lod	1	5	<lod	0	238
KB-135_30-35_Ajj/Bg	2	1	29	<lod	<lod	447
KB-135_33-41_B/C	<lod	29	19	<lod	<lod	426
KB-135_40-45_pp	<lod	2	1	<lod	<lod	67
KB-135_4-10_Oi	2	4	25	<lod	1	761
KB-135_60-65_pp	<lod	2	<lod	<lod	<lod	99

Tabella 26: risultati analisi di IPA di tutti i campioni trattati. dove il segnale non superava il limite di rilevabilità è stato indicato con "<lod"

sample_ID	NAP (ng/g)	ACY (ng/g)	ACE (ng/g)	FLU (ng/g)	PHE (ng/g)	ANT (ng/g)	2-MP (ng/g)	1-MP (ng/g)	FLA (ng/g)	PYR (ng/g)	RET (ng/g)	BaA (ng/g)
KB-002_15-21_Oi2	12	2	0	2	3	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-002_21-26_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0
KB-002_9-12_Oi1	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	0	<lod	<lod
KB-005_0-2_Oi	1	2	0	0	2	0	4	4	1	1	0	<lod
KB-005_14-16.5_Bg	<lod	<lod	<lod	0	0	0	<lod	<lod	0	0	0	0
KB-005_20-25_AjjB	4	0	0	1	3	0	<lod	<lod	0	1	1	0
KB-005_30-40_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod
KB-005_8-9.5_Oe	2	3	0	0	3	0	<lod	2	1	2	0	<lod
KB-006_18-22.5_Bg	1	0	0	1	2	0	<lod	1	0	0	0	<lod
KB-006_27-35_pp	2	0	0	1	1	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-006_7-12_Oi2	2	2	0	1	2	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-008_20-25_Ajj/Bg	2	1	0	1	2	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-008_2-5_Oi1	5	2	0	1	2	0	<lod	<lod	0	0	0	<lod
KB-008_30-40_pp	2	0	0	1	3	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-008_9-11.5_Oi2	5	2	0	1	2	0	<lod	<lod	0	0	0	<lod
KB-010_18-21.5_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod
KB-010_24.5-27_Ajj	2	0	0	1	2	0	<lod	<lod	0	0	0	0
KB-010_28-35_pp	2	0	0	1	2	0	<lod	2	0	1	0	0
KB-010_9-12.5_Oi2	1	1	0	0	1	0	<lod	0	0	0	0	0
KB-011_12-22_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0	<lod
KB-011_9-15_Oi2	1	5	0	1	4	0	0	<lod	1	4	0	0
KB-013_21.5-26_Oa	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-013_30-40_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0	<lod
KB-101_10-18_Oa	1	2	0	0	1	0	<lod	<lod	0	1	0	<lod
KB-101_18-26_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-101_28-35_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-101_35-45_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod
KB-102_0-7_Oi1	2	4	0	1	3	0	<lod	<lod	1	2	0	0
KB-102_10-20_Oi2	2	3	0	1	2	0	0	<lod	1	2	0	0
KB-102_30-34_Oa	<lod	1	0	1	5	0	7	0	1	2	1	0
KB-102_45-55_pp	4	1	0	1	3	0	2	<lod	0	1	1	0
KB-104_0-9_Oi1	1	2	0	1	2	0	4	1	0	1	0	<lod
KB-104_13-23_Oi2	2	2	0	1	2	0	<lod	<lod	0	0	0	0
KB-104_26-31_Oi3	4	4	0	1	3	0	<lod	<lod	1	1	1	0
KB-105_25-30_Oi4	1	15	1	2	6	0	2	1	2	4	1	<lod
KB-105_34-43_Oi5	<lod	1	<lod	<lod	0	0	<lod	<lod	0	0	0	<lod
KB-105_43-50_pp	3	9	0	2	5	0	1	<lod	1	4	0	<lod
KB-106_0-7_Oi1	3	1	0	0	2	0	<lod	1	0	1	0	<lod
KB-106_10-17_Oi2	0	2	0	0	2	0	0	<lod	0	1	0	0
KB-106_24-29_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod
KB-108_10-16_Oi2	5	5	0	2	3	0	<lod	<lod	1	4	0	0
KB-108_22-26_Oi3	3	3	0	1	3	0	<lod	<lod	1	3	0	0
KB-108_90-100_pp	1	3	0	1	5	0	1	<lod	1	4	1	<lod
KB-110_12-17_Oe	1	1	0	0	2	0	1	<lod	0	0	0	<lod
KB-110_20-25_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-115_20-25_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod
KB-115_30-40_pp	4	0	0	1	1	0	<lod	0	0	0	0	0
KB-115_8-15_Oe	1	2	0	0	2	0	<lod	<lod	0	1	0	<lod
KB-115_90-100_pp	3	0	0	0	2	0	<lod	<lod	0	2	0	0
KB-116_14-19_Bg	13	1	0	3	3	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-116_25-35_pp	<lod	0	<lod	0	0	0	<lod	<lod	0	0	0	0
KB-116_6-13_Oa	1	1	0	0	1	0	<lod	8	0	1	0	<lod
KB-116_85-95_pp	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0	<lod
KB-117_10-15_Bg2	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_11-15_Oajj	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_13-18_Bg1	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
KB-117_35-45_pp	4	0	0	0	2	0	<lod	<lod	0	1	0	0
KB-117_3-8_Oa	1	1	0	0	2	0	<lod	<lod	0	1	0	<lod
KB-117_85-95_pp	6	1	0	1	3	0	0	<lod	0	1	0	0
KB-130_14-19_Bg	2	<lod	<lod	0	0	0	<lod	<lod	<lod	0	0	0
KB-130_25-30_Ajj/Bg1	2	0	0	0	2	0	1	<lod	0	1	0	0
KB-130_3-7_Oi	5	5	0	2	4	0	2	2	1	3	0	0
KB-131_21.5-26_Ajj/B	1	0	<lod	0	1	0	<lod	0	0	0	0	0
KB-131_6-10_Oi	3	3	0	1	2	0	<lod	<lod	1	2	0	<lod
KB-131_90-96_pp	9	0	0	1	7	0	8	1	1	1	2	0
KB-133_10-15_Bg1	4	0	0	1	3	0	0	1	0	1	0	0
KB-133_50-60_pp	6	0	0	0	4	0	3	1	1	1	1	0
KB-133_7-12_Oi/Oa	3	1	0	1	2	0	<lod	1	0	1	0	0
KB-133_90-95_pp	5	0	0	0	4	0	3	1	1	1	1	0
KB-133_95-100_pp	5	0	0	0	4	0	3	1	1	1	1	0
KB-135_20-25_Bg	<lod	<lod	<lod	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0	<lod
KB-135_30-35_Ajj/Bg	<lod	0	<lod	0	0	0	<lod	1	0	0	0	0
KB-135_33-41_B/C	2	0	0	0	3	0	1	2	0	1	1	0
KB-135_40-45_pp	6	<lod	0	1	3	0	2	0	0	1	1	0
KB-135_4-10_Oi	2	3	0	1	2	0	1	1	1	2	0	0
KB-135_60-65_pp	3	0	0	1	4	0	3	3	1	1	1	0

