



**CONTRATTO DI SERVIZIO PER L'APPROFONDIMENTO DELLE INDAGINI
AMBIENTALI SULL'AREA DELLA DISCARICA EX LEPETIT**

RAPPORTO TECNICO FINALE

Committente: Provincia di Brindisi, Servizio Ambiente (referente: dr. Pasquale Epifani)

Responsabile scientifico del contratto: dr. Giuseppe Mascolo – CNR-IRSA, via Francesco De Blasio 5, 70132, Bari

Principali collaboratori (CNR-IRSA): dr.ssa, Elisabetta Stringano, Ruggero Ciannarella, Giuseppe Bagnuolo

Bari, li 22/08/2011

INDICE

1. PREMESSA.....	2
2. DESCRIZIONE SINTETICA DELLE ATTIVITÀ.....	4
3. CAMPIONAMENTI E DETERMINAZIONI ANALITICHE RELATIVE AI MATERIALI SOLIDI ESTRATTI ED AI CAMPIONI DI ACQUA DI FALDA	7
3.1. PROCEDURE DI CAMPIONAMENTO.....	9
3.2. METODICHE ANALITICHE E STRUMENTAZIONI IMPIEGATE	12
4. RISULTATI SPERIMENTALI OTTENUTI	14
4.1. CAMPIONI DI ACQUE SOTTERRANEE.....	14
4.2. CAMPIONI SOLIDI ESTRATTI DAI SONDAGGI	19
5. CONSIDERAZIONI FINALI.....	23
6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26

1. Premessa

La Provincia di Brindisi, il 06 luglio 2011, ha stipulato con l'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR) un "Contratto di servizio per l'approfondimento delle indagini ambientali sull'area della discarica ex Lepetit" ubicata nel comune di S. Pancrazio Salentino. Tale approfondimento di indagine è stato deciso nell'ambito del Tavolo Tecnico convocato il 20 febbraio 2009 presso l'Assessorato all'Ecologia della Regione Puglia durante il quale si prendeva atto dei risultati ottenuti durante le indagini ambientali già effettuate dall'IRSA-CNR (nel corso del "Programma di indagini per la realizzazione dell'*eco-diagnosi* di una cava interessata allo stoccaggio di fanghi di micelio ed industriali nel Comune di San Pancrazio Salentino", commissionato dal comune dal San Pancrazio Salentino all'IRSA-CNR nel 2008) e del successivo monitoraggio effettuato dall'ARPA Puglia, dalle cui risultanze era emersa la presenza di cloroformio nelle acque di falda dei piezometri ubicati nella discarica ex Lepetit e in alcuni pozzi limitrofi alla stessa discarica. La Provincia di Brindisi, a valle di tale approfondimento, elaborerà la progettazione esecutiva delle opere da realizzare per la messa in sicurezza permanente e bonifica della discarica ex Lepetit.

La cava ubicata nel comune di S. Pancrazio Salentino è stata destinata, nel periodo 1980-1990, allo smaltimento di rifiuti derivanti dal ciclo produttivo dello stabilimento Lepetit di Brindisi. La produzione di tale stabilimento ha riguardato materie prime antibiotiche, ottenute per processo fermentativo e successive trasformazioni chimiche. In particolare i rifiuti collocati in discarica sono costituiti da micelio esausto prodotto nel processo produttivo degli antibiotici, terra filtrante e fanghi biologici stabilizzati provenienti dall'impianto di trattamento a fanghi attivi in cui sono confluiti gli scarichi dei reparti di produzione e le acque provenienti da tutti gli altri settori dello stabilimento. Tali fanghi sono stati destinati allo smaltimento definitivo in cava a seguito di trattamento con cloruro ferrico, parziale disidratazione e stabilizzazione con calce idrata.

Il sito della discarica ex Lepetit, sulla base dei risultati ottenuti nel corso del "Programma di indagini per la realizzazione dell'*eco-diagnosi* di una cava interessata allo stoccaggio di fanghi di micelio ed industriali nel Comune di San Pancrazio Salentino", commissionato dal comune dal San Pancrazio Salentino all'IRSA-CNR nel 2008, ha mostrato che:

- Nei piezometri della discarica è stata riscontrata la presenza di cloroformio, un solvente clorurato, la cui concentrazione in due piezometri è risultata essere piuttosto elevata (rispettivamente 51,7 e 36,6 µg/L) e superiore al limite di legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V) ma inferiore al limite di legge per le acque potabili (D. Lgs. 31/2001) che stabilisce un valore di 30 µg/L per i trialometani (somma di cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano e bromodichlorometano);
- Nei campioni solidi derivanti dalle operazioni di carotaggio non è stata riscontrata la presenza di cloroformio, il contaminante organico principale trovato nei campioni di acque sotterranee ma sono state trovate quantità molto piccole (inferiori a 0,01 mg/kg) di due antibiotici: la josamicina e l'eritromicina;
- In definitiva, sulla base dei risultati ottenuti, la presenza di cloroformio in tutti i piezometri e pozzi campionati non è risultata essere in correlazione con i campioni solidi.

Pertanto, l'attività del "Contratto di servizio per l'approfondimento delle indagini ambientali sull'area della discarica ex Lepetit" ha avuto l'obiettivo di effettuare un ulteriore monitoraggio dei piezometri e del materiale solido al fine di verificare il loro grado di contaminazione da inquinanti organici e di stabilire se vi è tutt'ora una diffusione della contaminazione dal materiale solido alla falda sottostante. A tal scopo, nel Contratto di servizio sono stati previste le seguenti attività analitiche:

- due sondaggi integrativi nell'area della discarica in cui è stato accumulato il materiale (un sondaggio fino a circa 6-7 metri al di sotto del materiale e l'altro fino alla zona satura);
- un'indagine analitica sul materiale estratto dai due sondaggi (campione medio ogni 2 metri) relativamente al cloroformio ed altri composti volatili, dimetilsolfuro, alcool ad 8 atomi di carbonio, ammine aromatiche, eritromicina, josamicina;
- determinazioni analitiche (composti organici volatili inclusi nel D.M.A. ex 471/99) sui piezometri e pozzi adiacenti la discarica.

2. Descrizione sintetica delle attività

Le attività sperimentali in cui si articola il “Contratto di servizio per l’approfondimento delle indagini ambientali sull’area della discarica ex Lepetit”, sono state finalizzate alla verifica dello stato di contaminazione dei piezometri e dei pozzi circostanti alla discarica, rispetto alla situazione riscontrata nel 2008, e di stabilire se vi è tutt’ora una diffusione della contaminazione dal materiale solido alla falda sottostante. Le indagini analitiche sono state mirate alla comprensione delle problematiche interessanti il sito in esame ed a fornire informazioni sulla situazione ambientale nella cava interessata dallo smaltimento di fanghi industriali provenienti dallo stabilimento Lepetit di Brindisi. A tal scopo, le attività analitiche sono state effettuate sia sulle acque di falda che sul materiale solido accumulato nella cava.

Relativamente alle acque di falda, sono stati prelevati campioni dai pozzi circostanti la cava, dai piezometri esistenti nella cava e dal nuovo piezometro effettuato durante la perforazione alla base del materiale sversato. Relativamente ai campioni solidi, sono stati effettuati due sondaggi nell’area della discarica in cui è stato accumulato il materiale: il primo è stato realizzato alla base del materiale sversato fino ad intercettare la zona satura (in totale circa 25 m) realizzando un nuovo piezometro come sopra citato, mentre il secondo è stato effettuato sulla sommità del materiale sversato fino a circa 6-7 metri al di sotto del fondo della cava. I sondaggi sono stati effettuati nel modo sopra descritto al fine di (i) prelevare del materiale solido a contatto con la falda superficiale per verificare lo stato di contaminazione sia del materiale solido che della falda sottostante l’area interessata dall’accumulo del materiale e (ii) prelevare del materiale solido al di sotto del fondo della cava nell’area interessata dal maggiore accumulo di materiale per verificare se la contaminazione nel tempo si è propagata al di sotto del livello del fondo della cava.

