

# c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

ISSN: 0392-1425

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Anno 4 - N. 1

Gennaio-Marzo 1984

- La protezione dell'ambiente idrico al livello delle Comunità Europee (T. La Noce)
- Stato di avanzamento della proposta CEE sui microinquinanti organici nell'ambiente acquatico (Cost. 64/bis) (T. La Noce e A. Liberatori)
- Cloro organico (parametro cumulativo di qualità delle acque): sua importanza e tecniche di determinazione (F. Gemiti)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Ambient water protection in the European Communities (T. La Noce)*
- *Status of implementation of EEC proposal on organic micropollutants in aquatic environment (T. La Noce and A. Liberatori)*
- *Organic chlorine (cumulative parameter for water quality): its importance and techniques of determination (F. Gemiti)*
- «Metodi analitici per le acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Gennaio-Marzo 1984

Anno 4 - N. 1

Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nei settori dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro.

#### NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro. La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro. Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

## LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE IDRICO AL LIVELLO DELLE COMUNITA' EUROPEE

T. La Noce

Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR (Roma)

## Riassunto

Dopo una breve rassegna delle principali funzioni e competenze degli organi istituzionali delle Comunità Europee, viene illustrata, in maniera concisa e sostanziale, l'azione della Comunità in materia ambientale e vengono riportate, in un quadro sinottico, le principali direttive adottate dal Consiglio della Comunità Economica Europea per la protezione ed il controllo della qualità delle acque.

## Summary

After a brief review of the main functions of EEC institutional organisms, EEC's actions on the environment are described.

The main directives adopted by the EEC Council for the control and protection of water quality are reported in a synoptic table.

## 1. Cenni sul funzionamento delle istituzioni delle Comunità Europee

Con il trattato di Parigi del 1952 veniva avviata la prima Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio (CECA), con quello di Roma del 1958 venivano create altre due comunità: la Comunità Economica Europea (CEE) e la Comunità Europea dell'Energia Atomica (Euratom).

Gli organi istituzionali principali, come si può constatare nello schema della Tab. 1, sono rappresentati da:

Organo proponente ed esecutivo: *Commissione*

Organo decisionale (legislativo): *Consiglio*

Organo di controllo: *Parlamento*

Organo di consulenza: *Comitato Economico e Sociale (CES)*

Organo di giustizia: *Corte di Giustizia*

Tale sistema nel tempo è stato integrato da altri organi secondari, non previsti dai trattati, generalmente creati come Comitati Consultivi della Commissione e/o del Consiglio che di volta in volta intervengono nella fase preparatoria, decisionale ed esecutiva.

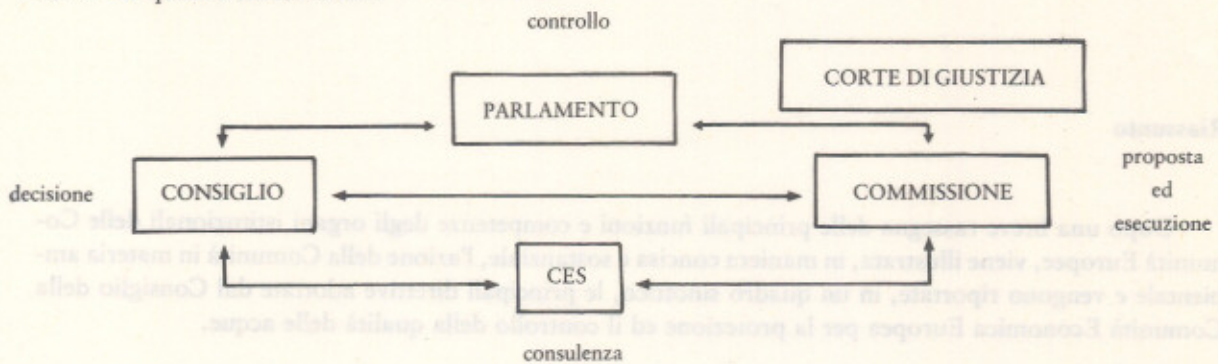
Prima di passare a dare alcune notizie sul funzionamento dei suddetti organi occorre ricordare che dal 1967 (trattato di fusione) per le 3 comunità esiste un'unica Commissione ed un unico Consiglio.

Questa fusione rappresenta la prima tappa di un cammino che si prefigge di arrivare ad un'unica Comunità Europea, da sancire mediante un trattato che sostituirà quelli di Parigi e Roma.

Alle Comunità aderiscono attualmente dieci Stati membri. A tale composizione si è arrivati per gradi

successivi: ai sei Stati membri iniziali (Italia, Germania, Francia, Olanda, Belgio e Lussemburgo), nel gennaio del 1973 hanno aderito altri 3 Stati (Regno Unito, Irlanda e Danimarca) ed infine nel gennaio del 1981 è entrata a far parte della Comunità la Grecia.

Tab. 1 - Il quadro istituzionale.



### 1.1 Commissione

La Commissione è costituita da 14 membri, designati di comune accordo dagli Stati membri. Gli Stati più grossi (Italia, Germania, Francia e Regno Unito) sono rappresentati da 2 membri, gli altri da 1 membro.

Per la durata del mandato la Commissione agisce in piena indipendenza sia dai Governi che dal Consiglio. Quest'ultimo non può por fine al mandato, solo il Parlamento, votando su una mozione di censura, può provocare automaticamente le dimissioni della Commissione. La Commissione è l'organo che prepara le proposte che vengono perfezionate e definite dal Consiglio. Spetta infine alla Commissione la responsabilità del controllo della corretta applicazione delle direttive e dei regolamenti emanati dal Consiglio.

La Commissione si articola a sua volta in varie Direzioni generali, Servizi e Comitati consultivi.

### 1.2 Consiglio

Il Consiglio, organo legislativo, è costituito da rappresentanti (Ministri) dei Governi degli Stati membri. La composizione del Consiglio può variare a seconda dei temi trattati.

Naturalmente il Ministro degli Affari esteri è considerato il «principale» rappresentante. Di volta in volta, a seconda degli argomenti da trattare, altri Ministri (dell'agricoltura, dei trasporti, delle finanze, dell'industria, dell'ecologia, della ricerca scientifica e tecnologica, etc.) prendono parte alle riunioni o da soli o accompagnando il Ministro degli esteri.

Almeno 3 volte all'anno si riuniscono i Capi di Governo (dette riunioni rappresentano le cosiddette sessioni del «Consiglio Europeo»).

La presidenza del Consiglio è esercitata — a rotazione — da ciascun membro del Consiglio per un periodo di sei mesi.

Per la formazione delle maggioranze qualificate i vari Stati membri a seconda della loro consistenza dispongono dei seguenti voti.

10 voti ciascuno: (Germania, Francia, Italia e Regno Unito)

5 voti ciascuno: (Belgio, Paesi Bassi e Grecia)

3 voti ciascuno: Danimarca e Irlanda

2 voti: Lussemburgo

La maggioranza qualificata è di 45 voti su 63.

Il Consiglio è assistito da un Comitato di rappresentanti permanenti (COREPER) e numerosi gruppi di esperti. Il COREPER (ambasciatori e/o delegati) fin dal 1958, per la CEE e la CECA, ha svolto un ruolo importante per il funzionamento e l'applicazione dei trattati.

### 1.3 Parlamento

I parlamentari vengono eletti nei propri Paesi di appartenenza. Alla composizione attuale del Parlamento, costituito da 434 parlamentari, gli Stati membri contribuiscono nel seguente modo:

- 81 membri ciascuno: Germania, Francia, Italia e Regno Unito
- 25 membri: Paesi Bassi
- 24 membri ciascuno: Belgio e Grecia
- 16 membri: Danimarca
- 15 membri: Irlanda
- 6 membri: Lussemburgo

Il Parlamento, organo consultivo, è interpellato per esprimere il proprio parere sulle proposte del Consiglio, inizialmente predisposte dalla Commissione.

### 1.4 Comitato Economico e Sociale (CES)

Le due Comunità (CEE ed Euratom), prima di assumere determinati impegni (adozione di direttive, etc.) si avvalgono dell'assistenza di questo Comitato. In particolare il Comitato, come organo consultivo, fa conoscere i punti di vista collettivi delle categorie della vita economica e sociale.

Esso è costituito da membri provenienti da 3 settori: a) datori di lavoro; b) lavoratori; c) altre categorie (Confcommercio, Confindustria, Confagricoltura, Unione dei Consumatori, Unione dei Commercianti, etc.).

Il CES predispose inoltre vari pareri e studi anche su propria iniziativa.

Va precisato infine che la consultazione di questo organo è obbligatoria, soprattutto da parte del Consiglio, prima della adozione di norme prescrittive (decisioni, direttive etc.).

### 1.5 Corte di giustizia

È costituita da 11 magistrati (uno per Stato Membro, più il Presidente), designati dai vari Governi di comune accordo con gli altri Stati membri. I Magistrati durano in carica 6 anni. La Corte di giustizia assicura il rispetto del diritto nella attuazione delle disposizioni previste dai trattati summenzionati. Nell'esercizio delle sue funzioni la Corte è assistita da cinque avvocati.