sample_ID	TRP (ng/g)	CHR (ng/g)	BbF (ng/g)	BkF (ng/g)	BeP (ng/g)	BaP (ng/g)	PER (ng/g)	IcdP (ng/g)	DahA (ng/g)	BghiP (ng/g)	PAH tot (ng/g)
KB-002_15-21_Oi2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	24
KB-002_21-26_Bg	0	0	0	0	0	<lod	0	<lod	0	0	1
KB-002_9-12_Oi1	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	1
KB-005_0-2_Oi	0	0	1	0	<lod	0	0	0	0	0	18
KB-005_14-16.5_Bg	0	0	0	0	0	<lod	1	0	0	0	3
KB-005_20-25_AjjB	1	1	1	0	<lod	0	1	0	0	<lod	14
KB-005_30-40_pp	0	0	0	0	0	<lod	0	0	0	0	2
KB-005_8-9.5_Oe	0	0	1	0	<lod	0	0	0	<lod	0	15
KB-006_18-22.5_Bg	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	9
KB-006_27-35_pp	<lod	0	1	1	0	0	0	0	0	1	9
KB-006_7-12_Oi2	1	0	1	0	0	0	0	0	<lod	0	11
KB-008_20-25_Ajj/Bg	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	12
KB-008_2-5_Oi1	0	0	0	0	0	0	0	0	<lod	0	12
KB-008_30-40_pp	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1	12
KB-008_9-11.5_Oi2	0	0	0	0	0	0	0	0	<lod	0	12
KB-010_18-21.5_Bg	0	<lod	1	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod	0	1
KB-010_24.5-27_Ajj	<lod	0	1	1	0	0	0	<lod	0	1	9
KB-010_28-35_pp	0	0	2	1	1	0	0	0	0	1	14
KB-010_9-12.5_Oi2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	6
KB-011_12-22_Bg	0	0	0	0	0	<lod	0	0	0	0	1
KB-011_9-15_Oi2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19
KB-013_21.5-26_Oa	0	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	0	1
KB-013_30-40_pp	<lod	0	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	2
KB-101_10-18_Oa	0	0	0	<lod	0	0	0	0	<lod	0	7
KB-101_18-26_Bg	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	0
KB-101_28-35_pp	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	1
KB-101_35-45_pp	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	1
KB-102_0-7_Oi1	<lod	1	0	0	0	0	0	0	0	0	16
KB-102_10-20_Oi2	<lod	1	1	0	0	0	0	0	0	0	13
KB-102_30-34_Oa	1	1	3	0	0	1	13	1	0	2	40
KB-102_45-55_pp	1	1	2	0	1	0	11	0	0	1	29
KB-104_0-9_Oi1	<lod	19	1	0	0	0	0	0	0	0	32
KB-104_13-23_Oi2	<lod	23	0	0	0	0	0	0	0	0	32
KB-104_26-31_Oi3	<lod	1	0	0	0	0	0	0	0	0	18
KB-105_25-30_Oi4	<lod	0	0	<lod	0	0	<lod	0	<lod	0	36
KB-105_34-43_Oi5	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	2
KB-105_43-50_pp	0	0	0	0	0	0	0	0	<lod	0	26
KB-106_0-7_Oi1	<lod	1	1	<lod	0	0	0	0	<lod	0	12
KB-106_10-17_Oi2	0	1	0	0	0	0	0	0	<lod	0	10
KB-106_24-29_Bg	0	0	1	0	0	<lod	0	0	0	0	2
KB-108_10-16_Oi2	<lod	3	<lod	0	0	0	0	0	<lod	0	26
KB-108_22-26_Oi3	<lod	1	1	0	0	0	0	0	0	0	19
KB-108_90-100_pp	<lod	0	1	0	<lod	0	0	0	0	1	20
KB-110_12-17_Oe	0	0	1	<lod	0	0	0	0	<lod	0	7
KB-110_20-25_Bg	0	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	1
KB-115_20-25_Bg	0	0	1	0	1	<lod	0	0	0	1	4
KB-115_30-40_pp	1	1	1	0	1	0	0	0	0	1	13
KB-115_8-15_Oe	<lod	12	0	<lod	0	0	0	0	<lod	0	21
KB-115_90-100_pp	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	14
KB-116_14-19_Bg	1	1	2	0	1	0	0	0	0	1	30
KB-116_25-35_pp	0	0	1	<lod	1	0	0	0	0	1	4
KB-116_6-13_Oa	<lod	2	1	0	<lod	0	0	0	0	<lod	17
KB-116_85-95_pp	0	0	0	0	0	<lod	0	0	0	0	1
KB-117_10-15_Bg2	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod	0	1
KB-117_11-15_Oaij	0	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod	<lod	<lod	0	0
KB-117_13-18_Bg1	0	<lod	0	<lod	0	<lod	0	0	<lod	0	1
KB-117_35-45_pp	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	11
KB-117_3-8_Oa	0	0	1	<lod	0	0	0	0	<lod	0	8
KB-117_85-95_pp	<lod	0	0	<lod	0	0	0	0	<lod	0	16
KB-130_14-19_Bg	0	0	0	0	0	<lod	0	0	0	0	4
KB-130_25-30_Ajj/Bg1	1	0	2	0	1	0	1	0	0	1	14
KB-130_3-7_Oi	0	0	0	0	0	0	0	0	<lod	0	26
KB-131_21.5-26_Ajj/B	<lod	0	1	0	0	<lod	1	0	0	0	6
KB-131_6-10_Oi	0	0	0	<lod	<lod	0	<lod	0	<lod	<lod	15
KB-131_90-96_pp	1	1	21	2	18	3	25	4	3	13	121
KB-133_10-15_Bg1	1	1	2	0	2	<lod	1	1	0	1	20
KB-133_50-60_pp	1	1	5	0	4	1	4	1	1	3	36
KB-133_7-12_Oi/Oa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11
KB-133_90-95_pp	1	1	2	0	2	0	2	0	0	1	24
KB-133_95-100_pp	1	1	2	0	2	0	2	0	0	1	24
KB-135_20-25_Bg	0	0	0	0	0	<lod	0	0	0	0	2
KB-135_30-35_Ajj/Bg	0	0	1	0	0	<lod	0	0	0	0	4
KB-135_33-41_B/C	1	1	2	0	0	0	1	0	0	1	17
KB-135_40-45_pp	1	1	2	0	1	0	2	0	0	1	24
KB-135_4-10_Oi	0	0	0	0	<lod	0	1	0	<lod	<lod	16
KB-135_60-65_pp	1	1	4	0	2	3	4	1	1	2	33

## 5.2 Condizioni strumentali

Tabella 27: condizioni strumentali per analisi PCB in GC-MS

INJECTOR					
	Initial temp.	Rate (°C/min)	Final temp.	Time (min)	Flow (mL/min)
Injection				0,2	
Transfer	75	14,5	320	2	
Cleaning		14,5	350	10	50

**Split flow** 50 mL/min

GC OVEN					
No.	Retention time (min)	Rate (°C/min)	Target value (°C)	Time (min)	
1	1	0	90	1	
2	4	20	150	0	
3	56,5	4	300	15	

Tabella 28: condizioni strumentali analisi di IPA in GC-MS

INJECTOR					
	Initial temp.	Rate (°C/min)	Final temp.	Time (min)	Flow (mL/min)
Injection				0,1	
Transfer	70	14,5	320	2	
Cleaning		14,5	350	10	50

