



Bioindicatori di inquinamento ambientale

Maurizio D'Auria

*Dipartimento di Scienze, Università
della Basilicata*



Come è iniziato tutto

International Journal of Food Science and Technology 2004, 39, 1079–1086

1079

Original article

SPME-GC-MS analysis of volatile organic compounds in honey from Basilicata. Evidence for the presence of pollutants from anthropogenic activities

Giovanni Bentivenga,¹ Maurizio D'Auria,^{2*} Pietro Fedeli,² Giacomo Mauriello² & Rocco Racioppi²

1 ITIS 'Einstein', Via P. Lacava, 85012 Corleto Perticara, Potenza, Italy

2 Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata, Via N. Sauro 85, 85100 Potenza, Italy

(Received 16 February 2004; Accepted in revised form 16 May 2004)

Summary Solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry analysis of pinetone



Vicende mediatiche



L'oro nero italiano

In Val d'Agri si estrae l'80 per cento dell'oro nero. Lo sviluppo Dal 2011 partirà lo sfruttamento dei giacimenti di Tempa Rossa, poi quello di Monte Grosso

DAL NOSTRO INVIATO

Basilicata, il petrolio che non porta ricchezza

Aumenta l'inquinamento. Pochi assunti

... Texas o Lucania Sauri comuni si sprecano, per la gila sul più grande giacimen- Europa continentale e sul gas. zionale della Val d'Agri, do- del deserto ma il verde de- tutto è di primissima quali- fagioli, miele, nocciole. E ne si estrae da quindici anni, 47 pozzi del giacimento del- lacono, dicono le stime uffì- oni di barili (finora ne sono 4 milioni), che al valore cor- ai barile formano un tesoro di dollari. che produce l'ottanta per cen- to in Italia, non si fermerà a Agri, estratto dall'Eni. Dal fruttare — con Total, Esso e di Tempa Rossa, poco più a ni di barili, altri 50 miliardi ta a far trivellare anche Mon- due passi da Potenza, dove

ponto e di Scanzano, dove dai templi greci si ve- dranno spuntare piattaforme petrolifere come nel Mare del Nord. Nessuno, ancora fino a qualche anno fa, e in- nostante i giacimenti della Val d'Agri, avrebbe

Dopo l'intuizione di Enrico Mattei, che tra gli an- ni 50 e 60 venne qui a cercare petrolio e trovò «soltanto» gas, l'idea che la Basilicata potesse davvero essere un enorme serbatoio di petrolio era per lo più giudicata un volo della fantasia. Invece i sondaggi e le trivelle si sono spinti

metri di profondità, e hanno trovato il mare ne- ro che cercavano. Come non essere contenti? Sembrava l'annuncio dell'inizio di una nuova era, per la Basilicata e per il Mezzogiorno d'Ita- lia, per la questione meridionale e per il federali- smo fiscale. per il lavoro ai giovani e per la fine



Vicende mediatiche

Le royalties ammontano al 7 per cento e scendono al 4 per cento se il petrolio è estratto in mare

Il petrolio puzza, e in tutta l'area del Centro olii di Viggiano l'odore è forte e si sente: è normale, sono gli idrocarburi policiclici aromatici e l'idrogeno solforato dovuti alla produzione e al trasporto del petrolio (che però adesso avviene attraverso un oleodotto di oltre cento chilometri che porta il greggio alle raffinerie di Taranto).

Ciò che non è normale è che in Italia i limiti di emissione di idrogeno solforato siano diecimila volte superiori a quelli degli Stati Uniti e che il monitoraggio di queste sostanze in Val d'Agri avvenga solo due o tre volte l'anno. Ciò che non è normale è il valore altissimo delle «fragranze pericolose per l'uomo» (benzeni e alcoli) trovate nel miele prodotto dalle api della Val d'Agri, come sostiene una ricerca dell'università della Basilicata pubblicata dall'*International Journal of Food Science and Technology*. Ciò che non è normale è che all'Arpab, l'Agenzia regionale di protezione ambientale, non crede più nessuno, tanto che c'è chi ha deciso di fare da solo. Come il Comune di Corleto Perticara, che l'anno scorso ha ceduto a Total per 99 anni, e per 1,4 milioni di euro, il diritto di superficie su un'area di 555 mila metri quadrati in cui realizzare il Centro olii, ma che si è dotato (finora unico comune fra i 30 interessati all'estrazione di petrolio) di un proprio sistema di monitoraggio ambientale.

L'accordo tra Eni e Basilicata prevede ben 11 progetti «compensativi» del valore di 180 mi-





Vicende mediatiche

Basilicata/2: la composizione del miele

Il *Corriere* del 22 settembre ha riportato un articolo dal titolo «Basilicata, il petrolio che non porta ricchezza» che cita un mio lavoro sull'*International Journal of Food Science and Technology* sulla presenza di composti di natura antropogenica nel miele della Basilicata. I risultati del mio lavoro sono stati riportati in maniera parziale e in modo tale da portare a conclusioni ben lontane da quelle cui io volevo giungere.

Prof. Maurizio D'Auria

Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata

1 Settembre 2008

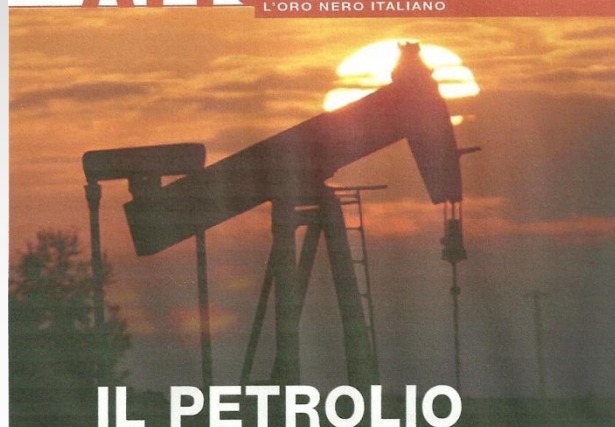
43



Vicende mediatiche

ATTUALITÀ

L'ORO NERO ITALIANO



IL PETROLIO DELLA DISCORDIA

In Basilicata si trova il più grande giacimento dell'Europa continentale. Ma al posto dell'attesa crescita economica, la regione ha visto l'espansione della protesta ambientale