## 2. L'azione delle Comunità in materia ambientale

Nella definizione e nell'organizzazione dello sviluppo economico delle Comunità, l'ambiente rappresenta una componente importante in quanto la sua protezione comporta la conservazione ed il miglioramento della qualità delle risorse naturali e delle condizioni di vita.

Altri motivi, che hanno indotto la Comunità ad occuparsi dell'ambiente al fine di garantire il buon funzionamento del mercato comune, riguardano la necessità di evitare distorsioni nelle condizioni di concorrenza nei vari Stati membri a seguito dell'applicazione di disposizioni e regolamenti difformi e contrapposti.

Del resto il trattato che istituisce la Comunità Economica Europea all'art. 100 prevede che azioni vengano intraprese, anche in questo settore, per il ravvicinamento delle legislazioni.

In un memorandum del 1971, la Commissione esponeva le necessità sopraindicate al Consiglio. Tale iniziativa, confortata dai pareri favorevoli degli Stati membri e dalle dichiarazioni incoraggianti del vertice di Parigi del 1972, induceva il Consiglio ad adottare, nel novembre del 1973, una politica ed un programma d'azione della Comunità in materia ambientale.

Tale politica e detto programma sono stati poi confermati ed aggiornati nel 1977, mentre un terzo programma è attualmente in fase di elaborazione.

Alla nozione di ambiente la Comunità ha dato, sin dall'inizio, un duplice contenuto, piuttosto ampio:

- l'uno riguardante l'insieme delle risorse naturali (ambiente naturale, territorio, energia, materie prime) danneggiate o sovrasfruttate a causa dello sviluppo economico e sociale;
- l'altro relativo alla qualità della vita, decisamente influenzata dal trattamento imposto alle risorse naturali.

Attraverso la politica dell'ambiente, che deve contribuire ad uno sviluppo economico armonioso, la Comunità si prefigge di perseguire un duplice obiettivo (\*):

- da un lato, assicurare una corretta gestione delle risorse naturali, beni economici di importanza crescente e beni comuni all'umanità presente e futura;
- dall'altro, introdurre preoccupazioni qualitative nella progettazione e nell'organizzazione dello sviluppo economico e sociale.

Il programma ambientale è basato su un certo numero di principi, di cui i più importanti sono:

- il principio della prevenzione che consiste nell'evitare sin dall'inizio inquinamenti ed altre perturbazioni ambientali, anziché combattere successivamente gli effetti. La politica preventiva infatti è più razionale e meno costosa di quella curativa (la proposta di direttiva sull'impatto ambientale è un esempio di applicazione di tale principio);
- il principio «chi inquina paga», che pone a carico dell'inquinatore la riparazione dei danni che ha causato all'ambiente, in altre parole il costo del disinquinamento deve essere incorporato nel prezzo del prodotto inquinante, in modo che siano il produttore ed il consumatore a pagare il danno, eventualmente arrecato, e non la collettività;
- il principio secondo il quale le azioni ecologiche, sia di carattere preventivo che curativo, per aver maggior efficacia, devono essere compiute al livello geografico più appropriato (locale, regionale, nazionale o comunitario). Per quest'ultimo principio la Comunità si impegnerà solo quando l'azione condotta sul piano nazionale debba rientrare in un contesto più ampio per essere pienamente efficace o quando presenti un interesse comune (protezione delle acque, ad esempio) o quando infine l'adozione di misure nazionali differenti possa essere causa di sensibili perturbazioni economiche e sociali.

Rientrando nel tema più specifico della riduzione dell'inquinamento idrico e delle perturbazioni ambientali conseguenti, l'azione della comunità è stata concentrata su sei settori prioritari:

- definizione degli obiettivi di qualità per le acque dolci e marine;
- protezione dell'ambiente idrico dall'inquinamento provocato dalle sostanze pericolose;
- difesa del mare dall'inquinamento da idrocarburi;
- sorveglianza e controllo della qualità delle acque;
- azioni specifiche riguardanti determinati settori industriali;
- attività nel quadro delle convenzioni e delle organizzazioni internazionali.

(\*) Commissione delle Comunità Europee, «Stato di avanzamento e valutazione dei lavori intrapresi per l'attuazione del programma d'azione in materia ambientale», COM (80) 222 def. (Bruxelles, 7 maggio 1980).

Nell'espletare queste azioni è stato osservato l'obiettivo generale di ridurre o eliminare l'inquinamento per quanto possibile alla fonte.

Inoltre le direttive e le decisioni sono state impostate tenendo conto ad un tempo della natura degli inquinanti e dell'ambiente nel quale vengono immessi.

Come è possibile constatare nelle principali direttive, che sono state adottate in questo settore e di cui si riferisce succintamente nel seguito (Punto 3), la Comunità, per soddisfare esigenze diverse, è stata costretta a seguire impostazioni metodologiche diverse e ad attuare misure differenziate in funzione della natura specifica degli inquinanti considerati.

### 3. Principali direttive adottate dalla CEE per la protezione ed il controllo della qualità delle acque

In sede di premessa ricordiamo che i principali strumenti con cui la CEE adempie ai propri compiti amministrativi sono i seguenti:

- *Regolamenti*, sono disposizioni obbligatorie che tutti gli Stati membri debbono osservare;
- *Direttive*, sono disposizioni ingiuntive impartite agli Stati membri per il conseguimento di specifici obiettivi;
- *Decisioni*, sono disposizioni perentorie dirette a singoli individui, gruppi di persone o Enti all'interno della Comunità;
- *Raccomandazioni ed Opinioni*, sono comunicazioni non vincolanti che possono essere o non essere osservate.

Il giornale ufficiale delle Comunità in cui vengono pubblicati i sopracitati atti è la Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. In essa le proposte e le notizie vengono pubblicate con il codice «C» mentre la normale attività legislativa, come ad esempio i regolamenti e le direttive, è contraddistinta dal codice «L».

In funzione dei programmi ambientali e delle proposte avanzate dalla Commissione, con il conforto dei pareri favorevoli degli Stati membri, il Consiglio nel settore idrico e delle sostanze pericolose ha adottato diverse direttive di cui le principali, in ordine cronologico, vengono presentate nella Tab. 2. In questa sede non è possibile entrare nel merito di ciascuna direttiva tuttavia in futuro per alcune direttive verranno fornite valutazioni e considerazioni soprattutto in riferimento alla loro trasposizione nella sfera giuridica del nostro ordinamento interno.

Tab. 2 - Principali Direttive CEE relative all'inquinamento idrico ed alla qualità delle acque

N°	Titolo	Data		Pubblicazione G.U. N° (**) (data)
		Adozione	Entrata (*) in vigore	
75/440/CEE	Direttiva concernente la qualità delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile negli Stati membri.	10.06.1975	18.06.1977	G.U. L. 194 25.07.1975
76/160/CEE	Direttiva concernente la qualità delle acque di balneazione	08.12.1975	10.12.1977	G.U. L. 31 05.02.1976
76/403/CEE	Direttiva concernente lo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili.	06.04.1976	07.04.1978	G.U. L. 108 24.04.1976
76/464/CEE	Direttiva concernente l'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose scaricate nell'ambiente idrico della Comunità	04.05.1976	04.05.1978	G.U. L. 129 18.05.1976
76/769/CEE	Direttiva concernente le restrizioni in materia di immissioni sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi	27.07.1976	01.01.1978	G.U. L. 261 27.09.1976
78/176/CEE	Direttiva relativa ai rifiuti provenienti dall'industria del biossido di titanio.	20.02.1978	21.02.1979	G.U. L. 54 25.02.1978
78/319/CEE	Direttiva del Consiglio relativa ai rifiuti tossici e nocivi	20.03.1978	21.03.1980	G.U. L. 84 31.03.1978
78/659/CEE	Direttiva sulla qualità delle acque dolci che richiedono protezione o miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci.	18.07.1978	20.07.1980	G.U. L. 222 14.08.1978
79/663/CEE	Direttiva che completa l'allegato della direttiva 76/769/CEE concernente le restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi.	24.07.1979	25.07.1980	G.U. L. 197 03.08.1979
79/831/CEE	Direttiva recante sesta modifica della direttiva 67/548/CEE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio ed all'etichettatura delle sostanze pericolose.	18.09.1979	19.09.1981	G.U. L. 259 15.10.1979
79/869/CEE	Direttiva relativa ai metodi di misura, alla frequenza dei campionamenti e delle analisi delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile negli Stati membri.	09.10.1979	09.10.1981	G.U. L. 271 29.10.1979
79/923/CEE	Direttiva relativa ai requisiti di qualità delle acque destinate alla molluschicoltura.	30.10.1979	30.10.1981	G.U. L. 281 10.11.1979
80/68/CEE	Direttiva concernente la protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose.	17.12.1979	19.12.1981	G.U. L. 20 26.01.1980
80/777/CEE	Direttiva concernente l'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali.	15.07.1980	16.07.1982	G.U. L. 229 30.08.1980
80/778/CEE	Direttiva concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano.	15.07.1980	16.07.1985	G.U. L. 229 30.08.1980
82/176/CEE	Direttiva concernente i valori limite e gli obiettivi di qualità per gli scarichi di mercurio del settore dell'elettrolisi dei cloruri alcalini.	22.03.1982	01.07.1983	G.U. L. 81 27.03.1982
82/242/CEE	Direttiva concernente i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici e recante modifica della direttiva 73/404/CEE.	31.03.1982	31.09.1983	G.U. L. 109 22.04.1982