**Split flow** 50 mL/min

GC OVEN					
No.	Retention time (min)	Rate (°C/min)	Target value (°C)	Time (min)	
1	2	0	70	2	
2	20	10	200	5	
3	35	8	280	5	
4	61	5	310	20	



Tabella 29: ioni misurati in modalità MRM per IPA a destra, HCB e PCB a sinistra.

nome	RT	finestra (min)	massa	massa prodotto	energia di collisione	nome	RT	finestra (min)	massa	massa prodotto	energia di collisione
PCB mono	14.00	4.00	188.1	152.3	22	Naphthalene	12.10	5.00	128	77.7	20
PCB mono	14.00	4.00	188.1	153.1	12	Naphthalene	12.10	5.00	128	102	18
HCB	17.60	3.00	283.8	213.8	30	Naphthalene	12.10	5.00	128	126.9	16
HCB	17.60	3.00	283.8	248.8	18	Acenaphthylene	15.90	2.00	151.9	101.9	26
HCB C13	17.60	3.00	289.8	219.8	30	Acenaphthylene	15.90	2.00	151.9	125.8	24
HCB C13	17.60	3.00	289.8	254.8	18	Acenaphthylene	15.90	2.00	151.9	150	28
PCB di	17.70	7.00	222.1	152	22	Acenaphthylene C13	15.90	2.00	158	156	28
PCB di	17.70	7.00	224.1	152	22	Acenaphthene	16.45	2.00	152.8	152.2	18
PCB tri	21.00	8.00	256	186	22	Acenaphthene	16.45	2.00	154.1	152.4	24
PCB tri	21.00	8.00	258	186	22	Acenaphthene	16.45	2.00	154.1	153.1	16
PCB tri C13	21.50	3.00	268	198	22	Fluorene	18.10	2.00	165	163	30
PCB tri C13	21.50	3.00	270	198	22	Fluorene	18.10	2.00	166.1	115	38
PCB tetra C13	23.10	3.00	267	232	14	Fluorene	18.10	2.00	166.1	165.1	16
PCB tetra C13	23.10	3.00	302	232	26	Phenanthrene	22.17	2.00	176	149.9	24
PCB tetra	25.00	11.00	220	150	30	Phenanthrene	22.17	2.00	178	150.9	28
PCB tetra	25.00	11.00	255	220	14	Phenanthrene	22.17	2.00	178	151.6	22
PCB tetra	25.00	11.00	290	220	26	Phenanthrene C13	22.17	2.00	184	157	28
PCB penta C13	27.00	3.00	335.9	266	22	Phenanthrene C13	22.17	2.00	184	158	22
PCB penta C13	27.00	3.00	338	268	22	Anthracene	22.41	2.00	176	149.9	22
PCB penta	30.50	16.00	323.9	254	22	Anthracene	22.41	2.00	178	151	32
PCB penta	30.50	16.00	326	256	22	Anthracene	22.41	2.00	178	151.7	20
PCB hexa	31.50	13.00	290	220	24	2-Methylphenanthrene	24.41	4.00	166.1	164.2	20
PCB Hexa	31.50	13.00	292	220	24	2-Methylphenanthrene	24.41	4.00	166.1	165.3	5
PCB hexa	31.50	13.00	359.9	289.9	24	1-Methylphenanthrene	24.84	4.00	166.1	164.1	20
PCB hexa C13	31.50	3.50	302	232	24	1-Methylphenanthrene	24.84	4.00	166.1	165.2	5
PCB hexa C13	31.50	3.50	371.9	301.9	24	Fluoranthene	27.17	2.00	202	152.1	30
PCB hepta	34.50	10.00	393.9	323.8	22	Fluoranthene	27.17	2.00	202	200	32
PCB hepta	34.50	10.00	395.9	323.8	26	Fluoranthene	27.17	2.00	203.2	201.1	32
PCB hepta C13	35.00	3.00	405.9	335.8	22	Pyrene	28.03	2.00	202.1	198.6	38
PCB hepta C13	35.00	3.00	407.9	335.8	26	Pyrene	28.03	2.00	202.1	200	36
PCB octa	36.00	7.00	427.8	357.7	24	Pyrene	28.03	2.00	203.3	201	36
PCB octa	36.00	7.00	429.8	359.8	24	Retene	29.20	2.00	234	202.9	30
PCB nona C13	38.50	5.00	473.8	403.7	26	Retene	29.20	2.00	234	219.1	10
PCB nona C13	38.50	5.00	475.8	405.7	26	Benzo(a)anthracene	32.61	2.00	225.9	224.1	34
PCB nona	38.50	4.50	461.8	391.7	26	Benzo(a)anthracene	32.61	2.00	228	226	28
PCB nona	38.50	4.50	463.8	393.7	26	Benzo(a)anthracene	32.61	2.00	229.2	227.1	30
PCB octa C13	39.00	3.00	439.8	369.7	24	Chrysene	32.76	2.00	225.9	200	28
PCB octa C13	39.00	3.00	441.8	371.7	24	Chrysene	32.76	2.00	225.9	223.9	32
PCB deca	41.70	3.00	495.8	425.7	26	Chrysene	32.76	2.00	229.2	227.1	30
PCB deca	41.70	3.00	497.8	427.6	26	Chrysene C13	32.76	2.00	232	230	32
PCB deca C13	41.70	3.00	507.8	437.7	26	Benzo(b)fluoranthene	37.85	2.00	126.1	113	12
PCB deca C13	41.70	3.00	509.8	439.6	26	Benzo(b)fluoranthene	37.85	2.00	250	248.3	34
						Benzo(b)fluoranthene	37.85	2.00	252.1	250.1	32
						Benzo(k)fluoranthene	38.00	2.00	250	248	32
						Benzo(k)fluoranthene	38.00	2.00	252.1	226.1	28
						Benzo(k)fluoranthene	38.00	2.00	252.1	250	34
						Benzo(a)pyrene	39.40	5.00	250	248	36
						Benzo(a)pyrene	39.40	5.00	252.1	250	34
						Benzo(a)pyrene	39.40	5.00	253.3	251.1	34
						Benzo(a)pyrene C13	39.40	5.00	256	254	34
						Benzo(a)pyrene C13	39.40	5.00	257	255	34
						Indeno(1,2,3-cd)pyrene	44.71	2.00	138.1	124.6	15
						Indeno(1,2,3-cd)pyrene	44.71	2.00	274	272	35
						Indeno(1,2,3-cd)pyrene	44.71	2.00	276.1	274	40
						Dibenzo(a,h)anthracene	44.87	2.00	276	274	38
						Dibenzo(a,h)anthracene	44.87	2.00	276	275.1	26
						Dibenzo(a,h)anthracene	44.87	2.00	278.1	276	34
						Benzo(g,h,i)perylene	46.10	2.00	137.7	136.8	16
						Benzo(g,h,i)perylene	46.10	2.00	276.1	274.1	38
						Benzo(g,h,i)perylene	46.10	2.00	276.1	274.6	18