Nessuno si aspettava avveniristici hotel a sette stelle stile Dubai e neppure un tenore di vita da sceicco. Ma certo la popolazione lucana è rimasta scottata dalla delusione dopo l'iniziale euforia seguita alla scoperta, una ventina di anni fa, di ampi giacimenti di petrolio e gas naturale nel suo sottosuolo. Oggi l'estrazione del greggio in Basilicata prosegue ed è destinata probabilmente ad aumentare, anche se l'indotto sul territorio appare risibile rispetto al valore dei barili prodotti. E oltre alla mancata crescita economica, si aggiunge la beffa dell'inquinamento dovuto alla produzione e al trasporto degli idrocarburi, secondo anche quanto riportato dal servizio di Carlo Vulpio sul Corriere della Sera dello scorso 22 settembre. Un danno ambientale tale da intaccare e addirittura compromettere alcune produzioni tipiche del luogo, come il miele della Val D'Agri. Proprio quest'ultima è al centro degli interessi delle

compagnie petrolifere e ospita il Centro Oli di Viggiano, fondato da Eni.

L'importanza del giacimento lucano è nota da tempo, sebbene nessun organo ufficiale abbia mai verificato quanti barili siano stati estratti fino a oggi. Quel che è certo è che in Basilicata si trova il più grande giacimento petrolifero dell'Europa continentale. La quantità dei barili estraibili dai 47 pozzi sca-



Pozzi petroliferi in Basilicata

vati nella sola Val D'Agri è stata stimata in circa 465 milioni (per un valore di circa 50 miliardi di dollari). Oggi la regione produce complessivamente quasi l'80% del petrolio italiano e soddisfa circa il 10% del fabbisogno nazionale. Una percentuale destinata a crescere, quando nel 2011 Total, Esso e Shell cominceranno a estrarre anche dalla zona di Tempa Rossa. Successivamente dovrebbe essere la volta del Monte Grosso, zona vicino al capoluogo Potenza, il cui sfruttamento è però contestato da abitanti e organizzazioni ambientaliste.

Il petrolio doveva portare maggiore ricchezza e sviluppo per tutti, ma questo circolo virtuoso non è mai stato realmente avviato. La disoccupazione non è diminuita, i giovani continuano a emigrare, mentre i danni ecologici della produzione di idrocarburi aumentano, causati in particolare, secondo il comitato locale di protesta, da ammine aromatiche, anidride solforosa e scarti di lavorazione del greggio.

Inoltre le royalties non superano il 7%, collocandosi fra le più basse al mondo. Condizioni che dovrebbero migliorare con l'accordo stipulato dalla Regione Basilicata con Total, Shell ed Esso per lo sfruttamento di Tempa Rossa: a partire dalla fornitura gratuita del gas naturale (almeno alle abitazioni che, e in realtà non sono molte, sono collegate alle condotte). Intanto le compagnie petrolifere continuano a inoltrare richieste di permessi per la ricerca e l'estrazione di petrolio.

Dal sogno di un riscatto grazie all'oro nero al brusco risveglio in una realtà che sembra anche peggiore di quando del petrolio nessuno sospettava la presenza. Tanto che oggi il comitato No Oil si è schierato apertamente contro la corsa ai giacimenti, in particolare riguardo le richieste di sfruttamento del Monte Grosso, arrivando a chiedere che all'estrazione di idrocarburi si sostituisca una politica energetica basata su risorse alternative.



Vicende mediatiche

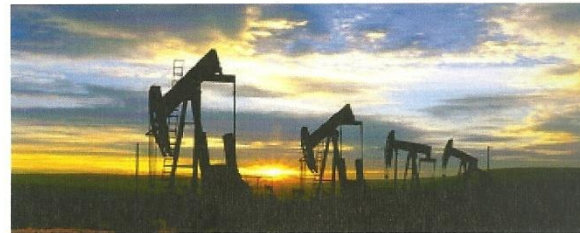
ATTUALITÀ

di Maurizio D'Auria - Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata



ORO NERO LUCANO, SI ACCENDE IL DIBATTITO

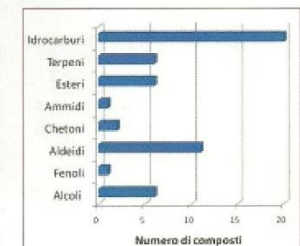
Uno degli autori della ricerca sul possibile inquinamento causato dall'estrazione petrolifera in Val d'Agri smorza ogni allarmismo: "Non bisogna trarre conclusioni affrettate, restano molte verifiche da fare"



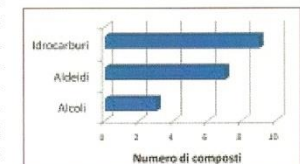
Sul Corriere della Sera del 22 settembre 2008 viene riportato un articolo a tutta pagina dal titolo "Basilicata, il petrolio che non porta ricchezza" a firma di Carlo Vulpio che in quarta colonna riporta la seguente affermazione: "Ciò che non è normale è il valore altissimo delle "fragranze pericolose per l'uomo" (benzeni ed alcoli) trovate nel miele prodotto dalle api della Val d'Agri, come sostiene una ricerca dell'università della Basilicata pubblicata dall'International Journal of Food Science and Technology." Nel numero di ottobre di questa stessa rivista, a pag. 24, l'articolo di Vulpio viene ripreso. Come autore dell'articolo citato da Vulpio ho forse il diritto di dire la mia per tentare di ristabilire la verità. All'inquinamento possibile della Val d'Agri ci siamo arrivati per caso. Abbiamo pensato di usare questo alimento per tracciare fenomeni di possibile inquinamento da idrocarburi provenienti dall'estrazione petrolifera. Abbiamo analizzato alcuni campioni random provenienti dalla zona di Corleto Perticara e dalla Val d'Agri. I risultati di questo lavoro sono stati poi pubblicati (Bentivenga, G.; D'Auria, M.; Fedeli, P.; Mauriello, G.; Racioppi, R. Int. J. Food Sci. Technol. 2004, 39, 1079-1086). Quali risultati sono stati ottenuti? Analizzando i