Su tutti i campioni prelevati (solidi ed acquosi) sono state effettuate delle analisi mirate a quantificare il livello di contaminazione da cloroformio, degli altri contaminanti organici volatili inclusi nel D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V (bonifica dei siti contaminati), di alcuni antibiotici, presumibilmente sintetizzati dalla Lepetit all’epoca dell’utilizzo della cava per lo smaltimento del micelio esausto prodotto nel processo produttivo degli antibiotici, e di altri contaminanti organici non inclusi nel D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V, quali dimetilsolfuro, alcool ad 8 atomi di carbonio, ammine aromatiche ed altri composti aromatici.

L'ubicazione dei sondaggi effettuati, dei pozzi e dei piezometri campionati è riportata in Figura 1.

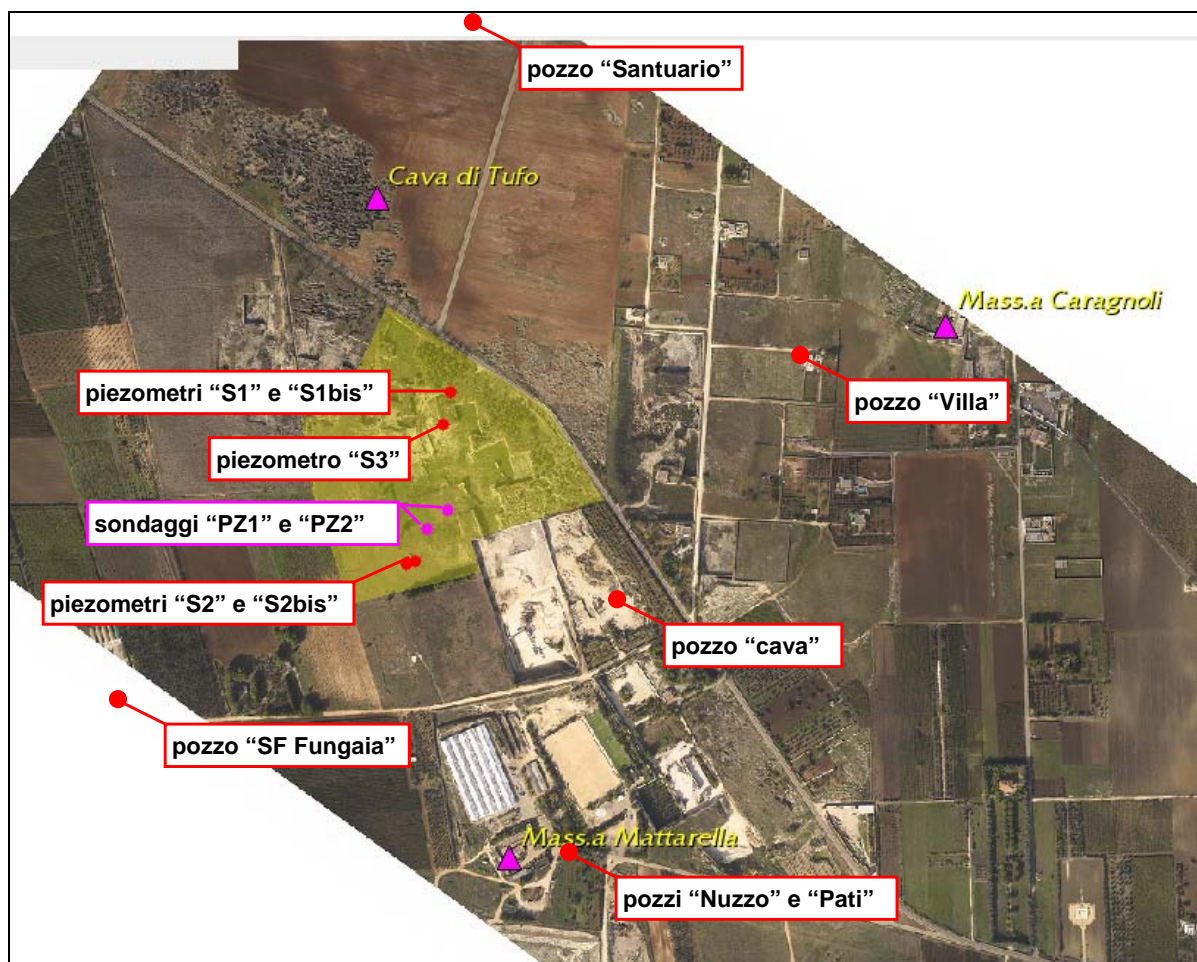


Figura 1. Immagine aerea dell'area oggetto dell'indagine con l'ubicazione dei sondaggi effettuati, dei pozzi e dei piezometri campionati.

Le coordinate GPS dei vari sondaggi, piezometri e pozzi campionati sono le seguenti:

- piezometro S1, 40°25'53.9'' N, 17°48'40.6'' E (profondità 51 m).
- piezometro S1bis, 40°25'55.3'' N, 17°48'40.3'' E (profondità 24 m).
- piezometro S2, 40°25'47.6'' N, 17°48'39.1'' E (profondità 23 m).
- piezometro S2bis, 40°25'47.5'' N, 17°48'36.6'' E (profondità 46 m).
- piezometro S3, 40°25'53.8'' N, 17°48'40.1'' E (profondità 85 m).

- Pozzo “Santuario”, coordinate GPS non acquisite
- Pozzo “Villa”, 40°25'1'' N, 17°50'26'' E
- Pozzo “cava”, coordinate GPS non acquisite
- Pozzo “SF fungaia”, 40°25'41.4'' N, 17°48'20.4'' E
- Pozzo “Nuzzo”, coordinate GPS non acquisite
- Pozzo “Pati”, coordinate GPS non acquisite
- Sondaggio “PZ1”, 40°25'51.6'' N, 17°48'40.2'' E (profondità 25 m) con relativa realizzazione del nuovo piezometro.
- Sondaggio “PZ2”, 40°25'49.1'' N, 17°48'39.4'' E (profondità 15 m).

3. Campionamenti e determinazioni analitiche relative ai materiali solidi estratti ed ai campioni di acqua di falda

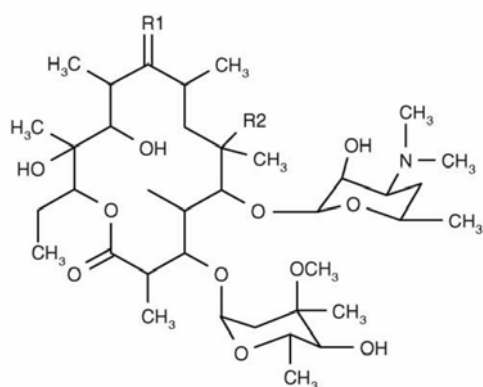
Le determinazioni analitiche sono state finalizzate ad accertare le condizioni di eventuale pericolosità per la salute umana e per l'ambiente derivanti dallo stoccaggio di fanghi industriali della Lepetit S.p.A. e da micelio esausto derivante dalla produzione di eritromicina (antibiotico). Tali determinazioni analitiche sono state effettuate sul materiale estratto durante i due sondaggi integrativi e nelle acque di falda campionate in pozzi e/o piezometri disponibili nell'area di interesse.