(segue Tab. 2)

N°	Titolo	Data		Pubblicazione G.U. N° (**) (data)
		Adozione	Entrata (*) in vigore	
82/243/CEE	Direttiva che modifica la direttiva 73/405/CEE concernente i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici.	31.03.1982	31.09.1983	G.U. L. 109 22.04.1982
82/501/CEE	Direttiva sui rischi di incidenti rilevanti connessi con determinate attività industriali.	24.06.1982	09.01.1984	G.U. L. 230 05.08.1982
82/883/CEE	Direttiva relativa alle modalità di vigilanza e di controllo degli ambienti interessati dagli scarichi dell'industria del biossido di titanio.	03.12.1982	04.12.1984	G.U. L. 378 31.12.1982
83/513/CEE	Direttiva del Consiglio concernente i valori limite e gli obiettivi di qualità per gli scarichi di cadmio.	26.09.1983	27.09.1985	G.U. L. 291 24.10.1983
84/156/CEE	Direttiva del Consiglio concernente i valori limite e gli obiettivi di qualità per gli scarichi di mercurio provenienti da settori diversi da quello dell'elettrolisi dei cloruri alcalini	08.03.1984	09.03.1986	G.U. L. 74 17.03.1984

(\*) In realtà la data di entrata in vigore dovrebbe essere riferita a quella di notifica allo Stato Membro e non a quella di adozione. Comunque l'errore risulta contenuto in 1 o 2 mesi, periodo che in genere intercorre tra la data di adozione e quella di notifica.

(\*\*) Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee.

**STATO DI AVANZAMENTO DELLA PROPOSTA CEE SUI MICROINQUINANTI ORGANICI NELL'AMBIENTE ACQUATICO (COST 64/bis)**

T. La Noce e A. Liberatori

Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR (Roma)

**Riassunto**

In questa nota è riportato lo stato di avanzamento della proposta di programma CEE nel campo dei microinquinanti organici nell'ambiente acquatico, la partecipazione ai gruppi di lavoro, ai centri di attività e l'inserimento degli esperti italiani nei vari gruppi.

**Summary**

*In this note is reported the implementation of EEC proposal of program in the field of organic micro-pollutants in aquatic environment, the participation to the working groups and to the activity centers, and the cooperation of the italian experts in various groups.*

In un precedente numero di questo *Notiziario* (2, 1983, pag. 15-17) abbiamo presentato la proposta di programma CEE nell'area dei microinquinanti organici nell'ambiente idrico per il biennio 1984-1985 in prosecuzione dell'azione concertata COST 64/bis. In quella occasione abbiamo sollecitato la Comunità scientifica a far conoscere il proprio interesse ai vari temi e linee di ricerca e a segnalare proposte, osservazioni e critiche sul programma.

In questo numero riteniamo utile fornire alcune informazioni sui successivi sviluppi del programma, sulla conferma dei temi di ricerca, sulla istituzione di centri di attività e infine sulla adesione italiana alle varie iniziative.

Per quanto concerne il programma, il Comitato, preposto alla gestione, ha approvato il progetto, ha stabilito che l'attività debba essere articolata nei quattro temi precedentemente indicati (nel seguito gruppi di lavoro) e ha suggerito l'istituzione di tre centri di attività.

Il *gruppo di lavoro 1 (Aspetti analitici)* ha per obiettivo lo studio di problemi analitici particolari, ivi inclusi composti specifici, classi di composti o sistemi selezionati. A titolo di esempio possiamo citare le paraffine clorurate, i tensioattivi, i candeggianti ottici, i composti metallorganici e composti scelti dalla lista delle 129 sostanze indicate come inquinanti da controllare in via prioritaria. Questo gruppo di lavoro dedicherà la propria attenzione alle elaborazioni di metodi standard, e, infine al progresso delle metodologie analitiche già esaminate in passato, come la gascromatografia, la HPLC, la spettrometria di massa, etc.

Il *gruppo di lavoro 2 (Comportamento chimico-fisico di microinquinanti organici nell'ambiente acquatico)* ha lo scopo di studiare le reazioni fisiche e chimiche correlate ai processi all'interfaccia tra lo stato solido, l'acqua e l'aria. In questo senso saranno studiati i fenomeni di distribuzione, trasporto, bioaccumulazione, adsorbimento, desorbimento e di scambio acqua-aria.

Il gruppo di lavoro 3 (*Reazioni di trasformazioni nell'ambiente acquatico*) ha due obiettivi; il primo è lo studio delle trasformazioni chimiche e fotochimiche di microinquinanti organici, il secondo è lo studio delle trasformazioni biologiche.

Per entrambi gli obiettivi dovranno essere studiati gli effetti dovuti a temperatura, pH, condizioni redox, etc.

Il gruppo di lavoro 4 (*Comportamento e trasformazione di microinquinanti organici nei processi di trattamento*) ha per obiettivo lo studio del comportamento, durante i processi di trattamento, di microinquinanti organici selezionati. In particolare lo studio riguarderà la stabilità chimica e biologica e i prodotti di trasformazione.

Insieme ai gruppi di lavoro saranno operanti anche tre centri di attività:

- inventario degli inquinanti;
- dati di spettrometria di massa;
- concetti di modellistica per inquinanti organici in acque naturali.

La ragione principale che ha suggerito l'istituzione dei tre centri di attività consiste nell'assicurare agli esperti dei vari gruppi di lavoro la disponibilità di specifiche competenze, risorse e dati, l'utilizzazione dei dati di spettrometria di massa in sistemi computerizzati e, infine, la raccolta e l'applicazione, in maniera sistematica, di tutte le informazioni ottenute dai vari gruppi di lavoro relativamente a fenomeni di trasporto, distribuzione e trasformazione.

Per quanto riguarda il coordinamento dei gruppi di lavoro e dei centri di attività, sulla base delle informazioni ricevute, sono stati indicati i possibili contributi come rappresentato nella Tab. 1.

Sulla base delle prime adesioni pervenute, possiamo anticipare che il contributo italiano al progetto sarà fornito mediante:

- il contributo in seno al Comitato che gestisce il progetto costituito dai rappresentanti dei paesi membri e dei paesi non membri che aderiscono allo stesso;
- il lavoro di coordinamento come co-pilota in seno al gruppo di lavoro relativo agli «Aspetti analitici»;
- l'individuazione di sedi di ricerche nazionali da segnalare alla Comunità attraverso l'invio di schede e degli stati di avanzamento dell'attività di ricerca.

Per quanto attiene quest'ultimo punto fino ad ora sono stati segnalati cinque progetti di ricerca rispettivamente su:

- la valutazione dell'inquinamento delle falde acquifere della città di Milano;
- la determinazione di idrocarburi policiclici aromatici nell'ambiente idrico con tecniche cromatografiche;
- la determinazione gascromatografica di esteri ftalici nelle acque dolci e marine;
- la distribuzione e il trasporto di idrocarburi clorurati nell'ambiente acquatico;
- gli inquinanti organici e metallici nei sedimenti marini, nella fauna, nelle uova e nei tessuti di uccelli (sia residenti che migratori).

Naturalmente il contributo italiano non sarà limitato a quanto sopra riportato, ma fin da ora desideriamo sollecitare la partecipazione al programma di altri esperti nazionali. Questi ultimi potranno rivolgersi a questo Istituto per segnalare la propria attività di ricerca sui temi sopra riportati o per ottenere ulteriori informazioni.

Tab. 1 - Organizzazione dei gruppi di lavoro e dei centri di attività.

<i>Gruppi di lavoro</i>	<i>Pilota</i>	<i>Co-pilota</i>
Aspetti analitici	Belgio	Italia
Comportamento chimico-fisico di microinquinanti organici nell'ambiente acquatico	Svezia Olanda	Danimarca
Reazioni di trasformazione nell'ambiente acquatico	Svizzera Olanda	Francia
Comportamento e trasformazione di microinquinanti organici nei processi di trattamento delle acque	Danimarca	
<hr/>		
<i>Centri di attività</i>	<i>Coordinamento</i>	
Inventario degli inquinanti	Gran Bretagna	
Dati di spettrometria di massa	Francia - Germania	
Concetti di modellistica per inquinanti organici in acque naturali	Svizzera - Norvegia	

## CLORO ORGANICO (PARAMETRO CUMULATIVO DI QUALITA' DELLE ACQUE): SUA IMPORTANZA E TECNICHE DI DETERMINAZIONE

F. Gemiti

ACEGA - Trieste

### Riassunto

In questo lavoro è affrontato il problema della caratterizzazione di un numero piuttosto elevato di sostanze organiche alogenate spesso riscontrate in acque superficiali e in quelle destinate ad uso potabile.

È descritta la loro suddivisione in funzione del procedimento di separazione e sono descritti i relativi metodi d'analisi.