tre dici campioni di miele proveniente da Corleto Perticara abbiamo trovato cinquantadue composti. La maggior parte di questi sono presenti usualmente nel miele. La nostra attenzione si è fermata sulla presenza di quindici composti, monoarilbenzeni variamente ramificati. Questi composti chimici non erano mai stati trovati nel miele. Questo tipo di composti, però, è stato trovato nelle acque a valle di impianti di depurazione. La loro origine sarebbe quindi da attribuire a processi di perdita del gruppo solforato di detergenti sintetici. Corleto Perticara ha un impianto di depurazione delle acque che, probabilmente, genera un aerosol contenente gli idrocarburi indicati che così si diffondono nell'ambiente. È bene notare che: l'ipotesi di un'origine da impianti di trattamento delle acque via aerosol dovrebbe essere verificata; inoltre dovrebbe essere verificata la presenza di questo tipo di inquinamento in miele proveniente da altre zone servite da impianti di trattamento delle acque. Sono stati analizzati sei campioni di miele proveniente dalla Val d'Agri. In questi campioni sono stati trovati otto idrocarburi lineari. La loro origine è dubbia. Potrebbero provenire dal petrolio estratto in Val d'Agri. È bene notare, però, che nelle nostre analisi del

petrolio greggio non abbiamo trovato gli stessi composti. È anche possibile che questi composti abbiano un'origine affatto diversa. Da un'analisi che abbiamo condotto su cera d'api commerciale abbiamo trovato la presenza di alcuni idrocarburi dello stesso tipo di quelli riscontrati nel miele. Dovrebbe, quindi, essere verificata l'esistenza del fenomeno della presenza di idrocarburi in miele proveniente dalla stessa zona e dovrebbe essere accertata l'origine antropica degli idrocarburi. Il territorio della Val d'Agri va monitorato, con le analisi tradizionali e anche con il metodo che abbiamo proposto, se si vuole. Non traiamo, però, conclusioni affrettate.



Composti trovati (per classi) in miele proveniente dalla zona di Corleto Perticara.



Composti trovati (per classi) in miele proveniente dalla Val d'Agri



Vicende mediatiche



vabile. A questo proposito
basti guardare agli Stati Uniti
di sostanze tossiche estranee,
appartenenti alla tassonomia



Vicende mediatiche

8
13 Aprile 2013

REPORT

ontrosens
Basilicata

«Il petrolio non è un nemico» La Val D'Agri e gli "allarmismi" di Vulpio

Parla il professor Maurizio D'Auria dell'Unibas:
«La gente va informata correttamente»

di Luca Santoro

Nel 2004 l'Università degli Studi della Basilicata nella persona del professore Maurizio D'Auria, responsabile del Dipartimento di Chimica, pubblica sull'autorevole rivista scientifica inglese "International Journal of Food Science and Technology" i risultati di un progetto di ricerca sulla caratterizzazione del miele del territorio di Corleto Perticara e territori limitrofi. Il progetto iniziato con la storia del miele e dell'apicoltura, ha poi coinvolto tutte le discipline scientifiche ponendo particolare attenzione nella sua parte sperimentale nella quale il prelievo del miele fu effettuato sia nelle aree posizionate vicine ai pozzi petroliferi, sia nelle zone lontane dai pozzi. Ciò che ne emerse fu la presenza di alcuni idrocarburi lineari, per la precisione otto, la cui comparsa indicò un possibile problema ambientale. La

dal titolo "Basilicata, il petrolio che non porta ricchezza" nel quale oltre a fare una analisi dei legami tra estrazioni petrolifere e ricavo economico, si sofferma sulla questione inquinamento ponendo particolare attenzione proprio ai dati pubblicati quattro anni prima dal Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi della Basilicata. In particolare Vulpio parla di "un altissimo tasso di fragranze pericolose per l'uomo (benzeni e alcoli) trovate nel miele prodotto dalle api della Val d'Agri". La pubblicazione di questo articolo alzò un polverone di polemiche generando un progressivo caos mediatico che portò allo "scontro" tra tecnici specializzati,

sulle pagine della rivista "La Chimica & L'Industria" decide di rispondere nel tentativo di ristabilire la

composti chimici non erano mai stati trovati nel miele. Questo tipo di composti, però, è stato trovato nelle acque a valle di impianti di depurazione.

Ma è un problema transitorio in quanto i pozzi che abbiamo in Val d'Agri sono pozzi che quasi non si vedono e senza emissioni di gas. E' tutto quanto

deve credere?
"I cittadini della Val d'Agri vanno compresi, ma soprattutto vanno informati adeguatamente. È vero che esiste un problema olfattivo, ma ciò che è maggiormente pregnante è l'attivazione di un monitoraggio costante e, onestamente, non capisco perché non si possa fare. Fra i tanti soldi che la Regione spende potrebbe stabilire che venga fatta una reale rete di monitoraggio al suolo delle emissioni del Centro Oli. Io ho provato a proporlo in tutti i modi, come Università abbiamo anche gli strumenti per poterlo fare ma, purtroppo, non ci è mai stata data risposta. In passato sono state attivate borse di studio tra Regione e CNR per la raccolta di dati ma di questi ultimi nessuna traccia. Sono pubblici? Non si sa!".
Esiste quindi un...

Il professor D'Auria e il noto giornalista Vulpio

«I problemi di inquinamento...»



Il Problema

- Le tecniche di estrazione e di trasporto di petrolio greggio possono originare fenomeni di inquinamento dovuti alla dispersione dei suoi componenti nell'ambiente: nell'aria, nell'acqua e nello strato superficiale del suolo.
- Possibilità di conseguenze negative per l'agricoltura e in generale per la qualità dell'ambiente.