I contaminanti organici ricercati in tutti i campioni, secondo quanto stabilito nel "Contratto di servizio" sono stati i seguenti:

- Composti organici volatili riportati nel D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V (bonifica dei siti contaminati), e precisamente:
 - Composti aromatici: benzene, etilbenzene, stirene, toluene, xilene;
 - Composti alifatici clorurati cancerogeni: clorometano, triclorometano, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetilene, 1,2-dicloropropano, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetilene, 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetilene, esaclorobutadiene;
 - Composti alifatici clorurati non cancerogeni: 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetilene;
 - Composti alifatici alogenati cancerogeni: tribromometano, 1,2-dibromoetano, dibromoclorometano, bromodiclorometano;
 - Nitrobenzeni: nitrobenzene, 1,2-dinitrobenzene, 1,3-dinitrobenzene, cloronitrobenzeni;
 - Clorobenzeni: monoclorobenzene, 1,2-diclorobenzene, 1,4-diclorobenzene, 1,2,4-triclorobenzene;
 - Fenoli non clorurati (campioni solidi): metilfenolo (o-, m-, p-), fenolo;
 - Fenoli e clorofenoli (campioni acquosi): 2-clorofenolo, 2,4-diclorofenolo, 2,4,6-triclorofenolo.
 - Ammine aromatiche (campioni solidi): anilina, o-anisidina, m-anisidina, difenilamina, p-toluidina.
 - Ammine aromatiche (campioni acquosi): anilina, difenilammina, p-toluidina.

- dimetilsolfuro, alcool ad 8 atomi di carbonio, e residui di antibiotici (eritromicina, josamicina).

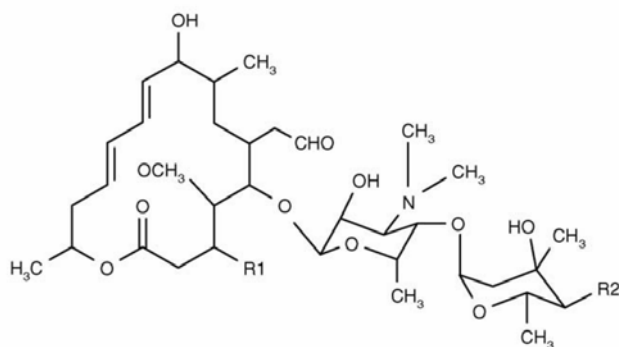
Inoltre, per quanto riguarda le determinazioni dei residui di antibiotici, le indagini sono state estese anche ad altri composti simili all'eritromicina quali la claritromicina, roxitromicina, josamicina, azitromicina e tilosina le cui strutture chimiche sono riportate nella Figura 2.



Eritromicina: R1 = O, R2 = OH

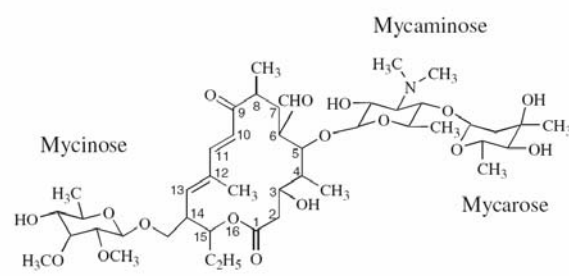
Claritromicina: R1 = O, R2 = OCH₃

Roxitromicina: R1 = NOCH₂O(CH₂)₂OCH₃, R2 = OH



Josamicina: R1 = OCOCH₃, R2 = Azitromicina

OCOCH₂CH(CH₃)₂



Tilosina

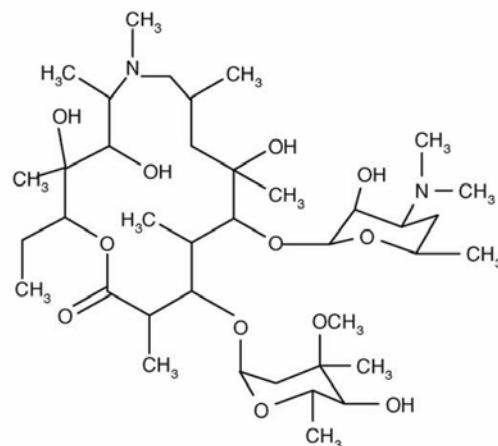


Figura 2. Strutture chimiche degli antibiotici analizzati.

Tali antibiotici sono stati scelti sulla base della documentazione cartacea che è stata fornita a suo tempo dal comune di San Pancrazio Salentino e sulla letteratura scientifica disponibile.

3.1. Procedure di campionamento

Sulla base di quanto riportato nel “Contratto di servizio” nell’area della discarica in cui è stato accumulato il materiale sono stati eseguiti due sondaggi con carotiere doppio 101. Il primo è stato realizzato alla base del materiale sversato fino ad intercettare la zona satura (in totale perforando circa 25 m) e realizzando un nuovo piezometro come sopra citato, mentre il secondo è stato effettuato sulla sommità del materiale sversato fino a circa 6-7 metri al di sotto del fondo della cava.



Figura 3. Fotografie relative alle procedure di carotaggio e di campionamento statico dei piezometri.

I campioni acquosi dei piezometri sono stati prelevati mediante campionamento statico mentre per quanto riguarda i pozzi sono stati utilizzati i punti di presa esistenti avendo cura di eliminare almeno i primi litri di acqua erogati all'apertura della valvola. Nella Figura 1 è riportata la mappa sulla quale sono evidenziati la posizione dei sondaggi effettuati, dei pozzi e dei piezometri campionati, nella figura 3 sono riportate alcune fotografie scattate durante le procedure di campionamento mentre nelle Figure 4 e 5 sono riportate le ubicazioni di ciascun sondaggio e la suddivisione dei vari sub-campioni prelevati per le determinazioni analitiche.