### Summary

*In this work is described the characterization of a large number of organic halogenated compounds often found in surface and potable waters.*

*Their classification in function of separation procedures and the respective analytical methods are also described.*

### 1. Premessa

Tra gli inquinanti organici delle acque la classe dei cloroderivati è al giorno d'oggi oggetto di particolari indagini, poiché queste sostanze, praticamente assenti nell'ambiente naturale, presentano caratteristiche particolarmente sfavorevoli nei confronti della biosfera e cioè:

- liposolubilità, e quindi tendenza all'accumulo nei tessuti adiposi e di conseguenza concentrazione negli organismi superiori, attraverso la catena alimentare (ben noti i danni provocati dall'uso del DDT);
- scarsa biodegradabilità e quindi tendenza a persistere e diffondersi nell'ambiente (ben documentata la contaminazione delle falde sotterranee da parte di solventi clorurati);
- una certa tossicità acuta nei confronti degli organismi viventi, ma una ben più insidiosa tossicità a lungo termine, per assunzione giornaliera di piccole quantità. Alcuni cloroderivati sono cancerogeni (cloruro di vinile, clorometilene, dibromocloropropano), altri sospetti tali, altri infine mutageni.

Si tratta di sostanze sintetizzate dall'uomo e utilizzate in agricoltura come insetticidi (DDT e altri clorurati), come erbicidi (acidi clorofenossiacetici e triazine), nell'industria elettrica e dei fluidi idraulici (polichlorobifenili), nell'industria metallurgica e attività artigianali come solventi e sgrassanti (trielina, tetracloroetilene, 1, 1, 1-tricloroetano), nell'industria dei coloranti come intermedi (cloronitrobenzeni, cloroaniline, clorotoluidine), nell'industria delle plastiche (cloruro di vinile) e in tante altre attività.

Oltre a queste sostanze prodotte dall'industria se ne aggiungono diverse altre, la maggior parte di natura sconosciuta, ottenute come sottoprodotto indesiderato durante la clorazione delle acque.

L'aggiunta di cloro all'acqua è un processo ampiamente utilizzato negli acquedotti sia in fase di preclorazione, per abbattere l'ammoniaca e impedire fenomeni di proliferazione batterica e algale negli impianti, sia in fase di postclorazione, per la disinfezione dell'acqua prima del suo invio all'utenza.

Il cloro è usato pure per la disinfezione degli effluenti domestici trattati, onde garantire le caratteristiche microbiologiche del mezzo accettore (fiume, lago, mare) e per il trattamento delle acque di raffreddamento, ad esempio delle centrali termoelettriche, per impedire la crescita di organismi anche macroscopici (lamellibranchi) nei circuiti interni.

Il cloro infine è usato in certi processi industriali, ad esempio nei processi di sbianca della cellulosa, e le acque reflue delle cartiere che producono la pasta di cellulosa possono contenere grandi quantità di cloro-derivati.

Per quanto riguarda le acque potabili, risale al 1974 la scoperta dei cosiddetti trialometani (THM = cloroformio, diclorobromometano, dibromoclorometano, bromoformio); si tratta di prodotti volatili, formati dalla reazione del cloro con la sostanza organica disciolta, sia essa di origine naturale come gli acidi umici e fulvici o non naturale. Sono sostanze tossicologicamente sospette, che si formano in tutte le acque clorate, in quantità che vanno da alcuni microgrammi fino a parecchie centinaia di microgrammi per litro.

Dopo la scoperta dei trialometani è stato però accertato che altre sostanze alogenate, globalmente presenti in quantità notevolmente maggiori, si formavano con la clorazione delle acque.

Data l'estrema difficoltà, o addirittura l'impossibilità, di determinare i singoli individui alogenati, si è cercato di quantificare queste sostanze attraverso la determinazione degli alogeni liberati dalla loro distruzione ossidativa. È stato così introdotto il termine di alogeno organico e, più specificatamente, di cloro organico; questo nuovo parametro è venuto perciò ad affiancarsi ad altre grandezze che caratterizzano gruppi di sostanze organiche e che sono utilizzate nel controllo delle acque.

## 2. Nomenclatura utilizzata per caratterizzare gli alogeni organici

Il problema della determinazione degli alogenoderivati nelle acque, molto sentito nel settore delle acque potabili, ha stimolato numerosi ricercatori a mettere a punto tecniche nuove e originali. Si sono sviluppate diverse metodiche, alquanto diversificate tra loro, e contraddistinte da una serie di sigle, poco accessibili a chi non è addetto ai lavori. Per uniformare sia i metodi d'analisi che la nomenclatura è stato creato un gruppo di lavoro nell'ambito del progetto «Analysis of organic micropollutants in water», promosso dalla Commissione delle Comunità Europee.

L'indirizzo attuale è quello di ridurre la nomenclatura a tre soli parametri e cioè:

VOX - Alogeni organici volatili, dizione equivalente al POX utilizzato negli Stati Uniti (alogeni organici purgabili). Si tratta della frazione di alogeno legata ai composti strippabili dall'acqua in certe condizioni standard.

EOX - Alogeni organici estraibili. È la frazione di alogeno organico relativa ai composti estraibili dall'acqua in certe condizioni standard.

AOX - Alogeni organici adsorbibili. Sono gli alogeni relativi ai composti adsorbibili su una resina macroreticolare o su carbone attivo. Poiché l'adsorbimento su resina macroreticolare è seguito da una eluzione con un solvente, alcuni autori sono dell'avviso di inserire questo procedimento nel parametro EOX.

La dizione TOX (alogeni organici totali) e in particolare TOCl (cloro organico totale) è per il momento accantonata, poiché nessuna tecnica è in grado di recuperare sempre e comunque il 100% dei composti alogenati presenti in un'acqua.

La dizione NPAOX (alogeni organici non purgabili) è utilizzata negli USA per caratterizzare gli alogeni legati ai composti adsorbiti su carbone, dopo eliminazione della parte volatile: NPAOX = AOX - POX.

### 3. Metodi di analisi

L'analisi degli alogeni legati ai composti organici disciolti in un'acqua presuppone tre fasi:

- |   |   |                               |
|---|---|-------------------------------|
| 1. Estrazione dall'acqua e arricchimento                    | } | strippaggio (VOX)             |
| 2. Mineralizzazione degli alogeni organici a X <sup>-</sup> |   | estrazione con solvente (EOX) |
| 3. Determinazione dell'X <sup>-</sup>                       |   | adsorbimento (AOX)            |

Per non incorrere in inutili ripetizioni vengono discusse innanzitutto le fasi 2 e 3.

La *mineralizzazione* dei composti estratti dall'acqua viene effettuata in un tubo di pirolisi, portato alla temperatura di 800-1000°C e percorso da un flusso di ossigeno. L'ossigeno deve contenere del vapore acqueo (processo di piroidrolisi - Fig. 2) quando si effettua l'analisi in discontinuo degli ioni X<sup>-</sup> prodotti (processo off line sul condensato).

Nel processo on line (l'effluente del tubo di pirolisi viene analizzato in continuo - Fig. 3) l'ossigeno contiene di solito una certa percentuale di CO<sub>2</sub> che favorisce la trasformazione del bromo organico in Br<sup>-</sup>. *Determinazione dell'X<sup>-</sup>*. Gli alogenuri inorganici vengono determinati globalmente ed espressi come Cl; l'analisi può essere fatta mediante titolazione, con elettrodi ionoselettivi, con procedimento microcoulometrico o mediante attivazione neutronica.

I limiti di rivelabilità sono ovviamente molto diversi e differiscono mediamente di un ordine di grandezza passando da una tecnica a quella successiva, secondo l'ordine sopra scritto.

La tecnica d'analisi dell'X<sup>-</sup> più estesamente utilizzata è quella coulometrica: gli ioni alogenuro, presenti nel gas effluente dal tubo di pirolisi, arrivano nella cella contenente una soluzione acetica di nitrato di argento; si ha la precipitazione di AgX ed una variazione della concentrazione di Ag<sup>+</sup> che viene determinata potenziometricamente; una coppia di elettrodi di platino, di cui l'anodo è ricoperto d'argento, sono collegati elettricamente al sistema potenziometrico e provvedono alla rigenerazione degli ioni Ag<sup>+</sup>; la corrente utilizzata per la scarica (coulomb) viene integrata e riportata su un indicatore digitale oppure viene registrata.

Il limite di rivelabilità per gli ioni Cl<sup>-</sup> di un sistema di titolazione coulometrico è di 1 ng.

### 4. Estrazione dall'acqua e arricchimento

Nella Fig. 1 sono schematizzati i principali sistemi di estrazione dall'acqua e arricchimento, che vengono discussi qui di seguito.

#### *Determinazione del VOX*

Il VOX è rappresentato dagli alogeni delle molecole dei trialommetani, dei solventi clorurati, dei clorobenzoni e in genere dei composti apolari, a basso peso molecolare.

La determinazione viene effettuata su un piccolo volume d'acqua (circa 10 ml), sottoposto ad un processo di strippaggio con ossigeno o anidride carbonica, ad una certa temperatura.

I composti volatili passano allo stato di vapore e vengono inviati nel tubo di pirolisi per la mineralizzazione e successivamente al sistema di rivelazione. Nello strumento DX-20 della Dohrmann, operando con 10 ml d'acqua, si ha un limite di rivelabilità di 1 µg/l di alogeno, espresso come cloro.