Il Problema

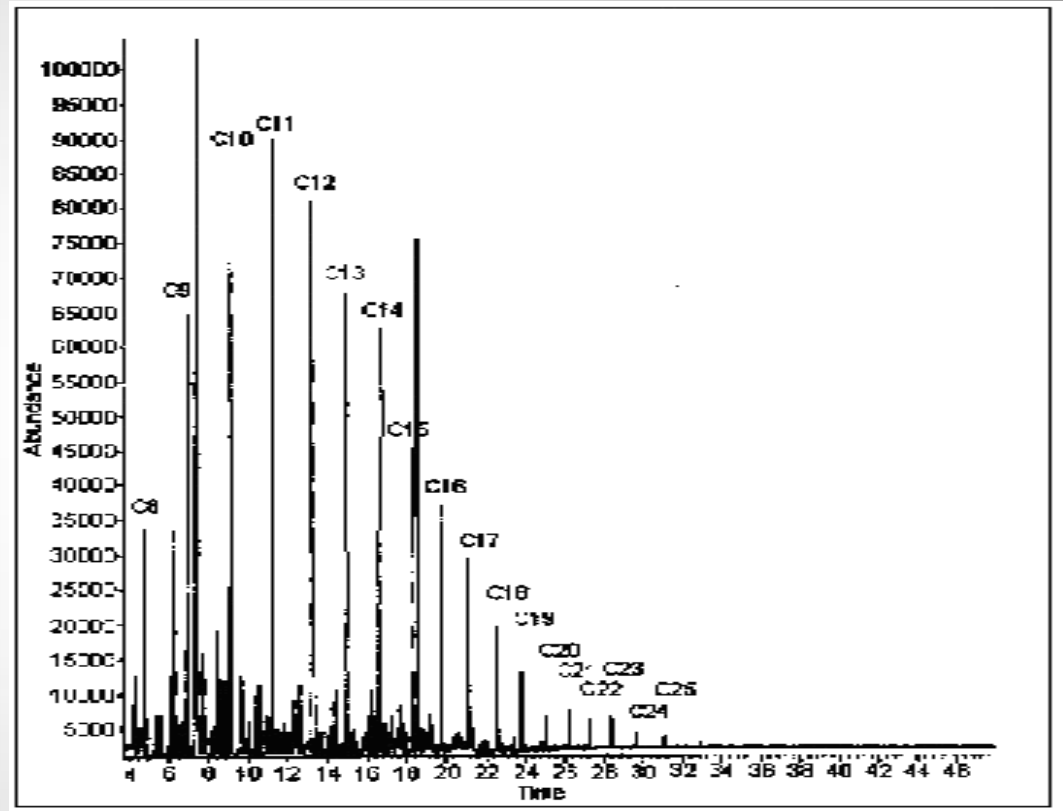
- La Basilicata è una regione del sud Italia dove, da alcuni anni, è iniziata una importante attività di estrazione di petrolio ed in particolare nella zona della Val D'Agri. L'area coinvolta è caratterizzata, però, anche dalla presenza di una attività agricola notevolmente sviluppata.
- La possibilità di danni ecologici dovuti alla presenza di petrolio greggio nell'aria, nell'acqua e nello strato superficiale del suolo rappresenta una delle principali preoccupazioni degli abitanti di tale area.



Il Petrolio

Il problema maggiore nello studio del petrolio greggio è la complessità della sua composizione poiché comprende un numero enorme di componenti.

Cromatogramma GC-MS





Il Petrolio

- frazioni gassose, costituite da idrocarburi a tre o quattro atomi di carbonio;
- alcani o paraffine fino a 40 atomi di carbonio per molecola (molti idrocarburi liquidi con un numero di atomi tra cinque e quindici: quanto minore è il numero di atomi di carbonio, tanto più gli idrocarburi sono *volatili*, hanno minore *temperatura di ebollizione*);
- cicloalcani;
- composti aromatici ed eteroaromatici;



Il Petrolio

A seconda della natura chimica degli idrocarburi presenti, legata alla storia geologica dei materiali da cui il petrolio si è originato, i petroli greggi si distinguono in:

- paraffinici
- naftenici
- asfaltenici, ecc.

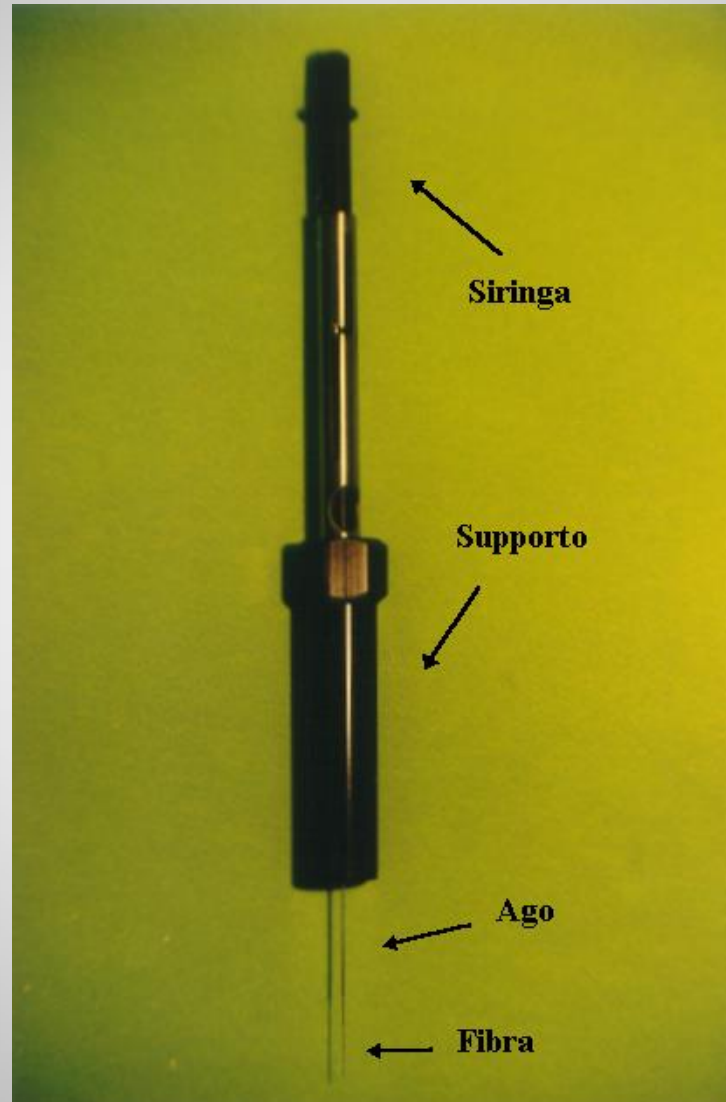
Tipologia di raggruppamento effettuata in base al peso delle frazioni costituenti.