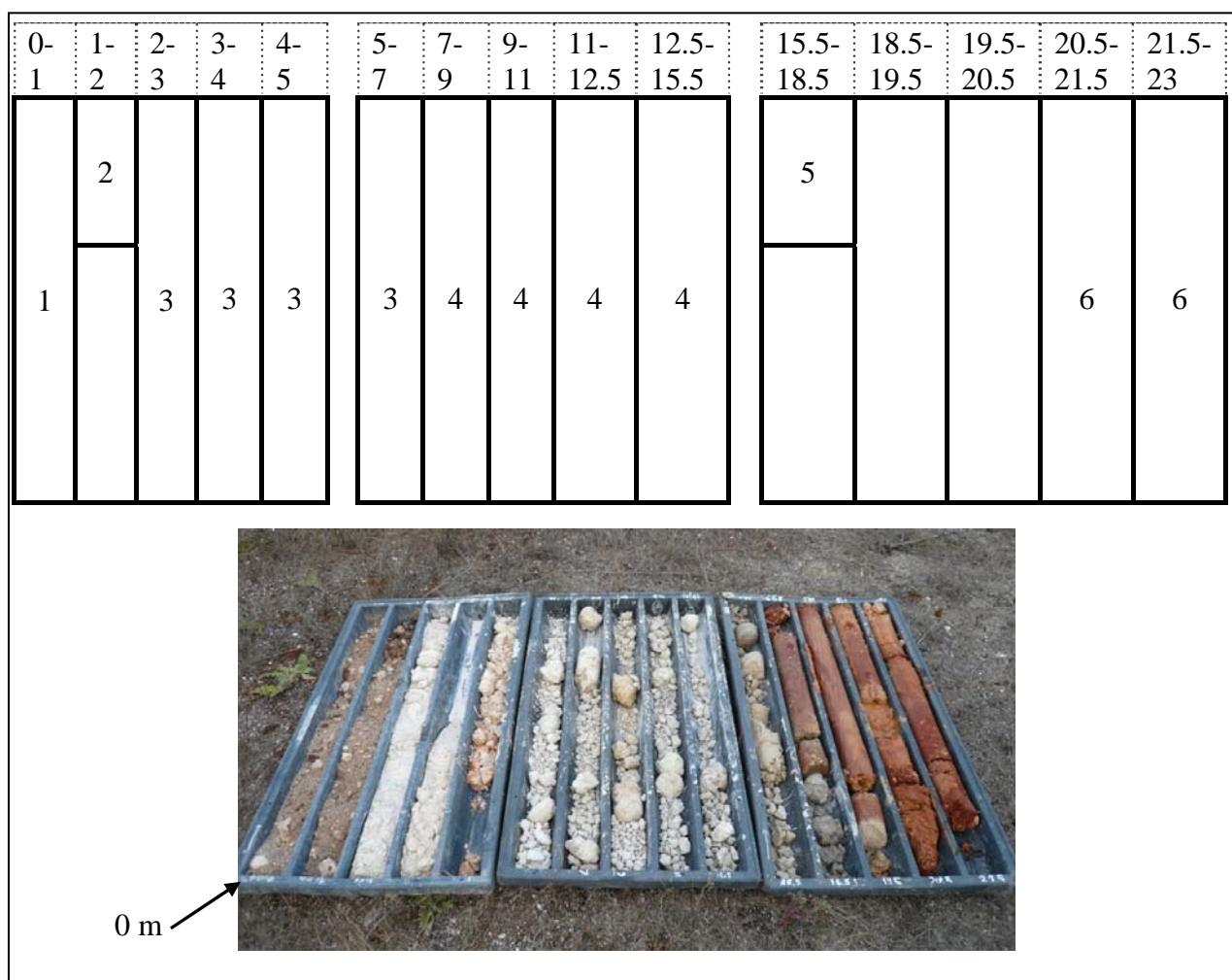


Figura 4. Sondaggio "PZ1" (coordinate UTM: 40°25'51.6" N, 17°48'40.2" E), realizzato con una profondità di 23 m, nel quale è stato realizzato il piezometro, con la suddivisione dei sub-campioni (in metri) e relative fotografie.

Il sondaggio PZ1 è stato effettuato alla base del materiale sversato perforando fino ad intercettare il primo strato di falda per verificare lo stato di contaminazione sia del materiale solido che della falda sottostante l'area interessata dall'accumulo del materiale. Per tale sondaggio sono stati immediatamente prelevati 6 campioni (di peso compreso tra 16 e 30 g), come mostrato in Figura 4, ciascuno dei quali è stato inserito in una vial di vetro.

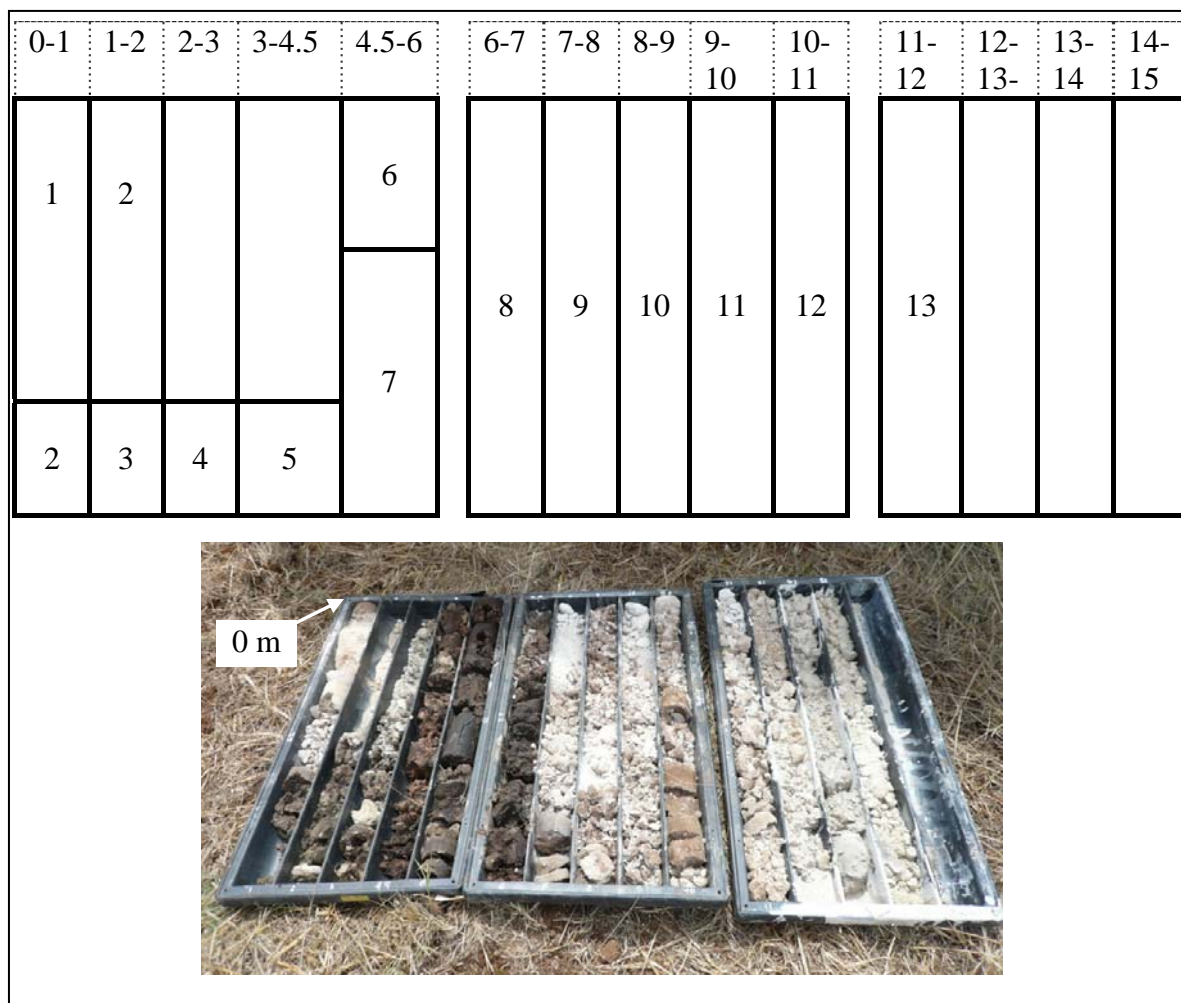


Figura 5. Sondaggio “PZ2” (coordinate UTM: 40°25’49.1” N, 17°48’39.4” E), realizzato con una profondità di 15 m, con la suddivisione dei sub-campioni (in metri) e relative fotografie.

Il sondaggio PZ2 è stato effettuato nella zona di maggiore accumulo del materiale perforando fino a circa 5-6 metri al di sotto del fondo della cava al fine di prelevare del materiale sversato e di verificare se la contaminazione nel tempo si è propagata al di sotto del livello del fondo della cava. Per tale sondaggio sono stati immediatamente prelevati 13 campioni (di peso compreso tra 16 e 30 g), come mostrato in Figura 5, ciascuno dei quali è stato inserito in una vial di vetro.