### 5.3 Lista delle abbreviazioni

<b>1-MP</b>	1-Metilfenantrene
<b>2-MP</b>	2-Metilfenantrene
<b>ACE</b>	Acenaftene
<b>ACY</b>	Acenaftilene
<b>ANT</b>	Antracene
<b>BaA</b>	Benzo(a)Antracene
<b>BaP</b>	Benzo(a)Pirene
<b>BbF</b>	Benzo(b)Fluorantene
<b>BeP</b>	Benzo(e)Pirene
<b>BghiP</b>	Benzo(g,h,i)Perilene
<b>BkF</b>	Benzo(k)Fluorantene
<b>CHR</b>	Crisene
<b>CRM</b>	Materiali certificati di riferimento
<b>DahA</b>	Dibenzo(a,h)Antracene
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>Dev.std</b>	Deviazione standard
<b>DL</b>	<i>Dioxin-like</i>
<b>Er%</b>	Errore relativo percentuale
<b>FLA</b>	Fluorantene
<b>FLU</b>	Fluorene
<b>HCB</b>	Esaclorobenzene
<b>Hex</b>	Esano
<b>IcdP</b>	Indeno(1,2,3-c,d)Pirene
<b>In</b>	Indicatore
<b>IPA</b>	Idrocarburi policiclici aromatici
<b>IS</b>	Standard interno
<b>LOD</b>	Limite di rilevabilità
<b>LOQ</b>	Limite di quantificazione
<b>LTR</b>	Trasporto a lungo raggio
<b>MRM</b>	Multiple reaction monitoring
<b>NAP</b>	Naftalene
<b>PCB</b>	Policloro bifenili
<b>PE</b>	Polietilene
<b>PER</b>	Perilene
<b>PHE</b>	Fenantrene
<b>PYR</b>	Pirene
<b>Q Ass.</b>	Quantità assoluta
<b>RET</b>	Retene
<b>SIM</b>	<i>Selected ion monitoring</i>
<b>SPE</b>	Estrazione in fase solida
<b>TEF</b>	Fattore di tossicità equivalente
<b>TEQ</b>	Tossicità equivalente
<b>TRP</b>	Trifenilene

## 5.4 Indice delle figure

FIGURA 1: MAPPA STORICA DEL PERMAFROST CANADESE (1928)	8
FIGURA 2: PROFILO SCHEMATICO DELLE CONDIZIONI TERMICHE DI UN SUBSTRATO SOGGETTO A PERMAFROST. LINEA BLU: TIPICO PROFILO DI TEMPERATURA INVERNALE. LINEA ROSSA: PROFILO DI TEMPERATURA ESTIVA. LINEA TRATTEGGIATA ORIZZONTALE: TAVOLA DEL PERMAFROST. LINEA PUNTATA VERTICALE: TEMPERATURA DI CONGELAMENTO CORRETTA PER I SALI DISCIOLTI (VAN HUISSTEDEN, 2020).	11
FIGURA 3: STRATIFICAZIONE DEL PERMAFROST (PROJECT DESCRIPTION - NUNATARYUK).	12
FIGURA 4: MAPPA DEL PERMAFROST NELL'EMISFERO BOREALE AGGIORNATA AL 2019. PER LE REGIONI CONTINENTALI IL MARRONE SCURO INDICA PERMAFROST CONTINUO, MENTRE L'ARANCIONE E L'OCRA INDICANO RISPETTIVAMENTE PERMAFROST DISCONTINUO E SPORADICO.	13
FIGURA 5: FORMAZIONE DI CUNEI DI GHIACCIO (AMERISURV.COM)	14
FIGURA 6: SEZIONE DI UN PINGO (THEREADERWIKI.COM)	14
FIGURA 7: REGIONE TERMOCARSICA NEL PARCO NATURALE DI NADYM-PUR, RUSSIA. (FOTO DI S. KIRPOTIN 1999)	15
FIGURA 8: ESEMPIO DI FRANA COSTIERA REGRESSIVA DA FUSIONE A HERSCHEL ISLAND, MARE DI BEAUFORT, CANADA (OBU, 2015)	18
FIGURA 9: CROLLO REGRESSIVO DOVUTO AL DISGELO (LANTNUIT ET AL.,2012)	18
FIGURA 10: ZONA DI KOMAKUK BEACH, IN ROSSO I SITI DI CAMPIONAMENTO	19
FIGURA 11: 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-P-DIOSSINA	21
FIGURA 12: DICLORO-DIFENIL-TRICLOROETANO (DDT)	21
FIGURA 13: GRASSHOPPING (WANIA, 1996)	24
FIGURA 14: TOSSICITÀ POPS NELL'ORGANISMO UMANO. STOCCAGGIO NEL FEGATO E NEGLI STRATI ADIPOSI (SINISTRA), AZIONE A LENTO RILASCIO (DESTRA) (LA MERRIL ET AL., 2013)	25
FIGURA 15: STRUTTURA E NOMENCLATURA DEI PCB	25
FIGURA 16: EMISSIONI DI PCB (28 E 153) IN TONNELLATE/ANNO (CARLSSON ET AL., 2018)	29
FIGURA 17: CICLO DI VITA DI PCB IN AMBIENTE (ERICKSON, 1997).	31
FIGURA 18: ESEMPIO CONFRONTO TRA TCDD E UN PCB SOSTITUITO IN META E PARA AGLI ANELLI (SAFE, 1990)	32
FIGURA 19: ESEMPI DI IPA; A: BENZO(A)PIRENE, B: ANTRACENE, C: FLUORENE	33

FIGURA 20: MECCANISMO DI SINTESI TERMICA DI ANELLI AROMATICI	33
FIGURA 21: SCHEMA DI AROMATIZZAZIONE DI CADINENE A DARE ANELLI AROMATICI CONDENSATI	34
FIGURA 22: SINTESI RETENE DA DITERPENI (ACIDO ABIETICO)	34
FIGURA 23: SINTESI FENANTRENE A PARTIRE DA STEROIDE	35
FIGURA 24: INCENDI NELLA ZONA POLARE ARTICA E DIFFUSIONE DEGLI INQUINANTI ATMOSFERICI IL 24 LUGLIO, 2019. (BBC NEWS, 2019)	37
FIGURA 25: INCENDI NELLA ZONA POLARE ARTICA E DIFFUSIONE DEGLI INQUINANTI ATMOSFERICI IL 26 LUGLIO, 2019. (BBC NEWS, 2019)	37
FIGURA 26: INCENDI NELLA ZONA POLARE ARTICA E DIFFUSIONE DEGLI INQUINANTI ATMOSFERICI IL 29 LUGLIO, 2019. (BBC NEWS, 2019)	38
FIGURA 27: SCHEMA DI OSSIDAZIONE ENZIMATICA DI BENZO(A)PIRENE (YU, 2002)	39
FIGURA 28: SCHEMA DI FORMAZIONE RADICALI ALCHILICI AD OPERA ENZIMATICA	39
FIGURA 29: SCHEMA DI NITRORIDUZIONE AD OPERA ENZIMATICA	40
FIGURA 30: SCHEMA DI FOTOSSIDAZIONE DI NAFTALENE IN SOLUZIONE ACQUOSA. (I): 7-IDROSSI- 1,4-NAFTOQUINONE; (II): 2-FORMIL-CINNAMALDEIDE; (III): 2-CARBOSSI-CINNAMALDEIDE	40
FIGURA 31: REAZIONE FOTOCHIMICA DI ANTRACENE IN SOLUZIONE ACQUOSA. (I):9,10- ENDOPEROSI-ANTRACENE; (II):9,10-ANTRAQUINONE	40
FIGURA 32: SCHEMA DI FOTOSSIDAZIONE DI BENZO(A)PIRENE IN SOLUZIONE ACQUOSA. (I):1,6- B(A)P-QUINONE; (II): PRODOTTO DI APERTURA D'ANELLO (III):3,6-B(A)P-QUINONE; (IV):6,12-B(A)P-QUINONE	41
FIGURA 33: A) SINTESI HCB DA BENZENE. B) PROCESSO HOECHST PER LA SINTESI DI TETRACLOROMETANO DA RESIDUI ORGANICI CLORURATI	41
FIGURA 34: (DIONEX™ ASE™ 350 ACCELERATED SOLVENT EXTRACTOR)	45
FIGURA 35: COLONNINE DURANTE UNA PURIFICAZIONE. A SINISTRA UNA PREIMPACCATA (PE), A DESTRA UNA IMPACCATA A MANO.	46
FIGURA 36: SCHEMA SINGOLO QUADRUPOLO.	48
FIGURA 37: SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UN TRIPLO QUADRUPOLO IN MODALITÀ SIM. LA CELLA DI COLLISIONE E IL SECONDO QUADRUPOLO VENGONO MANTENUTI SPENTI (ANALOGO AD UN SINGOLO QUADRUPOLO).	48
FIGURA 38: SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UN TRIPLO QUADRUPOLO IN MODALITÀ MRM.	49
FIGURA 39: SCHEMA A BLOCCHI STRUMENTO GC-MS. (MQ1 PRIMO QUADRUPOLO, CC CELLA DI COLLISIONE, MQ2 SECONDO QUADRUPOLO).	49