La metodologia di analisi

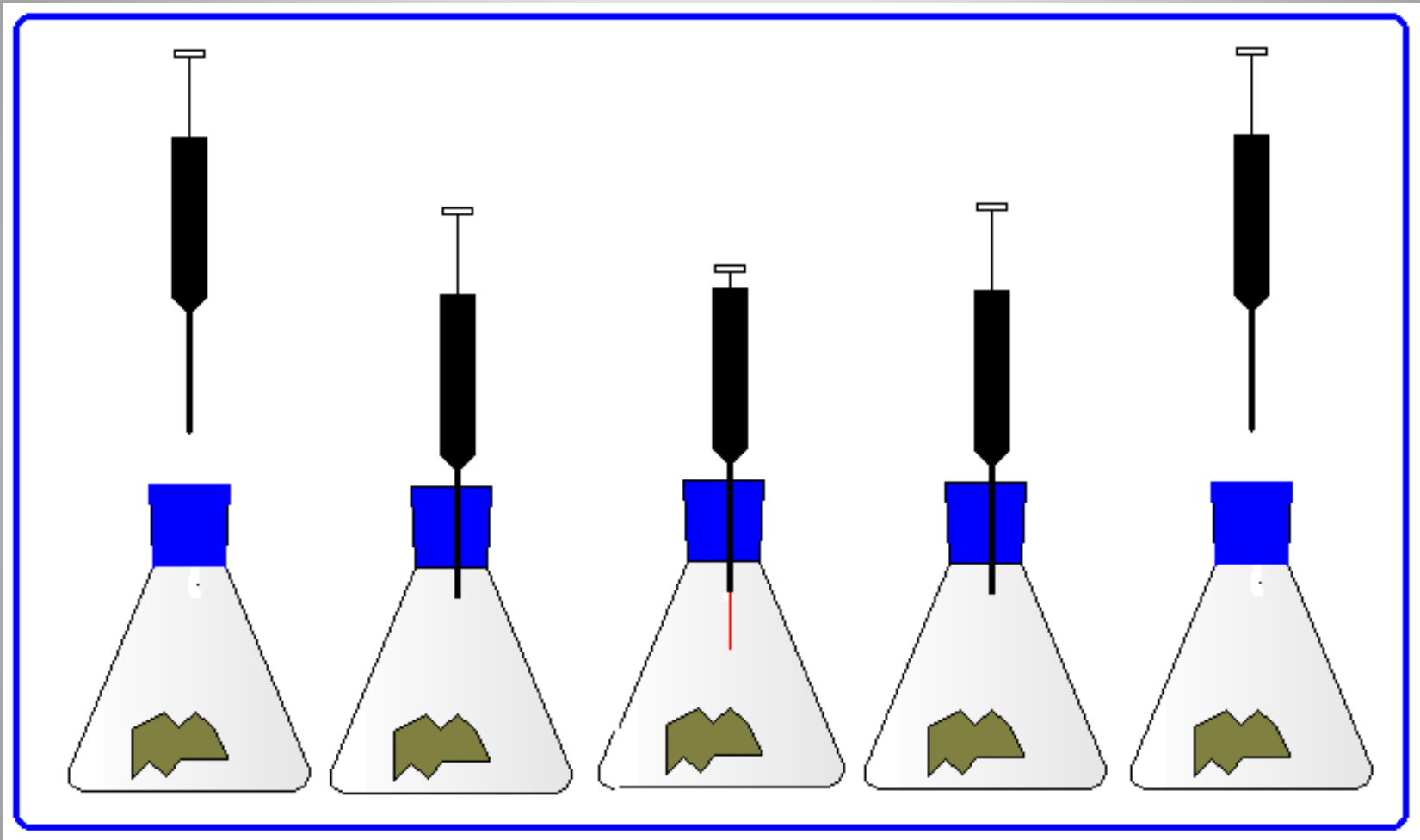


Solid Phase Micro Extraction





SPME





SPME

- Non c'è alcuna manipolazione chimica del campione in esame
- Non c'è alcun contatto fra la matrice da analizzare e lo strumento analitico



Inquinamento accidentale

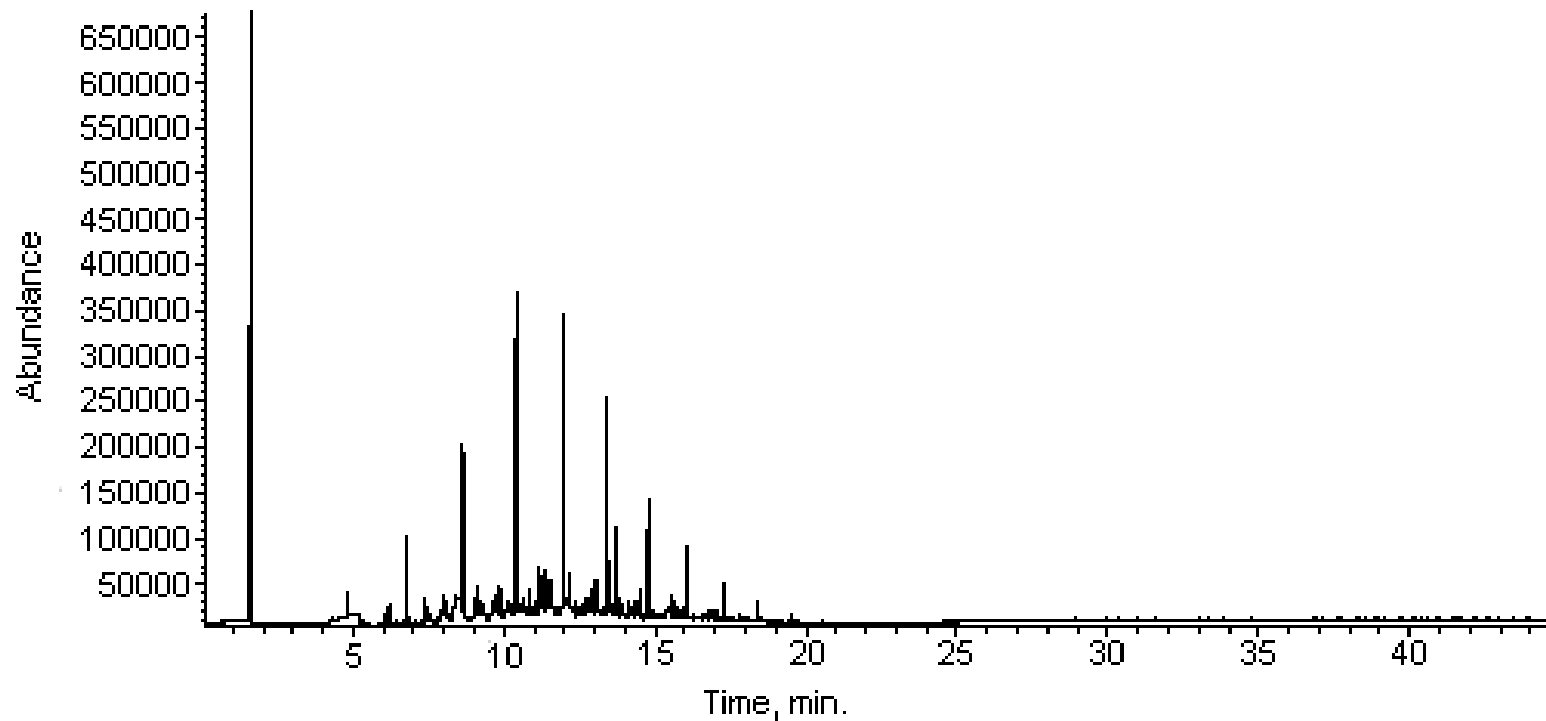
Analisi di terreno raccolto sul sito di uno sversamento accidentale di petrolio da un'autobotte in seguito ad incidente.