3.2. Metodiche analitiche e strumentazioni impiegate

Le determinazioni dei composti organici volatili nei campioni di acque di falda sono state effettuate utilizzando la tecnica dello spazio di testa dinamico (Purge & Trap) accoppiata a gas cromatografia/spettrometria di massa (GC-MS) utilizzando la metodica EPA 524.2 equivalente a quella dell'Istituto Superiore di Sanità SS.CAA.036.REV00 (Rapporti ISTISAN 07/31). È stato utilizzato un sistema Purge & Trap Tekmar interfacciato ad un GC-MS Varian Saturn 2200T.

Le determinazioni dei composti organici volatili nei campioni solidi sono state effettuate mediante microestrazione in fase solida/gas cromatografia/spettrometria di massa (SPME-GC-MS). I vapori organici in equilibrio con il campione solido (circa 5 g), che in situ (cioè durante le operazioni di esecuzione dei sondaggi) è stato prelevato ed introdotto in una vial di vetro da 20 mL munita di setto in teflon/silicone, sono stati esposti alla fibra di polisilossano contenuta nella siringa SPME. Le condizioni sperimentali utilizzate sono state le seguenti:

- fibra SPME: polidimetilsilossano, 100 μm , *non-bonded*;
- tempo di adsorbimento (T_{amb}): 35 min; tempo di desorbimento ($T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$): 5 min;
- GC: da 40°C (5 min) a 200°C , rampa di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, poi a 280°C , rampa di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- MS: acquisizione in scansione da 40 a 350 m/z a 0,6 s/scansione.

L'identificazione dei vari composti è avvenuta inizialmente sulla base del confronto dei vari spettri di massa con quelli disponibili nella libreria del software, poi sulla base del confronto dei tempi di ritenzione e degli spettri di massa dei vari composti con quelli di composti standard acquistati. La quantificazione dei singoli composti è avvenuta mediante opportune curve di calibrazione ottenute utilizzando analisi di miscele di standard a varie concentrazioni.

Per due campioni che apparivano provenire dal materiale a suo tempo sversato e che emanavano odori sgradevoli, i composti organici volatili sono stati anche analizzati inserendo *in situ* un'aliquota di campione in un contenitore di vetro chiuso da un tappo munito di due tubi di uscita. Un tubo è stato collegato ad un sistema di aspirazione che convogliava i vapori provenienti dal campione solido in un tubo di acciaio riempito di materiale adsorbente. Successivamente, in laboratorio, un'aliquota del materiale adsorbente (circa 0,5 g) è stato inserito in una vial da 2 mL e sottoposto ad analisi SPME-GC-MS.

Le determinazioni degli antibiotici è stata eseguita mediante cromatografia liquida/spettrometria di massa (HPLC-MS). La strumentazione comprende un cromatografo liquido Acquity (Waters) ed uno spettrometro di massa API5000 (AB-Sciex). Le analisi sono state eseguite introducendo un opportuno volume di campione (20 o 5 µL) nel cromatografo liquido e separando i vari antibiotici su una colonna Ascentis 150 x 2,1 mm (2,7 µm) mediante un gradiente di metanolo/acqua con acido formico 0,1% aggiunto in ciascun solvente. I vari antibiotici sono stati selettivamente determinati mediante un metodo MRM (*multiple reaction monitoring*) appositamente ottimizzato. Per i campioni solidi è stata preliminarmente eseguita un'estrazione con acetone/esano, poi l'estratto è stato filtrato ed analizzato mediante HPLC-MS.

4. Risultati sperimentali ottenuti

Per ragioni pratico-organizzative i campioni sono stati prelevati in due diverse date: nel giorno 12/07/2011 sono stati effettuate le procedure di campionamento per i campioni acquosi, mentre nei giorni 26-27/07/2011 sono stati effettuati i due sondaggi integrativi. Le determinazioni analitiche sono state finalizzate alla verifica di quanto trovato durante lo svolgimento della precedente indagine sperimentale (“Programma di indagini per la realizzazione dell’*eco-diagnosi* di una cava interessata allo stoccaggio di fanghi di micelio ed industriali nel Comune di San Pancrazio Salentino”) e di stabilire se vi è tutt’ora una diffusione della contaminazione dal materiale solido alla falda sottostante. Di particolare rilevanza è stata la verifica della contaminazione delle acque sotterranee da cloroformio e il relativo monitoraggio del materiale estratto per ricercare tale inquinante organico. A tal fine, sono state adottate delle procedure di campionamento idonee ad evitare le possibili volatilizzazioni del cloroformio dai materiali estratti. Inoltre, l’esecuzione di uno dei due sondaggi ha previsto la creazione di un nuovo piezometro la cui fase acquosa è stata anche campionata dopo aver lasciato riequilibrare per diverse ore lo strato di acqua sotterranea.

4.1. Campioni di acque sotterranee

I risultati analitici relativi alle determinazioni di antibiotici effettuate sui campioni di acqua di falda prelevati dai piezometri e dai pozzi sono riportati nella tabella 1. Dai risultati ottenuti risulta evidente che in tutti i campioni le concentrazioni degli antibiotici analizzati risultano essere inferiori al limite di rivelabilità del metodo analitico impiegato. Pertanto, tali risultati non confermano il ritrovamento della josamicina la cui presenza, anche se a concentrazioni molto basse (0,00015 mg/L), fu rinvenuta nel solo piezometro S2 durante la precedente indagine sperimentale.

È opportuno sottolineare che la procedura analitica è stata ottimizzata al fine di ottenere limiti di rilevabilità molto bassi, anche inferiori a quelli dei contaminanti organici nelle acque per uso potabile, in modo da poter essere in grado di rilevare antibiotici a livelli di ultra-tracce che potrebbero, a lungo termine, causare problemi qualora l’acqua dei pozzi/piezometri venisse utilizzata per scopi potabili.

Tabella 1. Concentrazioni degli antibiotici nei campioni di acqua dei piezometri e dei pozzi. L'ubicazione dei pozzi e piezometri è riportata nella Figura 1.

campione	Concentrazione antibiotici (mg/L)					
	ERI	CLAR	ROX	JOS	AZI	TIL
Pozzo "Santuario"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
Pozzo "Villa"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
Pozzo "SF fungaia"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
Pozzo "cava"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
Pozzo "Pati"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
Pozzo "Nuzzo"	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
S1	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
S1 bis	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
S2	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
S2bis	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025
S3	<0,000005	<0,00025	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,00025

ERI: eritromicina, CLAR: claritromicina, ROX: roxitromicina, JOS: josamicina, AZI: azitromicina, TIL: tilosina

A titolo di esempio, nella Figura 6 è riportato il cromatogramma HPLC/MS di una miscela acquosa standard contenente i sei antibiotici alla concentrazione di 0,00025 mg/L ciascuno.

Relativamente ai contaminanti organici volatili i risultati ottenuti, riportati nella tabella 2, mostrano che anche questa volta è stata riscontrata la presenza di cloroformio. In particolare, la concentrazione di tale solvente clorurato è risultata particolarmente rilevante nei piezometri S1 e S1bis (rispettivamente 25 e 77 µg/L), ma anche in tutti gli altri piezometri la concentrazione trovata è risultata essere superiore al limite di legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V). Relativamente ai piezometri S1, S1bis, S2 e S2bis, quelli ubicati vicino all'ingresso della cava (S1 e S1bis) sono risultati molto più compromessi di quelli ubicati dal lato opposto (S2 e S2bis) suggerendo che la zona inquinata è attualmente vicina ai piezometri S1, cioè il fronte inquinante si muove in direzione Nord-Est. Questa osservazione è supportata dal fatto che anche il piezometro S3, ubicato vicino a

quelli S1 anche se molto più profondo, presenta un rilevante grado di compromissione (concentrazione di 51 µg/L).