FIGURA 40: (TSQ™ 9000 TRIPLE QUADRUPOLE GC-MS/MS SYSTEM)	50
FIGURA 41: A SINISTRA FOTO ANALIZZATORE TRIPLO QUADRUPOLO. A DESTRA SORGENTE A IMPATTO ELETTRONICO	50
FIGURA 42: RETTA DI TARATURA ACENAFTILENE (IPA)	53
FIGURA 43: RETTA DI TARATURA ANTRACENE (IPA)	53
FIGURA 44: RETTA DI TARATURA BENZO(A)PIRENE (IPA)	54
FIGURA 45: RETTA DI TARATURA ESACLOROBENZENE (HCB)	54
FIGURA 46: RETTA DI TARATURA PCB-28 (PCB)	55
FIGURA 47: RETTA DI TARATURA PCB-114 (PCB)	55
FIGURA 48: RETTA DI TARATURA PCB-156 (PCB)	56
FIGURA 49: ESEMPIO DI PICCHI RISOLTI (A) E NON RISOLTI (B)	59
FIGURA 50: CONFRONTO VALORI DEI BIANCHI DI PCB TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	65
FIGURA 51: CONFRONTO VALORI DEI BIANCHI DI IPA TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	66
FIGURA 52: CONFRONTO ACCURATEZZA DI PCB TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	66
FIGURA 53: CONFRONTO ACCURATEZZE DI IPA TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	67
FIGURA 54: CONFRONTO RESE DI PCB TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	67
FIGURA 55: CONFRONTO RESE DI IPA TRA COLONNINE IN PE E COLONNINE IN VETRO	68
FIGURA 56: VALORI MATERIALI CERTIFICATI CRM142 (IPA)	72
FIGURA 57: VALORI MATERIALI CERTIFICATI CRM170 (IPA)	72
FIGURA 58: VALORI MATERIALI CERTIFICATI CRM961 (PCB)	73
FIGURA 59: VALORI MATERIALI CERTIFICATI CRM962 (PCB)	73
FIGURA 60: VALORI MATERIALI CERTIFICATI CRM963 (PCB)	74
FIGURA 61: ANALISI AUTOSRM PER <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -HCB. IN ALTO TOTAL ION CURRENT (TIC) DEI PRECURSORI IN MODALITÀ FULL-SCAN. IN BASSO TIC DEI FRAMMENTI FIGLI (MODALITÀ DAUGHTER ION SCAN).	86
FIGURA 62: AREA DI CAMPIONAMENTO IN ROSSO I TRE SITI SCELTI PER IL CONFRONTO	87
FIGURA 63: ANALISI IPA TOTALI CONFRONTANDO GLI ORIZZONTI INTERESSATI DALLO STRATO ATTIVO (IN ROSA) CON IL SUBSTRATO IN REGIME DI PERMAFROST (IN GIALLO)	88
FIGURA 64: ANALISI PCB TOTALI CONFRONTANDO GLI ORIZZONTI INTERESSATI DALLO STRATO ATTIVO (IN VERDE) CON IL SUBSTRATO IN REGIME DI PERMAFROST (IN VIOLA)	89

FIGURA 65: ANALISI HCB CONFRONTANDO GLI ORIZZONTI INTERESSATI DALLO STRATO ATTIVO (IN AZZURRO) CON IL SUBSTRATO IN REGIME DI PERMAFROST (IN ROSSO)	89
FIGURA 66: A SINISTRA CONCENTRAZIONE IPA DIVISI PER BASSO, MEDIO E ALTO PESO MOLECOLARE. A DESTRA CONCENTRAZIONE PCB DIVISI PER FAMIGLIE (NUMERO DI CLORI PRESENTI SUGLI ANELLI BIFENILICI).	90

## 5.5 Indice delle tabelle

TABELLA 1: TEMPO DI EMIVITA (ORE) DI PCB A DIVERSO PESO MOLECOLARE AD UNA TEMPERATURA MEDIA ANNUALE DI +7 °C (SINKKONEN & PAASIVIRTA, 2000). I COMPOSTI EVIDENZIATI SONO I 7 PCB INDICATORI.	27
TABELLA 2: PRODUZIONE MONDIALE DI PCB (BREIVIK ET AL., 2002)	28
TABELLA 3: ESEMPI DI MISCELE COMMERCIALI DI PCB (KIMBROUGH & JENSEN, 1989)	28
TABELLA 4: COMPOSIZIONE PERCENTUALE MEDIA DI ALCUNI AROCLOR (KIMBROUGH & JENSEN, 1989). LA COLONNA DI NUMERI A SINISTRA INDICA LE FAMIGLIE DI PCB (1 = MONO-PCB, 2 = DI-PCB ETC.)	29
TABELLA 5: FATTORI DI TOSSICITÀ EQUIVALENTE (TEF) PER TCDD E I PCB <i>DIOXIN-LIKE</i> . (AHLBORG ET AL., 1994) <sup>A</sup> (VAN DEN BERG ET AL., 2006) <sup>B</sup>	32
TABELLA 6: IPA MONITORATI DALLA EU SCIENTIFIC COMMITTEE FOR FOOD (SCF), DALL'UNIONE EUROPEA (EU), E DALLA US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (LERDA, 2011)	36
TABELLA 7: VALORI DI PENDENZA, INTERCETTA ED R <sup>2</sup> DI IPA A SINISTRA, DI HCB E PCB A DESTRA	56
TABELLA 8: VALORI DI LOD E LOQ PER IPA (NG), PER HCB E PCB (PG)	61
TABELLA 9: SOLUZIONI STANDARD PREPARATE PER LE ANALISI E LA VALIDAZIONE	62
TABELLA 10: CONFRONTO MEDIA BIANCHI IPA TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	68
TABELLA 11: CONFRONTO MEDIA RESE IPA TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	69
TABELLA 12: CONFRONTO MEDIA ACCURATEZZA IPA TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	69
TABELLA 13: CONFRONTO MEDIA BIANCHI PCB ED HCB TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	70
TABELLA 14: CONFRONTO MEDIA RESE PCB ED HCB TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	70
TABELLA 15: CONFRONTO MEDIA ACCURATEZZA PCB ED HCB TRA SPE IN PE E SPE IN VETRO	71
TABELLA 16: CONFRONTO VALORI DI PCB CON I MATERIALI CERTIFICATI CRM961	75
TABELLA 17: CONFRONTO VALORI DI PCB CON MATERIALI CERTIFICATI CRM 962	75
TABELLA 18: CONFRONTO VALORI DI PCB CON MATERIALI CERTIFICATI CRM963	76