Il terreno "inquinato" era stato asportato al momento dell'incidente.

Analisi effettuata dopo due anni dall'evento su terreno raccolto ai margini di quello fatto rimuovere dall'autorità giudiziaria.



Inquinamento accidentale





Un marcatore naturale: il miele

Nell'aroma del miele sono stati identificati più di quattrocento composti.

E' stata trovata una correlazione fra la presenza di questi composti e l'origine sia botanica che geografica del miele.

E' stato proposto l'uso del miele per monitorare la presenza di fenomeni di inquinamento da idrocarburi policiclici aromatici (PAH).



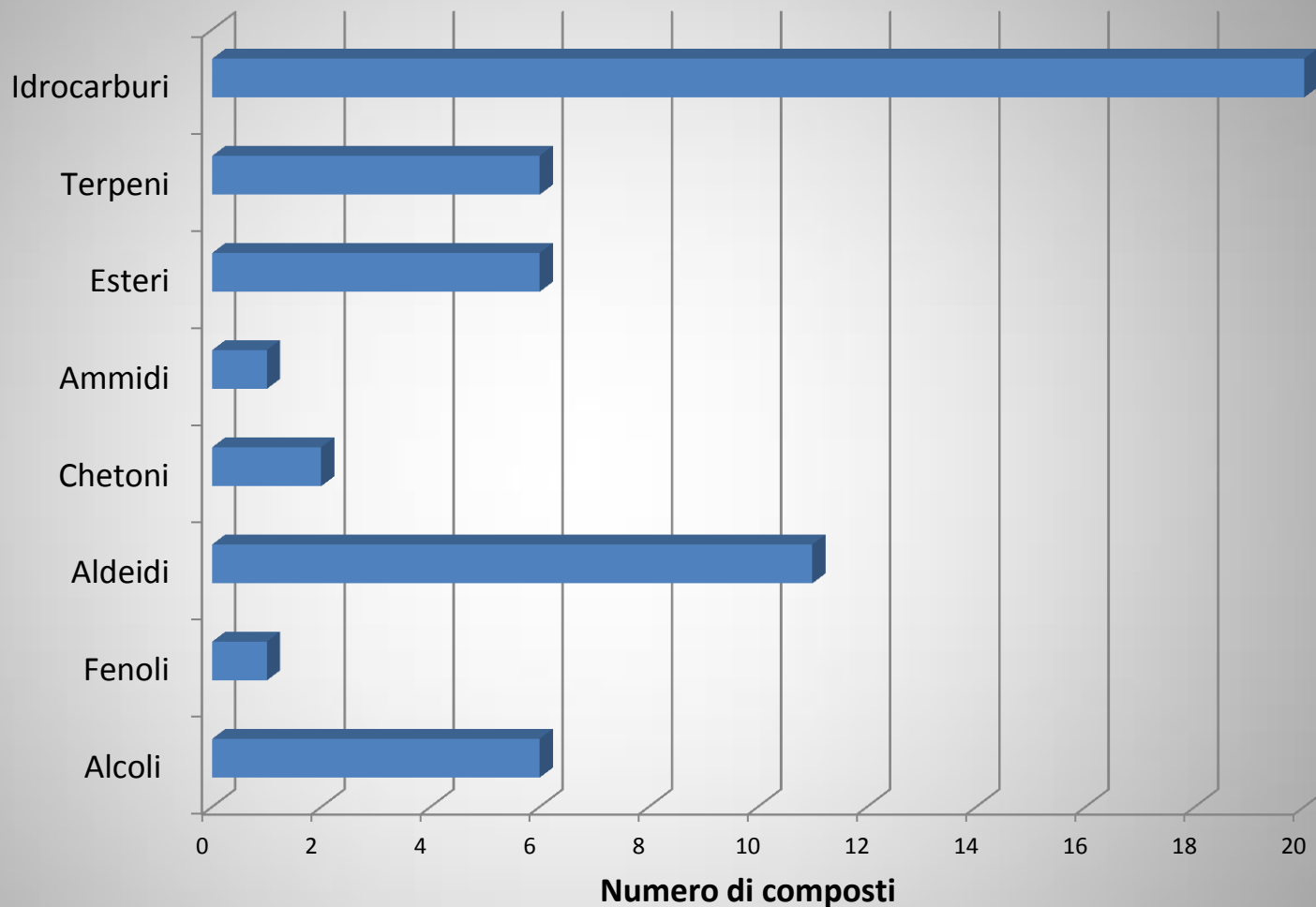
Un marcatore naturale: il miele

Abbiamo analizzato tredici campioni di miele proveniente dalla zona di Corleto Perticara.

La caratterizzazione dei pollini ha mostrato che si trattava in maniera predominante di miele di castagno.



