

Laureando: Luca Marzullo

Titolo Tesi: Sviluppo di un metodo automatizzato per l'analisi in matrici acquose di alchilfenoli etossilati e loro metaboliti carbossilati e fenolici mediante cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa tandem con preconcentrazione in linea dei campioni

Relatore: Massimo Del Bubba

Correlatore: Donatella Fibbi

Riassunto: Gli alchilfenoli (APs), in particolare i nonil- (NPs) e ottil-fenoli (OPs), insieme ai loro precursori polietossilati (APEOs NPEOs OPEOs) e carbossilati (APECs NPECs OPECs) sono composti il cui utilizzo in diversi ambiti, industriali e civili, è solo recentemente rientrato nella sfera di attenzione dell'European Environmental Agency. Questi composti rientrano nel gruppo degli Interferenti Endocrini (Endocrine Disruptors Compounds, EDCs), che si caratterizza per la comune capacità di tali sostanze di dare interazione, interferente o deregolante, con il sistema endocrino umano. Nel presente lavoro di tesi, frutto di una collaborazione con G.I.D.A. S.p.a., sono state principalmente investigate tre fasi sorbenti (ottadecilsilano, ottasilano e styrene-N-vinilpiperidone) allo scopo di sviluppare un metodo automatizzato per l'analisi in acque di scarico ed in acque superficiali di alchilfenoli etossilati e loro metaboliti carbossilati e fenolici che utilizzasse la preconcentrazione in linea del campione e la cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa tandem. In particolare l'attenzione è stata devoluta all'analisi simultanea di un gruppo selezionato di APnEOs, APnECs, OPnEOs e OPnECs, con un numero di etossilazioni pari a 1 e 2, oltre che a quella degli APs e OPs, i quali rappresentano i metaboliti più recalcitranti ai processi di degradazione adottati comunemente negli impianti di depurazione dei liquami. Una volta comparate tutte e tre le fasi sorbenti, abbiamo selezionato la fase ottadecilica che ha presentato piena compatibilità con il nostro approccio cromatografico che ha permesso l'eluizione dei composti ionizzabili in modalità positiva e negativa in due finestre di Rt diverse, utilizzando un gradiente cromatografico ternario composto da acqua, acetonitrile e tetraidrofurano su una colonna pentafluorofenilica. Basandoci sulla fase sorbente selezionata, abbiamo proceduto all'ottimizzazione della composizione della fase mobile di caricamento e clean-up allo scopo di massimizzare i recuperi degli analiti bersaglio. Una volta ultimata l'ottimizzazione dei parametri sperimentali, i tempi di analisi per singolo campione si sono attestati a 25 minuti mentre i limiti di rilevabilità del metodo (MDLs) sono stati registrati nell'intervallo 0.05-1.5 ng/L per gli AP2EOs, AP1ECs e APs, mentre per gli AP1EOs abbiamo trovato un MDL di 75 ng/L. Utilizzando soluzioni di standard marcate per effettuare lo spike dei campioni, le performance del metodo sono state valutate sui campioni derivanti dall'entrata e dall'uscita degli impianti di depurazione liquami di Baciacavallo, Calice, Cantagallo, Vaiano e Vernio, gestiti da G.I.D.A. S.p.a., che gestiscono scarichi sia industriali che civili nel distretto tessile pratese e nella valle del Bisenzio. Nella maggior parte dei casi i recuperi apparenti sono rientrati negli intervalli 50-110% e 80-120%, rispettivamente per le entrate e le uscite. L'analisi dei suddetti campioni ha inoltre evidenziato la presenza dei nostri analiti bersaglio in concentrazioni che oscillano fra il ng/L e il migliaio di ng/L, dipendentemente dal composto e dalla matrice analizzata.