TABELLA 19: CONFRONTO VALORI DI IPA CON MATERIALI CERTIFICATI CRM170	76
TABELLA 20: CONFRONTO VALORI DI IPA CON MATERIALI CERTIFICATI CRM142	76
TABELLA 21: LEGENDA PER I RANGE DI PROFONDITÀ MEDIA DEI CAMPIONAMENTI ED I CORRISPONDENTI CAMPIONI ANALIZZATI	79
TABELLA 22: MEDIA E DEVIATIONE STANDARD DEI BIANCHI E RANGE DI CONCENTRAZIONE DI IPA ALLE DIVERSE PROFONDITÀ PER LE DIVERSE CLASSI DI CAMPIONAMENTO	81
TABELLA 23: RANGE DI CONCENTRAZIONE (PG G <sup>-1</sup> ) DI PCB E HCB RISPETTO ALLE CLASSI DI CAMPIONAMENTO. IN VERDE I PCB INDICATORI E IN ROSA I PCB <i>DIOXIN-LIKE</i> .	82
TABELLA 24: VALORI TEQ (PG/G) PER I PCB (DL) NEI TRE CAMPIONI IN ESAME	92
TABELLA 25: RISULTATI ANALISI DI HCB E PCB DI TUTTI I CAMPIONI TRATTATI. DOVE IL SEGNALE NON SUPERAVA IL LIMITE DI RILEVABILITÀ È STATO INDICATO CON "<LOD"	98
TABELLA 26: RISULTATI ANALISI DI IPA DI TUTTI I CAMPIONI TRATTATI. DOVE IL SEGNALE NON SUPERAVA IL LIMITE DI RILEVABILITÀ È STATO INDICATO CON "<LOD"	102
TABELLA 27: CONDIZIONI STRUMENTALI PER ANALISI PCB IN GC-MS	104
TABELLA 28: CONDIZIONI STRUMENTALI ANALISI DI IPA IN GC-MS	104
TABELLA 29: IONI MISURATI IN MODALITÀ MRM PER IPA A DESTRA, HCB E PCB A SINISTRA.	105

## **6. SITOGRAFIA e BIBLIOGRAFIA**



- Ahlborg, U., Becking, G., Birnbaum, L., Brouwer, A., Derks, H., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J., Liem, A., Safe, S., Schlatter, C., Waern, F., Younes, M., & Yrjänheikki, E. (1994). Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: Report on WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993. *Chemosphere*, 28(6), 1049–1067. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90324-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90324-7)
- Ahrens, L., Gerwinski, W., Theobald, N., & Ebinghaus, R. (2010). Sources of polyfluoroalkyl compounds in the North Sea, Baltic Sea and Norwegian Sea: Evidence from their spatial distribution in surface water. *Marine Pollution Bulletin*, 60(2), 255–260. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2009.09.013>
- AMAP, A. M. and A. P. (2019). *Arctic Council SAO plenary meeting*. Arctic Council Secretariat. <https://oaarchive.arctic-council.org/handle/11374/2321>
- Argiriadis, E., Piazza, R., & Gambaro, A. (2010). *Determinazione di composti organici persistenti (POPs) in campioni di aerosol provenienti da aree urbane e remote*. (Tesi magistrale)
- Barrett, J. R. (2013). Pops vs. fat: Persistent organic pollutant toxicity targets and is modulated by adipose tissue. *Environmental Health Perspectives*, 121(2). <https://doi.org/10.1289/EHP.121-A61>
- BBC.com, N. (2019). *Arctic wildfires: How bad are they and what caused them?* - *BBC News*. <https://www.bbc.com/news/world-europe-49125391>
- Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., & Webster, E. (2000). *Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants*. <https://doi.org/10.1021/es990207w>
- Beyer, Angelika, & Biziuk, M. (2009). Environmental fate and global distribution of polychlorinated biphenyls. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 201, 137–158. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0032-6_5)
- Bliss, L. C., Courtin, G. M., Pattie, D. L., Riewe, R. R., Whitfield, D. W. A., & Widden, P. (2003). Arctic Tundra Ecosystems. <https://doi.org/10.1146/Annurev.Es.04.110173.002043>, 4(1), 359–399. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.ES.04.110173.002043>
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., & Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*, 40(6), 1999–2013. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2004.08.006>
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., & Jones, K. C. (2002). Towards a global

historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 2. Emissions. *Science of the Total Environment*, 290(1–3), 199–224. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01076-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01076-2)

Burn, C. R., & Zhang, Y. (2009). Permafrost and climate change at Herschel Island (Qikiqtaruq), Yukon Territory, Canada. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 114(2). <https://doi.org/10.1029/2008JF001087>

Cabrerizo, A., Muir, D. C. G., Silva, A. O. De, Wang, X., Lamoureux, S. F., & Lafrenière, M. J. (2018). Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants (POPs) in Terrestrial Compartments in the High Arctic: Sorption and Secondary Sources. *Environmental Science & Technology*, 52(24), 14187–14197. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.8B05011>

Carlsson, P., Breivik, K., Brorström-Lundén, E., Cousins, I., Christensen, J., Grimalt, J. O., Halsall, C., Kallenborn, R., Abass, K., Lammel, G., Munthe, J., MacLeod, M., Odland, J. Ø., Pawlak, J., Rautio, A., Reiersen, L. O., Schlabach, M., Stemmler, I., Wilson, S., & Wöhrnschimmel, H. (2018). Polychlorinated biphenyls (PCBs) as sentinels for the elucidation of Arctic environmental change processes: a comprehensive review combined with ArcRisk project results. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(23), 22499–22528. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2625-7>

Christensen, J. H., Tomasi, G., Scofield, A. D. L., & Meniconi, M. D. F. G. (2010). A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, 158(10), 3290–3297. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2010.07.015>

*Climate Data Canada*. (2020). <https://climate.weather.gc.ca>

Council, A. (2020). *Arctic Council - The Arctic Council*. <https://arctic-council.org/en/>

CPA. (2021). *What is Permafrost - Canadian Permafrost Association*. <https://canadianpermafrostassociation.ca/What-is-Permafrost.htm>

Cripps, D. J., Peters, H. A., Gocmen, A., & Dogramici, I. (1984). Porphyria turcica due to hexachlorobenzene: a 20 to 30 year follow-up study on 204 patients. *The British Journal of Dermatology*, 111(4), 413–422. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2133.1984.TB06603.X>