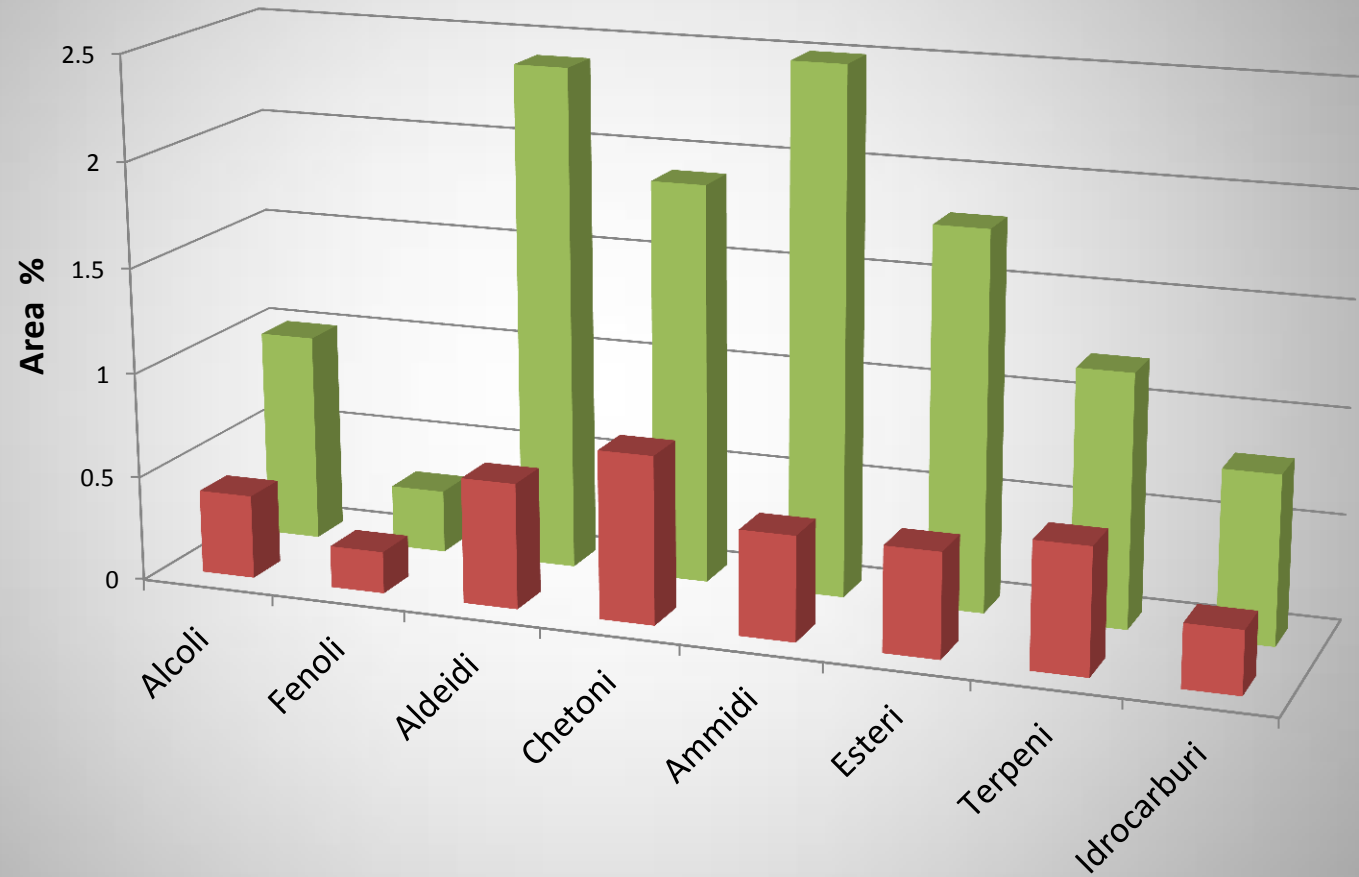
Un marcatore naturale: il miele



Trovati 52 composti



Un marcatore naturale: il miele





Un marcatore naturale: il miele

Idrocarburi presenti nella maggioranza dei campioni:

- 1-butileptilbenzene
- 1-propilottilbenzene
- 1-pentileptilbenzene
- 1-butilottilbenzene
- 1-propilnonilbenzene
- 1-pentilottilbenzene



Un marcatore naturale: il miele

Questi composti:

- potrebbero derivare dal petrolio (nel petrolio da noi analizzato non abbiamo trovato composti di questo tipo).
- potrebbero derivare dalla decomposizione di detersivi (sono stati trovati nelle acque a valle di impianti di depurazione).