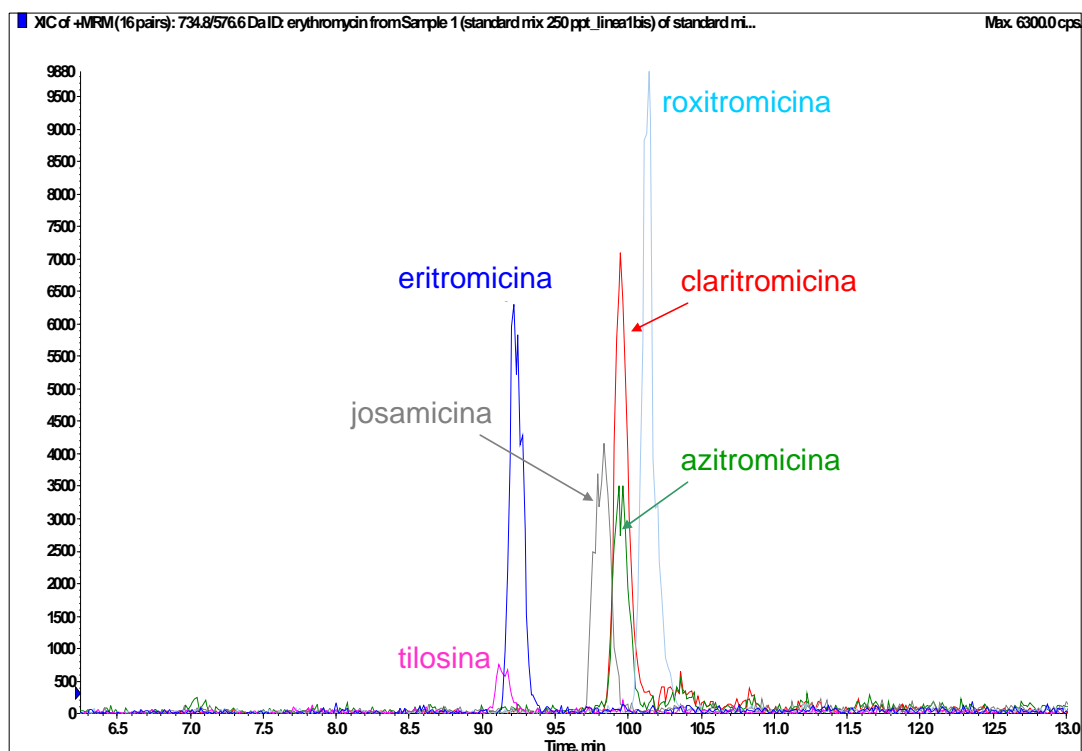


Figura 6. Cromatogramma HPLC/MS di una miscela acquosa standard contenente i sei antibiotici alla concentrazione di 0,00025 mg/L ciascuno.

Relativamente ad ipotizzare quale strato di falda è più compromesso dalla presenza di cloroformio, i risultati delle analisi non sono risolutivi in quanto indicano che per l'S1 quello più superficiale (ubicato a circa 23 metri al di sotto del piano campagna) è più compromesso (contrariamente a quanto trovato durante la precedente indagine) mentre per i piezometri S2 la situazione è risultata essere opposta. Pertanto, anche sulla base del fatto che il piezometro S3 pur essendo molto più profondo (oltre 80 m) presenta comunque uno stato di compromissione rilevante (concentrazione di cloroformio di 51 µg/L) si può dedurre che i vari piezometri (specialmente l'S3) non sono stati realizzati in modo da isolare i due strati di acquiferi e, di conseguenza, la contaminazione originale di cloroformio partendo dallo strato superficiale si è infiltrata nella falda profonda.

Tabella 2. Concentrazioni dei composti organici volatili nei campioni di acqua dei piezometri e dei pozzi. L'ubicazione dei pozzi e dei piezometri è riportata in Figura 1.

Inquinante organico volatile (limite di rivelabilità, lr)	Concentrazione composti (µg/L)											
	S1	S1bis	S2	S2bis	S3	Santuario	Villa	SF "Fungaia"	Cava	Nuzzo	Pati	Limite di Legge (siti inquinati)
benzene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	1
etilbenzene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	50
stirene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	25
toluene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	15
xilene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	10 (-p)
clorometano (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	1,5
triclorometano (0,02)	25	77	0,2	0,4	51	<lr	5	<lr	3	0,8	<lr	0,15
cloruro di vinile (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,5
1,2-dicloroetano (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	3
1,1-dicloroetilene (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,05
1,2-dicloropropano (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,15
1,1,2-tricloroetano (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,2
tricloroetilene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	1,5
1,2,3-tricloropropano (0,001)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,001
1,1,2,2-tetracloroetano (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,05
tetracloroetilene (0,05)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	1,1
esaclorobutadiene (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,15
1,1-dicloroetano (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	810
1,2-dicloroetilene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	60
tribromometano (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,3
1,2-dibromoetano (0,001)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,001
dibromoclorometano (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,13
bromodiclorometano (0,01)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,17
nitrobenzene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	3,5
1,2-dinitrobenzene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	15
1,3-dinitrobenzene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	3,7
cloronitrobenzeni (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,5
monoclorobenzene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	40
1,2-diclorobenzene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	270
1,4-diclorobenzene (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,5
1,2,4-triclorobenzene (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	190
2-clorofenolo (5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	180

	Concentrazione composti (µg/L)											
Inquinante organico volatile (limite di rivelabilità, lr)	S1	S1bis	S2	S2bis	S3	Santuario	Villa	SF "Fungaia"	Cava	Nuzzo	Pati	Limite di Legge (siti inquinati)
2,4-diclorofenolo (5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	110
anilina (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	10
difenilamina (5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	910
p-toluidina (0,1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	0,35
dimetildisolfuro (0,5)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	-
alcool-C8 (1)	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	-

È importante notare che il cloroformio è stato l'unico composto organico volatile trovato nei vari campioni di acqua di falda il che suggerisce che la fonte di inquinamento deve essere imputata ad una precisa attività industriale e non ad uno sversamento di materiali industriali vari in quanto, in tale seconda ipotesi, si sarebbero dovuti riscontrare anche la presenza di altri inquinanti organici volatili.

Per quanto riguarda lo stato di compromissione dei pozzi, solo in tre di essi (su sei) è stato rinvenuto il cloroformio anche se a concentrazioni molto basse (valore più alto pari a 5 µg/L riscontrato nel pozzo "Villa"). Questo conferma l'ipotesi precedentemente riportata circa il movimento della zona inquinata in direzione Nord-Est e, in misura inferiore anche verso Est. Comunque non è possibile stabilire una direzione univoca di movimento della zona inquinata in quando in tutta l'area il livello piezometrico varia solo di pochi centimetri e, di conseguenza, il movimento orizzontale della falda risente fortemente dei prelievi idrici esercitati dai vari pozzi presenti nell'area che, in funzione della portata di emungimento, influiscono drasticamente sui livelli piezometri locali.

È comunque opportuno sottolineare che la concentrazione del cloroformio, pur essendo superiore al limite di legge per la bonifica dei siti contaminati in tutti i piezometri ed in alcuni pozzi, solo nei piezometri S1bis e S3 risulta essere superiore al limite di legge per le acque potabili (D. Lgs. 31/2001) che stabilisce un valore di 30 µg/L per i trialometani (somma di cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano e bromodiclorometano). Pertanto, lo stato

ambientale dei vari pozzi campionati e dei piezometri S2 e S2bis non risulta essere compromesso in maniera rilevante.