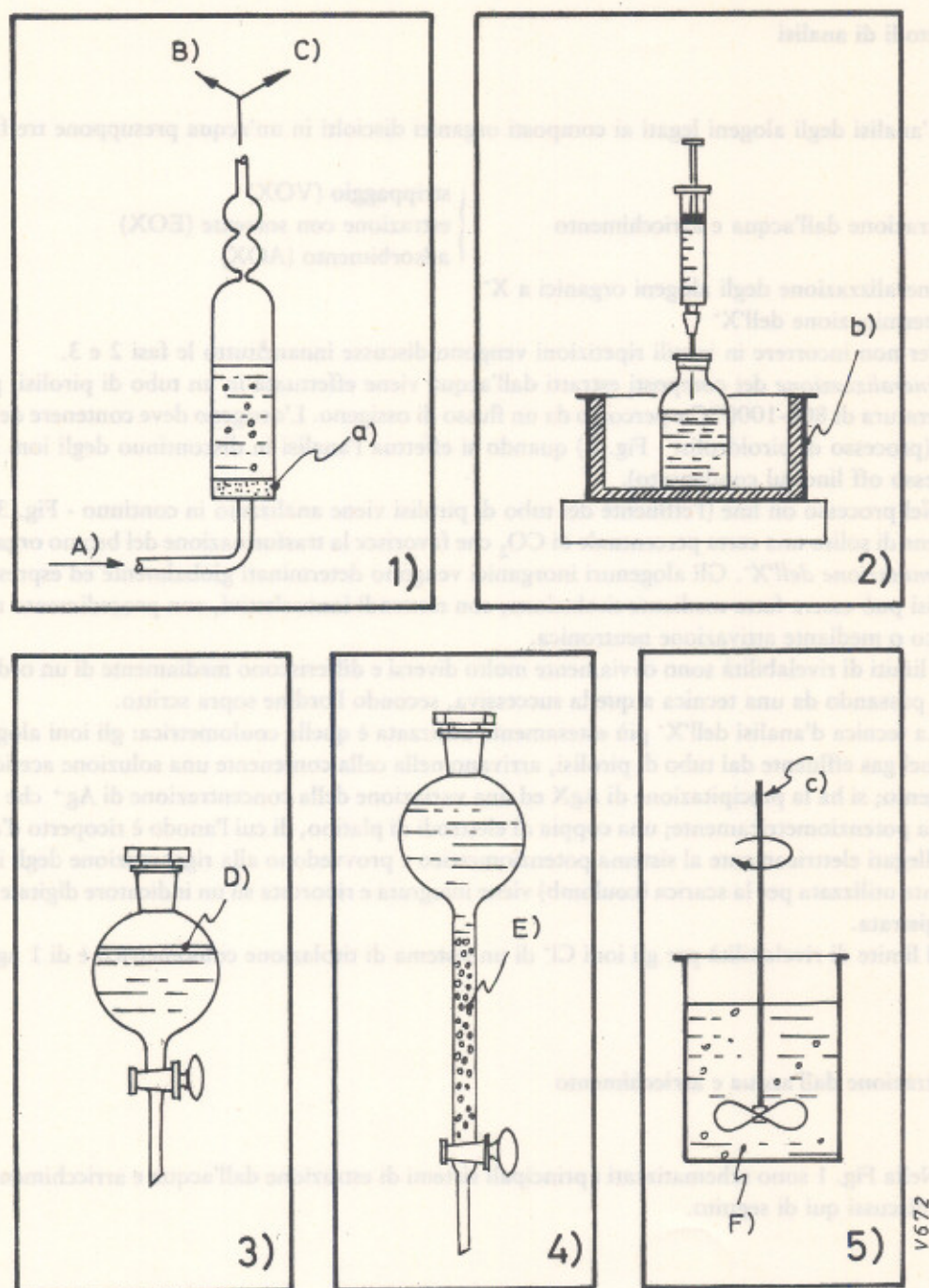


Fig. 1 - Schematizzazione dei principali sistemi di estrazione degli alogeni organici nelle acque.  
 1) VOX: dispositivo per lo stripping, A) gas inerte, a) setto poroso, B) pirolisi, C) trappola GC  
 2) VOX: analisi dello spazio di testa, b) termostato  
 3) EOX: estrazione con solvente, D) solvente  
 4) AOX: adsorbimento su resina macroreticolare o su carbone attivo, E) fase solida  
 5) AOX: adsorbimento su carbone attivo in polvere, F) fase solida, c) agitatore.



Questo parametro può essere determinato mediante il procedimento «purge and trap» e successiva analisi gascromatografica, utilizzando un rivelatore a conducibilità elettrolitica o un rivelatore microcoulometrico, che forniscono, a differenza del rivelatore a cattura di elettroni (ECD), una risposta proporzionale alla quantità di alogeno presente.

Si può utilizzare anche l'analisi gascromatografica dello spazio di testa, purché la termostatazione venga effettuata a temperatura sufficientemente elevata in modo da portare allo stato di vapore anche i composti meno volatili. L'analisi è limitata ai triometani e solventi clorurati che generalmente costituiscono la totalità del VOX.

### 5. Determinazione dell'EOX

L'EOX è costituito dagli alogeni legati a composti apolari o poco polari, a peso molecolare non molto elevato.

Il campione d'acqua, acidificato a pH 2-3, per ridurre la ionizzazione dei gruppi -COOH e -OH, e quindi diminuire la solubilità in acqua degli acidi carbossilici e dei fenoli, viene trattato in un imbuto separatore con un solvente organico che può essere apolare (pentano, esano, eptano, etere di petrolio, cicloesano) o presentare una certa polarità (etere etilico, etere isopropilico, butile acetato). A seconda del solvente usato, del rapporto acqua-solvente, del tempo di agitazione, si avranno rendimenti di estrazione diversi. Successivamente un'aliquota del solvente, eventualmente concentrato (però in tal caso si hanno inevitabili perdite dei composti più volatili), va iniettata nel tubo di pirolisi.

Questa determinazione è utilizzata specialmente per il controllo dell'inquinamento delle acque superficiali da parte di cloroderivati sintetici.

Il solvente può anche venir iniettato in un gascromatografo con rivelatore specifico per gli alogeni, però in questo caso vanno perse le sostanze che non si volatilizzano nella colonna cromatografica.

### 6. Determinazione dell'AOX

#### A) Con le resine macroreticolari

Si utilizzano due resine (del tipo XAD), una polare ed una non polare, per ottenere un adsorbimento il più elevato possibile.

L'acqua, acidificata a pH 2-3, viene fatta passare attraverso una colonnina riempita di resina, preventivamente lavata con adatti solventi.

Le sostanze adsorbite vengono successivamente eluite con un solvente organico sufficientemente polare (etere etilico, acetone) e un'aliquota del solvente, eventualmente concentrato, va iniettata nel tubo di pirolisi.

Il recupero di alogeno organico con questa tecnica è superiore a quello ottenibile con l'estrazione mediante solvente, ma nettamente inferiore all'adsorbimento su carbone attivo; sfuggono infatti sia i composti che non vengono adsorbiti, sia quelli che non vengono eluiti.

#### B) Con il carbone attivo

È il metodo di estrazione degli alogeni organici che presenta le maggiori percentuali di recupero e che è stato oggetto di numerosi miglioramenti.

Le prime determinazioni routinarie degli alogeni organici adsorbiti su carbone attivo risalgono al 1971 ed erano svolte presso l'Engler Bunte Institut dell'Università di Karlsruhe allo scopo di controllare l'efficienza dei letti di carbone attivo granulare utilizzati negli acquedotti tedeschi. Successivamente (Kühn, 1974) furono impiegati filtri da laboratorio, a carbone attivo, tenuti in esercizio per 1-2 mesi, al fine di valutare la concentrazione del cloro organico nelle acque gregge e di quelle sottoposte a potabilizzazione.

Questo metodo di arricchimento si presentava però poco adatto per una determinazione di routine, in quanto richiedeva per la campionatura tempi esageratamente lunghi e inoltre si potevano instaurare nel filtro sia processi di degradazione biologica che migrazioni ed eluizioni dei composti meno tenacemente adsorbiti.