Un marcatore naturale: il miele

Gli idrocarburi trovati non sono di origine naturale

Derivano da un'attività umana

Non possiamo dire con certezza da quale fonte provengano



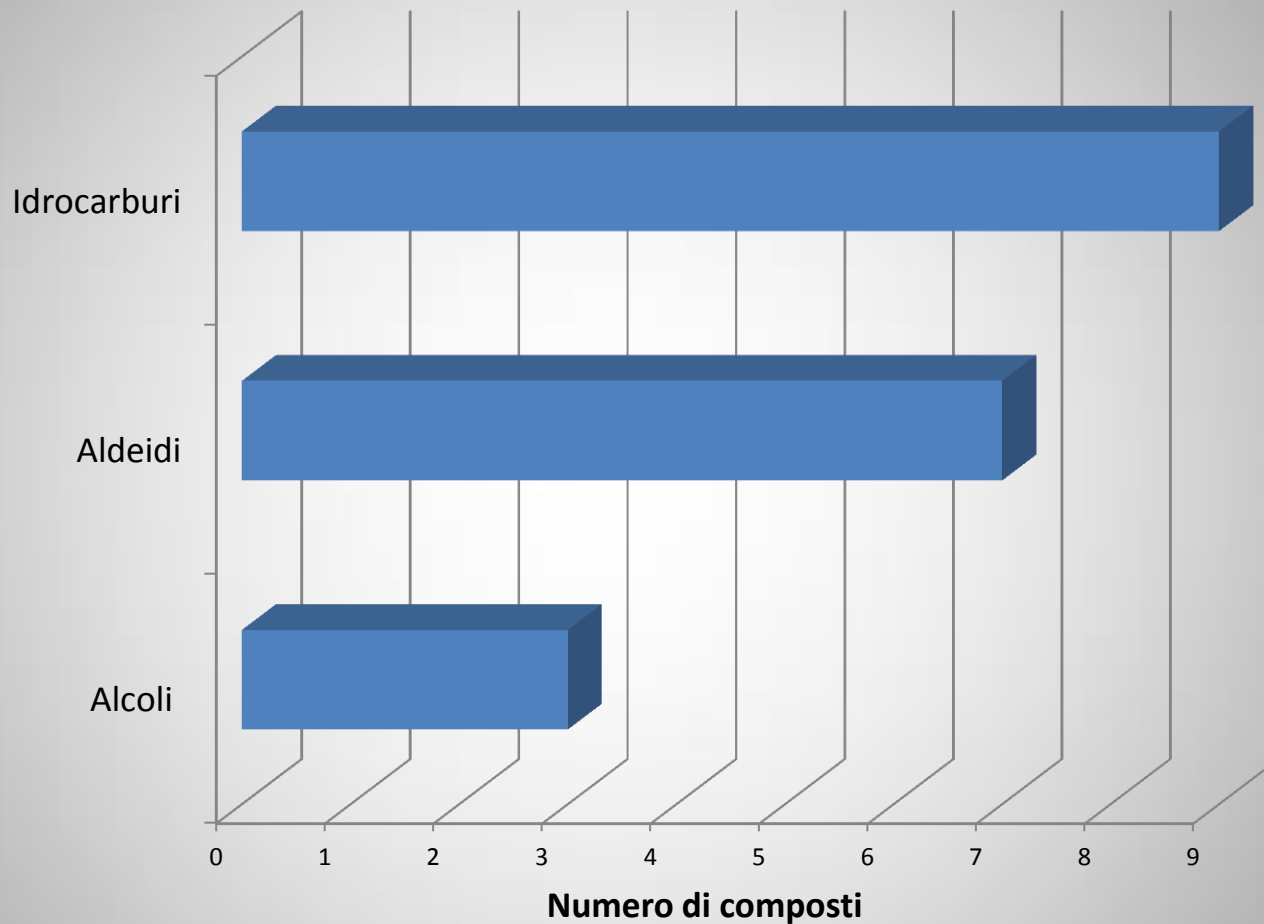
Un marcatore naturale: il miele

Abbiamo analizzato sei campioni di miele
provenienti dalla Val D'Agri

Trovati diciannove composti

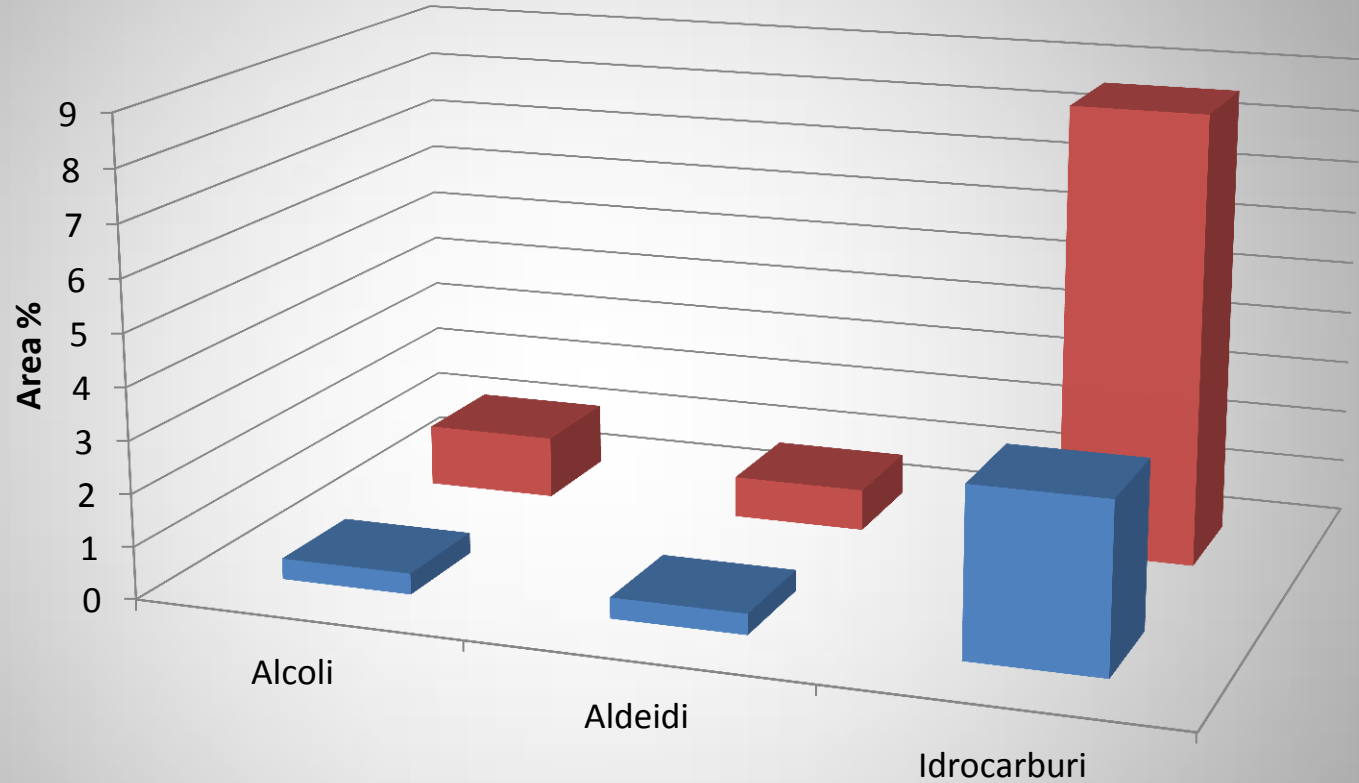


Un marcatore naturale: il miele





Un marcatore naturale: il miele





Un marcatore naturale: il miele

Gli idrocarburi trovati sono:

- eptadecano
- nonadecano
- tricosano
- tetracosano
- pentacosano
- eptacosano
- ottacosano
- einecosano

C'è un problema di inquinamento?
Probabilmente si



Un marcatore naturale: il miele

- Gli idrocarburi potrebbero derivare anche dalla cera.
- Essere quindi un effetto di una cattiva separazione del miele dalla cera.
- Abbiamo analizzato anche la cera.
- Sono stati trovati idrocarburi



Un marcatore naturale: il miele

- Bisognerebbe poter distinguere fra idrocarburi derivanti dal petrolio e idrocarburi derivanti dall'opera delle api.
- Si può fare?
- Probabilmente sì: GC-C-IRMS potrebbe dare una risposta sull'origine degli idrocarburi.