Devito, M. J., Maier, W. E., Diliberto, J. J., & Birnbaum, L. S. (1993). Comparative ability of various PCBs, PCDFs, and tcdd to induce cytochrome P450 1A1 and 1A2 activity following 4 weeks of treatment. *Toxicological Sciences*,

20(1), 125–130. <https://doi.org/10.1093/TOXSCI/20.1.125>

- Eckhardt, S., Breivik, K., Manø, S., & Stohl, A. (2007). Record high peaks in PCB concentrations in the Arctic atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4527–4536. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4527-2007>
- El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S., & Al-Saggaf, W. T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80, 1587–1597. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.055>
- Erickson, M. D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs II ed.*
- Farquharson, L. M., Romanovsky, V. E., Cable, W. L., Walker, D. A., Kokelj, S. V., & Nicolsky, D. (2019). Climate Change Drives Widespread and Rapid Thermokarst Development in Very Cold Permafrost in the Canadian High Arctic. *Geophysical Research Letters*, 46(12), 6681–6689. <https://doi.org/10.1029/2019GL082187>
- Fitzgerald, L., & Wikoff, D. S. (2014). *Persistent Organic Pollutants What Are Persistent Organic Pollutants?* <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00211-6>
- French, H. (2017). *The periglacial environment III ed.*
- Gabov, D. N., Beznosikov, V. A., & Yakovleva, E. V. (2017). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in hummocky tundra peatlands under climate change at high latitudes. *Geochemistry International* 2017 55:8, 55(8), 737–751. <https://doi.org/10.1134/S0016702917060039>
- Gabov, D. N., Yakovleva, Y. V., Vasilevich, R. S., Kuznetsov, O. L., & Beznosikov, V. A. (2019). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Peat Mounds of the Permafrost Zone. *Eurasian Soil Science* 2019 52:9, 52(9), 1038–1050. <https://doi.org/10.1134/S1064229319090035>
- Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., Stortini, A. M., Contini, D., Belosi, F., Zangrando, R., & Cescon, P. (2009). *Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.063>
- Giesy, J. P., & Kannan, K. (2008). Dioxin-Like and Non-Dioxin-Like Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Implications For Risk Assessment. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10408449891344263](http://Dx.Doi.Org/10.1080/10408449891344263), 28(6), 511–569. <https://doi.org/10.1080/10408449891344263>

- Harden, J. W., Koven, C. D., Ping, C. L., Hugelius, G., David McGuire, A., Camill, P., Jorgenson, T., Kuhry, P., Michaelson, G. J., O'Donnell, J. A., Schuur, E. A. G., Tarnocai, C., Johnson, K., & Grosse, G. (2012). Field information links permafrost carbon to physical vulnerabilities of thawing. *Geophysical Research Letters*, *39*(15). <https://doi.org/10.1029/2012GL051958>
- Hong, Q., Wang, Y., Luo, X., Chen, S., Chen, J., Cai, M., Cai, M., & Mai, B. (2012). Occurrence of polychlorinated biphenyls (PCBs) together with sediment properties in the surface sediments of the Bering Sea, Chukchi Sea and Canada Basin. *Chemosphere*, *88*(11), 1340–1345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.033>
- Hung, H., Katsoyiannis, A. A., Brorström-Lundén, E., Olafsdottir, K., Aas, W., Breivik, K., Bohlin-Nizzetto, P., Sigurdsson, A., Hakola, H., Bossi, R., Skov, H., Sverko, E., Barresi, E., Fellin, P., & Wilson, S. (2016). Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). *Environmental Pollution*, *217*, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.079>
- Johansen, S., Poste, A., Allan, I., Evenset, A., & Carlsson, P. (2021). Terrestrial inputs govern spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in an Arctic fjord system (Isfjorden, Svalbard). *Environmental Pollution*, *281*, 116963. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.116963>
- Kimbrough, R. D., & Jensen, A. A. (1989). *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins, and related products*. 518.
- Konieczka, P., & Namieśnik, J. (2018). Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach. *Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory*. <https://doi.org/10.1201/9781315295015>
- Kulkarni, T., Watkins, J. M., Nickels, S., & Lemmen, D. S. (2012). Canadian International Polar Year (2007-2008): An introduction. *Climatic Change*, *115*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10584-012-0583-5>
- La Merrill, M., Emond, C., Kim, M. J., Antignac, J. P., Le Bizec, B., Clément, K., Birnbaum, L. S., & Barouki, R. (2013). Toxicological function of adipose tissue: focus on persistent organic pollutants. *Environmental Health Perspectives*, *121*(2), 162–169. <https://doi.org/10.1289/EHP.1205485>
- Lantuit, H., Pollard, W. H., Couture, N., Fritz, M., Schirrmeister, L., Meyer, H., & Hubberten, H.-W. (2012). Modern and Late Holocene Retrogressive Thaw

Slump Activity on the Yukon Coastal Plain and Herschel Island, Yukon Territory, Canada. *Permafrost and Periglacial Processes*, 23(1), 39–51. <https://doi.org/10.1002/ppp.1731>

Lemmen, D. S., Warren, F. J., & Lacroix, J. (2007). *From impacts to adaptation : Canada in a changing climate 2007 : synthesis*.

Lerda, D. (2011). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet 4 th edition*. <http://www.jrc.ec.europa.eu/>

Li, H., Väiliranta, M., Mäki, M., Kohl, L., Sannel, A. B. K., Pumpanen, J., Koskinen, M., Bäck, J., & Bianchi, F. (2020). Overlooked organic vapor emissions from thawing Arctic permafrost. *Environmental Research Letters*, 15(10), 104097. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ABB62D>

Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., & Muir, D. (2007). Global fate of POPs: Current and future research directions. In *Environmental Pollution* (Vol. 150, Issue 1, pp. 150–165). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>

Macdonald, R. W., Barrie, L. A., Bidleman, T. F., Diamond, M. L., Gregor, D. J., Semkin, R. G., Strachan, W. M. J., Li, Y. F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L. B., Backus, S. M., Bailey, R., Bewers, J. M., Gobeil, C., Halsall, C. J., Harner, T., Hoff, J. T., Jantunen, L. M. M., ... Yunker, M. B. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. In *Science of the Total Environment* (Vol. 254, Issues 2–3). [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00434-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00434-4)

Mackay, D. (1992). *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers,.

Manahan, S. E. (2001). environmental chemistry seventh ed. In *Energy*.