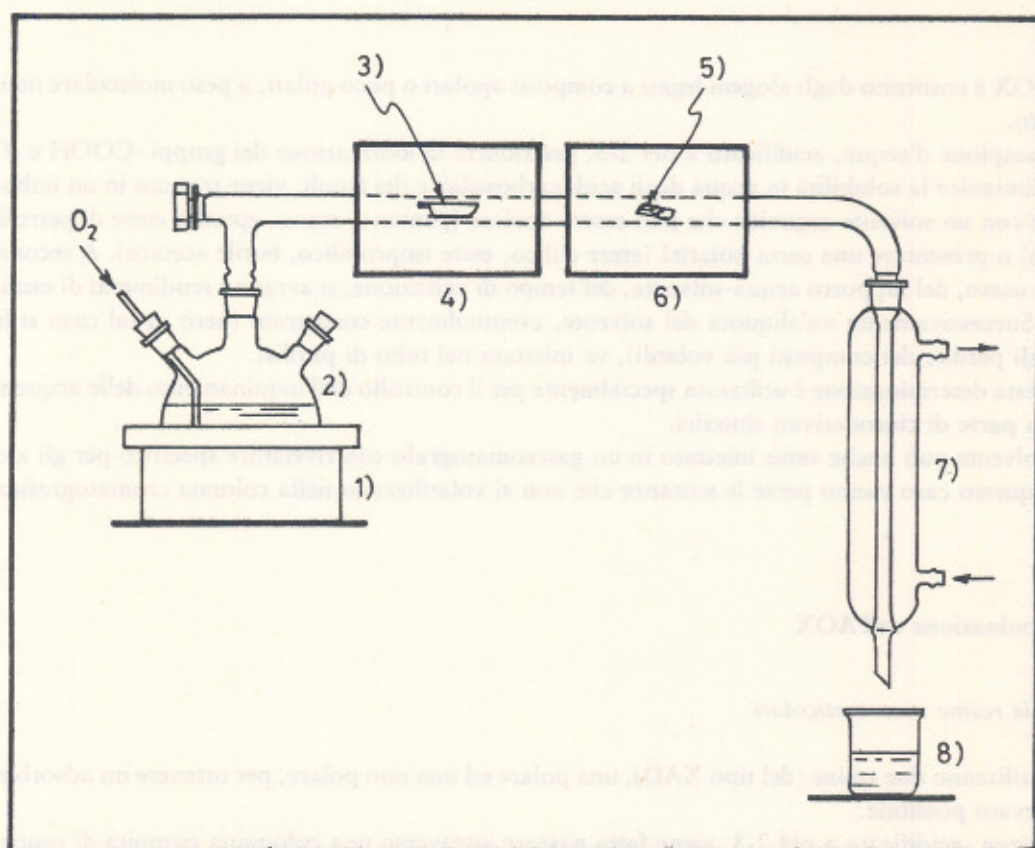


Fig. 2 - Apparecchiatura di piroidrolisi  
 1) Sorgente di calore  
 2) campione  
 3) carbone  
 4) forno a temperatura regolabile  
 5) lama di quarzo platinata  
 6) forno a temperatura fissa (1000°C)  
 7) refrigerante  
 8) recipiente con soluzione assorbente

Nel 1976, sempre nello stesso istituto, veniva messo a punto un nuovo sistema di arricchimento (Kühn, et al., 1977), basato sull'adsorbimento su carbone in polvere degli alogenoderivati contenuti in volumi relativamente ridotti di acqua. Una quantità d'acqua di 5-20 litri, a seconda del contenuto di alogenoderivati presenti, veniva portata a pH 5 con acido solforico e tenuta sotto agitazione per 1 ora con 2 g di carbone attivo in polvere. Successivamente veniva effettuata una flocculazione a pH 6,5 con solfato di alluminio e con un polielettrolita organico; il materiale decantato veniva raccolto su un filtro e poi sottoposto al processo di pirolisi, riportato in Fig. 2. La determinazione dell' $X^-$  veniva effettuata con un elettrodo selettivo ai cloruri; il limite di rivelabilità si aggirava intorno a 20  $\mu\text{g/l}$ .

Questo metodo veniva in seguito ripreso da ricercatori americani dell'EPA (Dressmann, et al., 1977-1979) e migliorato per quanto riguarda l'eliminazione delle interferenze dei cloruri inorganici mediante aggiunta di nitrato sodico all'acqua; lo ione nitrato sposta infatti lo ione cloruro adsorbito sul carbone attivo. Successivamente il metodo veniva ulteriormente migliorato (Dressmann et al., 1979) (eliminazione della flocculazione, utilizzo di un solo forno, impiego di ossigeno privo di vapore acqueo) e miniaturizzato grazie al sistema di determinazione microcoulometrica degli ioni  $X^-$ .

Secondo il metodo attualmente adottato presso l'Engler Bunte Institut (Baldanf et al., 1978) si opera su 100 ml d'acqua che vengono acidificati con acido nitrico a pH 2 e tenuti sotto agitazione per 1 ora con 50 mg di carbone.

Rispetto al metodo precedente i volumi d'acqua sono stati ridotti di un centinaio di volte, inoltre è stato aumentato il rapporto carbone-acqua (da 0,1 a 0,5 mg di C/ml d'acqua), in modo da aumentare il rendimento di estrazione. Il carbone viene successivamente raccolto su filtro di policarbonato, con pori da 0,45  $\mu\text{m}$ , viene lavato con soluzione di nitrato sodico per togliere i cloruri inorganici e quindi viene trasportato nella navicella del tubo di pirolisi. Il processo di pirolisi/determinazione del  $\text{Cl}^-$  dura solo 10-15'.

Il limite di rivelabilità non dipende tanto dal sistema di rivelazione utilizzato, quanto dal background del carbone e dalla sua riproducibilità. Con un background di 15  $\mu\text{g}$  di Cl per grammo di carbone (massimo accettabile) e corrispondente a un contenuto di 7,5  $\mu\text{g/l}$  di Cl, il limite di rivelabilità è di circa 10  $\mu\text{g/l}$  di Cl.

Il rendimento dell'estrazione può essere seguito mediante misure di carbonio organico sull'acqua trattata con carbone (una riduzione del 90% del carbonio organico rappresenta verosimilmente un recupero del 90% degli alogenoderivati) o effettuando la determinazione con quantità diverse di carbone o infine ripetendo il procedimento una seconda volta sull'acqua trattata.

Questo metodo è utilizzato con qualche variante anche presso il Water Research Centre in Inghilterra (Crane, 1982); viene adottato un rapporto carbone/acqua di 0,2 mg/l, il limite di rivelabilità è di 8  $\mu\text{g/l}$ , la precisione di  $\pm 5 \mu\text{g/l}$ .

Un metodo diverso di adsorbimento su carbone attivo è stato messo a punto negli Stati Uniti da ricercatori della ditta Dohrmann (Takahashi et al., 1980) ed è stato controllato nei laboratori di ricerca dell'EPA.

È stata realizzata un'apparecchiatura, il modello DX-20 (Fig. 3), costituito da due moduli, uno per l'adsorbimento degli alogenoderivati su colonnine riempite di carbone attivo (non riportato in figura), l'altro per l'analisi degli alogeni organici adsorbiti su carbone e degli alogeni organici volatili contenuti in 10 ml d'acqua.

Con il modulo di adsorbimento, che può operare con quattro campioni contemporaneamente, 100 ml d'acqua vengono fatti passare alla velocità di 3 ml/min attraverso due microcolonne di vetro, poste in serie, contenenti ciascuna 40 mg di carbone attivo; il carbone viene successivamente lavato, entro le colonnine, con una soluzione di  $\text{HNO}_3$  per l'eliminazione dei cloruri, e quindi il carbone di ciascuna colonnina viene messo in una navicella di quarzo e poi introdotto nel tubo di combustione del secondo modulo.

Questo non è altro che un dispositivo di pirolisi miniaturizzato, con un sistema microcoulometrico di analisi degli alogeni e indicazione della quantità di alogeno; espressa come cloro, che viene progressivamente titolata nella cella.

La pirolisi dura 10-15 minuti e consta di due fasi: nella prima fase vengono mineralizzati i composti

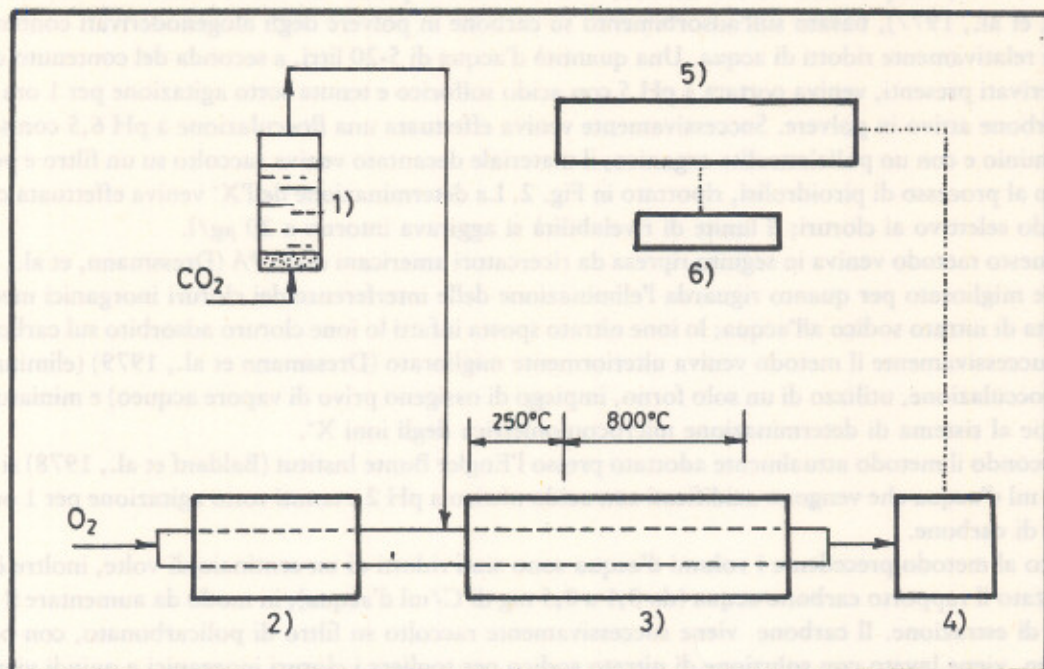


Fig. 3 - Apparecchiature DX-20 per analisi di AOX e VOX.