Dai risultati analitici riportati nella tabella 2 si nota, inoltre, che a differenza di quanto trovato durante la precedente indagine in tutti i campioni non sono stati rilevati tracce di composti organici aromatici (etilbenzene, xileni, toluene), di dimetildisolfuro e di alcool ad otto atomi di carbonio.

4.2. Campioni solidi estratti dai sondaggi

I risultati analitici relativi alle determinazioni di antibiotici effettuate sui campioni solidi prelevati durante le operazioni di carotaggio a nucleo continuo sono riportati nella tabella 3 da cui risulta evidente che in molti campioni estratti sono stati trovati piccole quantità (valore massimo 37 µg/Kg) di cinque antibiotici sui sei ricercati (solo la tilosina non è stata trovata in alcun campione). Questo conferma che il micelio sversato derivava effettivamente dalla produzione di tali antibiotici e che, a causa del notevole numero di anni passati tra lo sversamento e l'attuale campionamento, gli antibiotici originariamente presente sono stati quasi completamente biodegradati e solo delle concentrazioni residue molto basse sono rimaste in tale materiale.

I risultati ottenuti durante la presente indagine analitica confermano quanto ottenuto durante il precedente studio nel quale in quasi tutti i campioni furono trovate quantità molto piccole (inferiori a 10 µg/Kg) di josamicina e di eritromicina. Dai risultati analitici riportati nella tabella 3 è possibile notare, inoltre, che i residui di antibiotici sono stati trovati in quasi tutti i campioni che presumibilmente provengono dal micelio sversato (campioni che presentavano una caratteristica colorazione molto scura) ed anche in diversi altri campioni che visivamente apparivano come materiale inorganico inerte utilizzato come riempimento tra gli strati di micelio. In ogni caso, le concentrazioni di antibiotici rilevate in tali campioni sono sempre state molto basse il che suggerisce che nonostante vi sia stata una diffusione degli antibiotici negli strati limitrofi il loro processo di degradazione naturale ha portato alla situazione attuale che è stata evidenziata dalle determinazioni analitiche effettuate.

Tabella 3. Concentrazioni degli antibiotici nei campioni solidi ottenuti a seguito di carotaggi a nucleo continuo con carotiere doppio. L'identificazione dei campioni è riportata nelle figure 4 e 5. I campioni sottolineati sono quelli che presumibilmente possono direttamente provenire dal micelio esausto sversato.

campione	Concentrazione antibiotici (µg/Kg) e limiti di rivelabilità (lr)					
	ERI (lr = 11)	CLAR (lr = 14)	AZI (lr = 20)	JOS (lr = 14)	ROX lr = 1)	TIL (lr = 29)
<u>PZ1 1 m</u>	11	27	22	<lr	1.4	<lr
PZ1 1-2 m	<lr	<lr	<lr	23	9	<lr
PZ1 4-7 m	<lr	23	<lr	16	37	<lr
PZ1 7-15,5 m	<lr	<lr	<lr	28	32	<lr
PZ1 15,5-18,5 m	<lr	<lr	<lr	15	<lr	<lr
PZ1 18,5 m	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
PZ1 19-20 m	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
PZ1 20,5-23 m	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
<u>PZ2 0,5 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
<u>PZ2 1-1,5 m</u>	<lr	<lr	<lr	11	<lr	<lr
<u>PZ2 2 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
<u>PZ2 3 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	2.5	<lr
<u>PZ2 4,5 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
<u>PZ2 4,5-5 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	7	<lr
<u>PZ2 5-6 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	19	<lr
<u>PZ2 6-7 m</u>	<lr	<lr	<lr	<lr	1.1	<lr
PZ2 7-8 m	<lr	<lr	<lr	17	<lr	<lr
PZ2 8-9 m	61	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
PZ2 9-10 m	<lr	<lr	<lr	26	<lr	<lr
PZ2 10-11 m	<lr	<lr	<lr	15	4.4	<lr
PZ2 11-12 m	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr
PZ2 12-15 m	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr	<lr

ERI: eritromicina, CLAR: claritromicina, ROX: roxitromicina, JOS: josamicina, AZI: azitromicina, TIL: tilosina

Di particolare rilevanza è il fatto che tracce di antibiotici sono state trovate anche in alcuni strati profondi dei due sondaggi effettuati: in particolare nei tre campioni prelevati alle profondità comprese tra 4 e 15,5 metri per il sondaggio n. 1 (denominato PZ1) e nei due campioni prelevati alle profondità comprese tra 9 ed 11 metri per il sondaggio n. 2 (denominato PZ2). I tre campioni del sondaggio PZ1, infatti, sono ubicati al di sotto del fondo

della cava in quanto le perforazioni di tale sondaggio (e quindi l'inizio della misurazione) è iniziato a circa un metro sopra il livello della cava. I due campioni contaminati da antibiotici del sondaggio PZ2, invece, sono ubicati poco sotto il fondo della cava in quanto la perforazione è iniziata sulla sommità del materiale sversato, che coincide con il piano campagna cioè a circa 8 metri sopra il fondo della cava. Questi risultati indicano che nel corso degli anni si è avuta una lenta diffusione degli antibiotici verso gli strati sottostanti, in particolar modo quando il materiale veniva inumidito a causa dell'azione delle piogge, ed è anche ragionevole ipotizzare che una frazione anche piccola di tali composti possano aver raggiunto lo strato della falda superficiale. In ogni caso, tale fenomeno si deve essere arrestato diverso tempo fa e attualmente sia gli strati più profondi dei sondaggi effettuati che la falda superficiale non presentano contaminazioni da antibiotici.

In tutti i campioni solidi estratti sono stati anche ricercati tutti i composti organici volatili inclusi nella legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V) e i risultati analitici hanno mostrato che in nessun campione sono presenti i vari contaminanti al di sopra del limite di concentrazione previsto dalla stessa legge. Pertanto, anche durante la presente indagine non è emersa alcuna correlazione tra la presenza di cloroformio riscontrata nei piezometri e la sua possibile provenienza dal materiale sversato. I risultati analitici hanno in parte confermato i risultati dell'indagine precedente in quanto in diversi campioni, specialmente in quelli che ragionevolmente possono direttamente provenire dal micelio esausto a suo tempo sversato, è stata identificata la presenza di etilbenzene, anilina, toluene, isopropilbenzene, etiltoluene, metilfenolo, alchil-fenoli, dimetil-ciclopentenone e metil-metil-etil-ciclopentanone che sono stati trovati durante la precedente indagine sperimentale. L'anilina ed il toluene, gli unici composti degli inquinanti identificati che sono inclusi nella legge per la bonifica dei siti contaminati sono stati trovati a concentrazioni inferiori al limite di 0,5 µg/L previsto dalla normativa. D'altra parte, nella presente indagine non sono state riscontrate tracce di dimetildisolfuro, metil-piridina, etil-metil-piridina, dimetilanisolo, dietilpiridina e dimetilbenzenamina identificati nella precedente indagine. Inoltre, come precedentemente citato, il sondaggio PZ2 è stato finalizzato ad intercettare il primo strato di falda e, conseguentemente, è stato creato un nuovo piezometro (Figura 7). La fase acquosa del nuovo piezometro, dopo aver lasciato riequilibrare lo strato di acqua sotterranea per diverse ore, è stata anche campionata e sono state eseguite le relative indagini analitiche che non

hanno evidenziato presenza di cloroformio, ne di altri composti organici volatili, ne di antibiotici.