McGuire, A. D., Christensen, T. R., Hayes, D., Heroult, A., Euskirchen, E., Kimball, J. S., Koven, C., Lafleur, P., Miller, P. A., Oechel, W., Peylin, P., Williams, M., & Yi, Y. (2012). An assessment of the carbon balance of Arctic tundra: Comparisons among observations, process models, and atmospheric inversions. *Biogeosciences*, 9(8), 3185–3204. <https://doi.org/10.5194/BG-9-3185-2012>

McGuire, A. David, Lawrence, D. M., Koven, C., Klein, J. S., Burke, E., Chen, G., Jafarov, E., MacDougall, A. H., Marchenko, S., Nicolsky, D., Peng, S., Rinke, A., Ciais, P., Gouttevin, I., Hayes, D. J., Ji, D., Krinner, G., Moore, J. C., Romanovsky, V., ... Zhuang, Q. (2018). Dependence of the evolution of carbon dynamics in the northern permafrost region on the trajectory of climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15), 3882–

3887. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1719903115>

- Obu, J., Lantuit, H., Myers-Smith, I., Heim, B., Wolter, J., & Fritz, M. (2015). Effect of Terrain Characteristics on Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Stocks in Soils of Herschel Island, Western Canadian Arctic. *Permafrost and Periglacial Processes*, 28(1), 92–107. <https://doi.org/10.1002/ppp.1881>
- Overland, J. E., Wang, M., Walsh, J. E., & Stroeve, J. C. (2014). Future Arctic climate changes: Adaptation and mitigation time scales. *Earth's Future*, 2(2), 68–74. <https://doi.org/10.1002/2013EF000162>
- Piazza, R., Gambaro, A., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Cescon, P., & Barbante, C. (2013). Development of a method for simultaneous analysis of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCNs and PAHs in Antarctic air. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(2–3), 917–932. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6464-y>
- Pouch, A., Zaborska, A., & Pazdro, K. (2017). Concentrations and origin of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of western Spitsbergen fjords (Kongsfjorden, Hornsund, and Adventfjorden). *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(4), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5858-x>
- Pouch, A., Zaborska, A., & Pazdro, K. (2018). The history of hexachlorobenzene accumulation in Svalbard fjords. *Environmental Monitoring and Assessment* 2018 190:6, 190(6), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S10661-018-6722-3>
- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Kevin C. Jones, A., & Barrie, L. A. (2006). Toward a Global Network for Persistent Organic Pollutants in Air: Results from the GAPS Study. *Environmental Science and Technology*, 40(16), 4867–4873. <https://doi.org/10.1021/ES060447T>
- Project Description - Nunataryuk*. (2021). <https://nunataryuk.org/about/project-description>
- Rampton, V. N. (1982). *Quaternary geology of the Yukon Coastal Plain*. <https://doi.org/10.4095/111347>
- Rhee, G.-Y., Sokol, R. C., Bethoney, C. M., & Bush, B. (1993). A long-term study of anaerobic dechlorination of PCB congeners by sediment microorganisms: Pathways and mass balance. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(10), 1829–1834. <https://doi.org/10.1002/etc.5620121009>
- Risebrough, R. W., Menzel, D. B., Martin, D. J., & Olcott, H. S. (1967). DDT Residues in Pacific Sea Birds: a Persistent Insecticide in Marine Food Chains.

*Nature* 1967 216:5115, 216(5115), 589–591.  
<https://doi.org/10.1038/216589a0>

Safe, S. (1990). Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Critical Reviews in Toxicology*, 21(1), 51–88.  
<https://doi.org/10.3109/10408449009089873>

Safe, S. (1993). Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental health impacts of polychlorinated biphenyls: Progress and problems. *Environmental Health Perspectives*, 100, 259–268.  
<https://doi.org/10.1289/EHP.93100259>

Schuur, E. A. G., McGuire, A. D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., Hugelius, G., Koven, C. D., Kuhry, P., Lawrence, D. M., Natali, S. M., Olefeldt, D., Romanovsky, V. E., Schaefer, K., Turetsky, M. R., Treat, C. C., & Vonk, J. E. (2015). Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*, 520(7546), 171–179. <https://doi.org/10.1038/nature14338>

Serikova, S., Pokrovsky, O. S., Laudon, H., Krickov, I. V., Lim, A. G., Manasypov, R. M., & Karlsson, J. (2019). High carbon emissions from thermokarst lakes of Western Siberia. *Nature Communications* 2019 10:1, 10(1), 1–7.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-09592-1>

Simoneit, B. R. T. (1998). *Biomarker PAHs in the Environment*. 3, 175–221.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7_5)

Sinkkonen, S., & Paasivirta, J. (2000). Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, 40(9–11), 943–949. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9)

Sladen, W. J. L., Menzie, C. M., & Reichel, W. L. (1966). DDT Residues in Adelie Penguins and A Crabeater Seal from Antarctica. *Nature* 1966 210:5037, 210(5037), 670–673. <https://doi.org/10.1038/210670a0>

Starek-Świechowicz, B., Budziszewska, B., & Starek, A. (2017). Hexachlorobenzene as a persistent organic pollutant: Toxicity and molecular mechanism of action. *Pharmacological Reports*, 69(6), 1232–1239.  
<https://doi.org/10.1016/J.PHAREP.2017.06.013>

Treccani, E. (2020). *permafrost nell'Enciclopedia Treccani*.  
<https://www.treccani.it/enciclopedia/permafrost>

Turetsky, M. R., Abbott, B. W., Jones, M. C., Anthony, K. W., Olefeldt, D., Schuur,

- E. A. G., Grosse, G., Kuhry, P., Hugelius, G., Koven, C., Lawrence, D. M., Gibson, C., Sannel, A. B. K., & McGuire, A. D. (2020). Carbon release through abrupt permafrost thaw. *Nature Geoscience* 2020 13:2, 13(2), 138–143. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0526-0>
- US EPA. (1979). *Learn about Polychlorinated Biphenyls (PCBs) | US EPA*. <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., & Peterson, R. E. (2006). The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93(2), 223–241. <https://doi.org/10.1093/TOXSCI/KFL055>
- Van Huissteden, J. (2020). Thawing permafrost: Permafrost carbon in a warming arctic. *Thawing Permafrost: Permafrost Carbon in a Warming Arctic*, 1–508. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31379-1>
- Voigt, C., Marushchak, M. E., Lamprecht, R. E., Jackowicz-Korczyński, M., Lindgren, A., Mastepanov, M., Granlund, L., Christensen, T. R., Tahvanainen, T., Martikainen, P. J., & Biasi, C. (2017). Increased nitrous oxide emissions from Arctic peatlands after permafrost thaw. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(24), 6238–6243. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1702902114>
- Wania, F. (2003). *Assessing the Potential of Persistent Organic Chemicals for Long-Range Transport and Accumulation in Polar Regions*. <https://doi.org/10.1021/es026019e>
- Wania, F., & Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 30(9). [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(97\)80026-4](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(97)80026-4)
- Wania, F., & McLachlan, M. S. (2000). Estimating the Influence of Forests on the Overall Fate of Semivolatile Organic Compounds Using a Multimedia Fate Model. *Environmental Science and Technology*, 35(3), 582–590. <https://doi.org/10.1021/ES0011919>
- Wentworth, G. R., Aklilu, Y. abeba, Landis, M. S., & Hsu, Y. M. (2018). Impacts of a large boreal wildfire on ground level atmospheric concentrations of PAHs, VOCs and ozone. *Atmospheric Environment*, 178, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.013>



- Wolter, J., Lantuit, H., Fritz, M., Macias-Fauria, M., Myers-Smith, I., & Herzschuh, U. (2016). Vegetation composition and shrub extent on the Yukon coast, Canada, are strongly linked to ice-wedge polygon degradation. *Polar Research*, 35(2016). <https://doi.org/10.3402/POLAR.V35.27489>
- Yu, H. (2002). Environmental Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Photochemistry and Phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 20(2), 149–183. <https://doi.org/10.1081/GNC-120016203>
- Zona, D., Lipson, D. A., Zulueta, R. C., Oberbauer, S. F., & Oechel, W. C. (2011). Microtopographic controls on ecosystem functioning in the Arctic Coastal Plain. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G4). <https://doi.org/10.1029/2009JG001241>