- 1) Colonna di «stripping»
- 2) Navicella con carbone
- 3) Tubo di combustione
- 4) Cella di titolazione
- 5) Integratore microcoulometrico
- 6) Display.

più volatili, in quanto il carbone viene tenuto ad una temperatura di 250°C, nella seconda fase invece, durante la quale la navicella viene introdotta nella zona più calda (800°C), viene dosato l'alogeno organico non volatile.

La pirolisi del carbone della seconda colonnina serve come controllo, poiché generalmente l'adsorbimento degli alogenoderivati viene completato già con il primo passaggio.

È possibile collegare lo strumento con un registratore, ottenendo così per ogni analisi due picchi, il primo corrispondente agli alogeni organici volatili, il secondo a quelli non volatili.

Nell'analisi del VOX (POX), 10 ml d'acqua, dechlorata con tiosolfato sodico, vengono strippati a 45°C da una corrente di anidride carbonica e i composti volatili sono trascinati nel tubo di pirolisi, percorso da un flusso di ossigeno.

Il limite di rivelabilità nella determinazione dell'AOX (TOX) dipende anche in questo caso dalle impurezze del carbone utilizzato e dalla riproducibilità del valore del background. Poiché con un background di 13 µg di Cl/g di carbone (massimo previsto) si ha una deviazione standard di soli ± 1,5 µg/l, il limite di rivelabilità è di 3 µg/l di cloro.

Il limite di rivelabilità nella determinazione del VOX è invece di 1 µg/l.

## 7. Confronto tra i metodi d'analisi dell'AOX

Il metodo messo a punto presso l'Engler Bunte Institut e quello realizzato dalla Dohrmann nell'apparecchio DX-20 presentano notevoli analogie per quanto riguarda il volume d'acqua utilizzato per l'analisi (100 ml), il rapporto carbone/acqua (0,4 contro 0,5 mg di C per ml d'acqua), il lavaggio con lo ione nitrato, il sistema di pirolisi e la rivelazione degli alogenuri inorganici.

È invece diverso il sistema di contatto carbone-acqua e il tempo di contatto utilizzato nel sistema tedesco è circa il doppio dell'altro.

L'apparecchiatura DX-20 presenta però alcuni indubbi vantaggi: permette un notevole risparmio di tempo all'operatore, in quanto le operazioni di adsorbimento sono estremamente semplici e semiautomatizzate, inoltre offre la possibilità di una determinazione estremamente semplice e rapida del VOX.

Nella determinazione dell'AOX il limite di rivelabilità è pressappoco lo stesso (migliore di 10 µg/l) e comunque in tutti e due i casi è legato al background del carbone e alla sua riproducibilità.

Sul recupero degli alogenoderivati è stato fatto un unico confronto, utilizzando dei campioni di acqua clorata. I risultati ottenuti nei laboratori dell'EPA mostrano un'ottima correlazione.

AOX (µg/l di Cl)

Metodo	Metodo
DX-20	Kühn-Dressmann
89	88
107	108
111	106
97	106
110	117

## 8. La determinazione degli alogenoderivati nelle acque: risultati e prospettive

La scoperta dei trihalometani nelle acque clorate, avvenuta quasi una decina di anni or sono, ha stimolato l'interesse di ricercatori e pubbliche amministrazioni verso l'estesa classe degli alogenoderivati, già oggetto di indagine, però limitatamente al gruppo degli insetticidi clorurati.

Numerose indagini, spesso svolte in modo frammentario e con poco coordinamento, hanno messo in luce estese contaminazioni di falde sotterranee da parte di alcuni solventi clorurati e preoccupanti quantità di cloroformio e altri alogenoderivati in acque superficiali clorate.

Dubbi e interrogativi sulla validità della clorazione hanno stimolato l'interesse sui sistemi di disinfezione alternativi e sulla rimozione di questi inquinanti.

Il problema della tossicità a lungo termine, derivante dall'assunzione giornaliera di piccole quantità di alogenoderivati non è stato ancora risolto, però l'orientamento generale è quello di tenere sotto stretto controllo questa classe di sostanze, fissando comunque dei limiti nelle acque di scarico, in quelle superficiali e in quelle potabili.

Poiché si tratta di un numero estremamente grande di sostanze, molte delle quali sconosciute, l'indirizzo prevalente è quello di caratterizzarle mediante un unico parametro. Che questo parametro debba essere l'alogeno organico è fuori discussione, si tratta però di uniformare e standardizzare i metodi analitici in modo da ottenere dati confrontabili, soprattutto con i limiti di legge che verranno fissati.

Si tratta chiaramente di una problematica nuova e complessa, tutta da definire nei termini analitici, tossicologici, legislativi.

Sui risultati fin qui ottenuti, in base alle indagini svolte in alcuni specifici settori della gestione delle acque, e su quelle che possono essere le prospettive future viene qui di seguito fatta una breve scorsa.

### 9. Acque di scarico

La necessità di fissare un limite alle sostanze clorate negli effluenti urbani e industriali è stata parzialmente recepita dalla Legge 319 che fissa un limite di 0,05 mg/l per i pesticidi clorurati e di 1 mg/l per i solventi clorurati. Non si fa cenno invece alle sostanze clorate sintetiche diverse da quelle indicate né ai prodotti della clorazione delle acque che potrebbero essere presenti, anche in concentrazioni rilevanti, in effluenti urbani non depurati e clorati, oppure in particolari processi industriali, come quelli di sbianca della cellulosa.

Se si considera che mediamente si formano 1-2 parti di cloro organico per 100 parti di carbonio organico in un'acqua clorata, e che il carbonio organico in un liquame di media forza si aggira intorno ai 100 mg/l, non è da sorprendersi di trovare in un liquame clorato valori di cloro organico superiori al mg/l e quindi quantità di sostanze clorate superiori al limite di 1 mg/l, fissato dalla Legge 319 per i solventi clorurati.

Per quanto riguarda la presenza negli scarichi di cloroderivati diversi dai pesticidi clorurati e dai solventi clorati, si fa notare che l'EPA, negli Stati Uniti, ha previsto il controllo negli scarichi di 129 inquinanti, di cui ben 66 sono cloroderivati. Di questi 25 sono pesticidi e PCB, 15 i solventi clorurati e 26 altri cloroderivati, in particolare aromatici. Poiché il numero delle sostanze da analizzare è estremamente elevato e le tecniche previste sono estremamente sofisticate, non si ritiene possibile che in Italia venga seguita la strada intrapresa negli Stati Uniti; più realistico e pratico appare invece un controllo imperniato sulla misura di uno o più parametri specifici per l'inquinamento da cloro organico (VOX, EOX, AOX).

### 10. Acque superficiali

Sull'inquinamento delle acque superficiali da parte di cloroderivati sono state condotte numerose indagini in Germania, soprattutto sull'acqua del Reno, il più importante ma anche il più inquinato fiume tedesco. I dati riportati nella Tab. 1 risalgono ad alcuni anni or sono (Kühn et al., 1975), quando ancora non erano state perfezionate le tecniche di analisi del cloro organico, tuttavia essi sono comunque molto significativi.

È stato utilizzato un metodo di adsorbimento in continuo su colonne riempite di carbone attivo granulare e su una frazione del carbone è stata determinata la quantità di sostanza organica estraibile (con un solvente polare e con un solvente apolare) e il cloro organico adsorbito. I risultati riportati in tabella indicano chiaramente il progressivo deterioramento della qualità dell'acqua del Reno, procedendo dal lago di Costanza verso la foce.

Su certi campioni è stato determinato anche il cloro organico apolare (parametro correlabile con l'EOX) che è risultato mediamente il 10-20% del cloro organico complessivamente adsorbito, ma con percentuali maggiori in acque con grosso inquinamento industriale. Questo dato è molto interessante perché ci dimostra che il parametro EOX può essere assunto quale indicatore dell'inquinamento delle acque superficiali da parte di cloroderivati di origine industriale.

Molto probabilmente questa è una delle motivazioni per cui tale parametro è stato inserito nella direttiva della CEE sulle acque superficiali destinate al consumo umano, fatta propria dalla nostra le-

gislazione col DPR 3/7/82.

Tab. 1 - Analisi effettuate su alcuni fiumi della Germania

Corso d'acqua	Sostanza organica adsorbita ed estratta dal carbone attivo (mg/l)	Alogeni organici ( $\mu\text{g/l}$ )
Bodensee	1,5	6
Reno a Basilea	3,1	93
Reno a Colonia	5,8	192
Reno a Duisburg	9,0	228
Danubio a Leipheim	2,6	47
Neckar a Ludwigburg	6,2	48
Ruhr a Mühlheim	7,5	160
Fulda a Kassel	5,0	35
Weser a Brema	7,0	200

## 11. Acque sotterranee

Sull'importanza della determinazione dei cloroderivati nelle acque sotterranee, utilizzate per l'approvvigionamento idrico, non vale la pena dare molte spiegazioni perché l'argomento è stato ampiamente sviluppato anche dalla stampa quotidiana. Trielina, tetracloroetilene, 1, 1, 1-tricloroetano ed altri solventi clorurati volatili costituiscono ormai una piaga che affligge numerose falde sotterranee italiane e non solo italiane.