Figura 7. Fotografie relative alle procedure di ultimazione del nuovo piezometro nel sondaggio PZ2 (sinistra) e nuovo piezometro appena realizzato (destra).

È opportuno notare che gli antibiotici presenti a suo tempo nel micelio esausto sversato nella cava hanno subito, oltre al sopra citato fenomeno di diffusione verso gli strati sottostanti, anche un processo di degradazione biologica provocato dai microorganismi presenti nel materiale e che nel tempo lo hanno colonizzato. Questo ha comportato, di conseguenza, la formazione di molti altri composti organici quali sottoprodotti di degradazione. Sono quindi tali composti che sono stati evidenziati durante la presente e la precedente indagine sperimentale.

5. Considerazioni finali

Le determinazioni analitiche previste dal “Contratto di servizio per l'approfondimento delle indagini ambientali sull'area della discarica ex Lepetit”, sono state finalizzate alla verifica dello stato di contaminazione dei piezometri e dei pozzi circostanti alla discarica, rispetto alla situazione riscontrata nel 2008, e di stabilire se vi è tutt'ora una diffusione della contaminazione degli inquinanti presenti nel materiale solido alla falda sottostante. Le determinazioni analitiche sono state effettuate nelle acque di falda campionate relative ai pozzi e/o piezometri disponibili nell'area di interesse e sul materiale prelevato a seguito dell'esecuzione di due sondaggi integrativi rispetto a quelli realizzati nella precedente indagine. Tali sondaggi sono stati effettuati al fine sia di prelevare del materiale solido a contatto con la falda superficiale (per verificare lo stato di contaminazione sia del materiale solido che della falda sottostante l'area interessata dall'accumulo del materiale) che di prelevare del materiale solido al di sotto del fondo della cava nell'area interessata dal maggiore accumulo di materiale per verificare se la contaminazione nel tempo si è propagata anche al di sotto del livello del fondo della cava.

Relativamente ai piezometri ed ai pozzi campionati è emerso che:

- in tutti i campioni le concentrazioni degli antibiotici analizzati sono risultate essere inferiori al limite di rivelabilità del metodo analitico impiegato. Tali risultati, pertanto, non confermano il ritrovamento della josamicina la cui presenza, anche se a concentrazioni molto basse (0,00015 mg/L), fu rinvenuta nel solo piezometro S2 durante la precedente indagine sperimentale.
- In tutti i piezometri presenti nella discarica è stata riscontrata la presenza di cloroformio la cui concentrazione è risultata particolarmente rilevante nei piezometri S1 e S1bis ed S3 (rispettivamente 25, 77 e 51 µg/L) mentre molto bassa nei piezometri S2 e S2bis (rispettivamente 0,2 e 0,4 µg/L). In tutti i campioni la concentrazione trovata è risultata essere superiore al limite di legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V) e nei piezometri S1bis ed S3 anche superiore al limite di legge per le acque potabili (D. Lgs. 31/2001) che stabilisce un valore di 30 µg/L per i trialometani (somma di cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano e bromodichlorometano);
- In alcuni pozzi è stata riscontrata la presenza di cloroformio in concentrazioni superiori al limite limite di legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV –

titolo V) ma largamente inferiore al limite di legge per le acque potabili (D. Lgs. 31/2001). Pertanto, non risulta una rilevante compromissione ambientale dei vari pozzi campionati.

- In tutti i campioni non sono stati rilevati gli altri composti organici aromatici (etilbenzene, xileni, toluene) trovati nella precedente indagine.

Relativamente ai campioni solidi derivanti dalle operazioni di carotaggio è emerso che:

- In molti campioni estratti sono stati trovati piccole quantità (valore massimo 37 µg/Kg) di cinque antibiotici sui sei ricercati (solo la tilosina non è stata trovata in alcun campione). Di particolare rilevanza è il fatto che tracce di antibiotici sono state trovate anche in alcuni strati profondi dei due sondaggi effettuati. Questo indica che comunque è avvenuto un fenomeno di trasferimento dei composti organici dal materiale originariamente stoccato verso gli strati più profondi e, probabilmente, anche verso il primo strato della falda;
- Non è stata riscontrata la presenza di cloroformio, il contaminante organico trovato nei campioni di acque sotterranee. Pertanto, anche durante la presente indagine non è emersa alcuna correlazione tra la presenza di cloroformio riscontrata nei piezometri e la sua possibile provenienza dal materiale sversato;
- In alcuni campioni sono stati identificati anilina e toluene, ma al di sotto del limite di 0,5 µg/L previsto dalla normativa;
- Sono stati anche identificati altri composti organici che però non sono stati trovati nei campioni acquosi. Tali composti sono sicuramente dei contaminanti organici in quanto sono derivati del toluene e del fenolo ma nessuno di essi risulta essere incluso nella tabella dei contaminanti organici per il suolo e sottosuolo della legge per la bonifica dei siti contaminati (D.Lgs. 152/2006, parte IV – titolo V);
- In nessun campione è stato trovato dimetildisolfuro, metil-piridina, etil-metil-piridina, dimetilanisolo, dietilpiridina e dimetilbenzenamina che furono identificati nella precedente indagine.

In definitiva, di sicura rilevanza ambientale risulta essere la presenza di cloroformio in tutti i piezometri ed in alcuni pozzi campionati che però non è risultata essere in correlazione con la presenza del micelio esausto sversato nella cava. Dalle determinazioni analitiche è chiaramente emerso che gli antibiotici presenti a suo tempo nel micelio esausto sversato nella

cava hanno subito nel corso degli anni una lenta diffusione verso gli strati sottostanti, in particolar modo quando il materiale veniva inumidito a causa dell'azione delle piogge, ed è anche ragionevole ipotizzare che una frazione anche piccola di tali composti possano aver raggiunto lo strato della falda superficiale. Di conseguenza, al fine di evitare che tale processo possa continuare, risulta opportuno evitare che il materiale sversato possa bagnarsi. Questo può essere ottenuto mediante la realizzazione di una copertura impermeabile sopra il materiale sversato che può anche servire come messa in sicurezza permanente della discarica. Infatti, poiché è ancora in atto un lento processo di degradazione biologica dei vari composti organici ancora presenti nel materiale, provocato dai microorganismi presenti nel materiale, risulta necessario almeno impedire che tali composti possano diffondere negli strati più bassi del materiale e raggiungere il primo strato della falda.

6. Riferimenti bibliografici

1. Abuin S., Codony R., Companò R., Granados M., Prat M.D., Analysis of macrolide antibiotics in river water by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2006, 1114, 73-81.
2. Yang S., Carlson K.H., Solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1038, 141-155.
3. Butler M.N., Weber Jr. W.J., Accelerated transformation and deactivation of erythromycin in superheated water. 2. Transformation reactions and bioassays, *Env. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2301-2306.
4. Deubel A., Fandino A.S., Sorgel F., Holzgrabe U., Determination of erythromycin and related substances in commercial samples using liquid chromatography/ion trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1136, 39-47.
5. Lucchetti D., Fabrizi L., Esposito A., Guandalini E., Di Pasquale M., Coni E., Simple confirmatory method for the determination of erythromycin residues in trout: a fast liquid-liquid extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chemistry*, 2005, 53, 9689-9694.
6. Yang S., Cha J., Carlson K., Trace analysis and occurrence of anhydro-erythromycin and tylosin in influent and effluent wastewater by liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry, 2006, 385, 623-636.