Sulle quantità massime ammissibili nell'acqua potabile non esiste alcun riferimento nella circolare 33 del Ministero della Sanità (il limite di 200  $\mu\text{g/l}$  per l'estratto cloroformico non comprende queste sostanze che vanno perse con l'evaporazione del solvente!) e nemmeno dalla direttiva della CEE del 15/7/80, sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, si possono trarre molte indicazioni. Al parametro 32, designato con la dizione «altri composti organoclorurati che non rientrano nel parametro 55» (leggi antiparassitari e prodotti assimilabili) è fissato un limite, come numero guida, di 1  $\mu\text{g/l}$ . Si tratta di un valore utopistico, che esula completamente dalla realtà quotidiana di chi gestisce un acquedotto.

Molto realisticamente le autorità sanitarie della provincia di Milano hanno fissato un limite massimo di 200  $\mu\text{g/l}$  per i solventi clorurati nelle acque, laddove negli USA, prima della scoperta di ingenti quantità di trielina nel sottosuolo, alcuni stati avevano fissato un limite di pochi microgrammi per litro!

Poiché non è stato possibile dare risposte convincenti agli interrogativi posti dalla tossicità a lungo termine di queste sostanze, il criterio più ragionevole da adottare in simili circostanze è quello di condurre una indagine conoscitiva sulla reale contaminazione delle acque, di ridurre il prelievo dai pozzi più contaminati, ricorrendo nei limiti delle possibilità tecniche ed economiche ad altre fonti, e di combattere l'inquinamento alla fonte, creando strutture per la raccolta dei rifiuti industriali e promuovendo campagne di informazione.

I sistemi di rimozione di questi inquinanti sono noti (carboni attivi e stripping), ma risultano estremamente dispendiosi.

Il metodo correntemente usato per il controllo di questi solventi è quello gascromatografico con rivelatore a cattura di elettroni; si utilizza preferibilmente la tecnica dello spazio di testa perché l'analisi in questo modo può venire automatizzata.

Un inconveniente che si presenta è quello dell'estrema sensibilità del rivelatore ECD per alcuni composti che presentano un elevato rapporto Cl/C, e viceversa una scarsa risposta per le molecole con bassi rapporti Cl/C, come nel caso del diclorometano e dell'1, 2-dicloroetano, per cui c'è il rischio che quantità non irrilevanti di questi ultimi composti sfuggano all'analisi.

Quando non sia necessario conoscere le concentrazioni dei singoli solventi clorurati, la determinazione del VOX si presenta come una interessante e valida alternativa al più noto procedimento gascromatografico. I vantaggi sono costituiti da una elevata sensibilità nei confronti di tutte le molecole clorate e dalla rapidità e semplicità di esecuzione.

## 12. Acque potabili

La maggior parte delle ricerche condotte dal 1974 fino ad alcuni anni or sono sull'argomento «formazione di alogenoderivati in seguito alla clorazione delle acque» erano incentrate sui trialometani, perché presenti in quantità maggiori rispetto a tutti gli altri contaminanti normalmente individuati nelle acque e inoltre perché identificabili e quantificabili con relativa facilità.

Solo in pochi istituti di ricerca si cercava di affrontare in modo più globale il problema con la messa a punto di tecniche per la determinazione del cloro organico nelle acque. Già i primi risultati delle determinazioni di AOX permettevano di verificare l'ipotesi espressa da più parti, cioè che i trialometani sono solo la parte visibile di un iceberg sommerso, costituito da tutte le altre molecole alogenate formatesi con la clorazione.

Per dare una dimensione quantitativa al problema si riportano nella Tab. 2 i risultati delle determinazioni di alogeni organici, effettuate con un'apparecchiatura DX-20 sulle acque del fiume Delaware, utilizzate a scopo potabile.

Tab. 2 - Analisi di alogeni organici effettuate sull'acqua del Delaware

Tipo di acqua	VOX	AOX	AOX	TOC
	µg/l	µg/l	VOX	
Acqua greggia	1	12	12	3,2
Clorata e sedimentata	104	318	3,0	2,3
Filtrata su C nuovo	15	74	4,9	1,0
Filtrata su C rigenerato	26	78	3,0	1,2

L'acqua del fiume, che presenta modeste quantità di alogenoderivati, espressi come VOX e AOX,



dopo la clorazione denota un vistoso aumento della quantità di alogeni organici, sia volatili che adsorbibili.

Il successivo trattamento con carbone attivo produce un notevole miglioramento della qualità dell'acqua, però nell'acqua potabilizzata rimangono ancora notevoli quantità di alogenoderivati, in concentrazioni ben superiori a quelle preesistenti nell'acqua greggia.

Il fatto che la riduzione percentuale della quantità di alogeni organici sia maggiore di quella del carbonio organico sta ad indicare, che nel caso specifico, gli alogenoderivati formati con la clorazione presentano mediamente una polarità minore (e quindi una maggiore capacità di adsorbimento sul carbone) rispetto alle altre molecole organiche presenti nell'acqua del fiume.

Poiché al VOX generalmente contribuiscono in modo determinante gli alogeni dei trialometani, si può affermare che nell'acqua clorata del fiume Delaware il rapporto AOX/Cl-THM è almeno di 3, pertanto in accordo con i risultati ottenuti da altri ricercatori su acque clorate, tutti situati nell'intervallo 3-11.

Se consideriamo un valore medio di 7, tra l'altro ottenuto clorando una soluzione di acidi umici, principali precursori dei trialometani, ci rendiamo conto che questo problema, specialmente per quanto riguarda le implicazioni igienico-sanitarie, non può e non deve essere limitato ai soli trialometani.

È relativamente recente (Trehy, M.C., et al., 1981) l'identificazione e quantificazione in acque superficiali e sotterranee trattate con cloro di altri alogenoderivati volatili oltre ai trialometani; si tratta dei cosiddetti aloacetoni,  $\text{CHX}_2 - \text{CN}$ , sostanze mutagene all'Ames test, che si presentano nei cromatogrammi relativi all'analisi dei THM come picchi interferenti.

### 13. Indagini svolte dall'acquedotto di Trieste

Di fronte alle notizie allarmanti che nel 1976 provenivano da oltre oceano circa la presenza di sostanze cancerogene in acque trattate con cloro, alcune aziende acquedottistiche italiane, tra cui l'ACEGA di Trieste, davano inizio ad un programma comune di indagine, sia conoscitiva che sperimentale, sul problema (Castaldi, M., et al. 1977, Gemiti, F., 1980 et 1982). Agli inizi del 1978, presso il laboratorio di analisi dell'ACEGA, veniva dato il via all'indagine sperimentale con lo scopo di determinare nelle acque gregge e clorate:

- a) la concentrazione di THM e solventi clorurati;
- b) la quantità di alogeno organico.

I risultati ottenuti vengono riportati qui di seguito, nelle loro linee essenziali.

a) La determinazione dei THM, effettuata mediante G.C. di un estratto pentanico o dello spazio di testa, ha messo in evidenza che la concentrazione di queste sostanze nell'acqua potabile di Trieste è oltre modo modesta rispetto ai valori individuati negli acquedotti degli Stati Uniti e risulta mediamente pari a  $6 \mu\text{g}/\text{l}$ , egualmente distribuiti tra cloroformio, diclorobromometano, dibromoclorometano e tracce di bromoformio. I solventi clorurati (trielina, tetracloroetilene, 1, 1, 1-tricloroetano) ammontano complessivamente a  $2 \mu\text{g}/\text{l}$ .

b) Un primo approccio nella determinazione del cloro organico nelle acque è stato fatto con l'analisi elementare del cloro, mediante la tecnica di Schöniger, sugli estratti cloroformici delle acque, portati a secchezza. I risultati ottenuti si riferiscono ad una piccola frazione dell'AOX e cioè al cloro organico apolare, non volatile, estraibile con cloroformio dopo adsorbimento su carbone attivo granulare. Nell'acqua di rete il suo valore è risultato di circa  $2 \mu\text{g}/\text{l}$ .

Il completamento dell'indagine è stato realizzato nel 1980 con la determinazione dell'AOX secondo la tecnica «macro» messa a punto da Kühn e migliorata nel 1977 da ricercatori americani dell'EPA (2 - 3). L'adsorbimento degli alogenoderivati è stato effettuato con carbone in polvere, utilizzando 1,5 g di car-

bone per 15 litri d'acqua; il carbone è stato successivamente lavato con soluzione di nitrato sodico e sottoposto al processo di piroidrolisi e l'alogeno inorganico titolato con soluzione di perclorato di mercurio. Il limite di rivelabilità del metodo si aggirava intorno a  $2 \mu\text{g/l}$  di Cl, il valore del background del carbone era di circa  $10 \mu\text{g/l}$ .

Le determinazioni sono state effettuate sulle acque gregge e clorate; la clorazione, effettuata in laboratorio mediante ipoclorito di sodio, è stata condotta oltre il punto di break-point, situato a valori inferiori a  $0,5 \text{ mg/l}$ . I campioni sono stati addizionati di  $2 \text{ mg/l}$  di cloro, tenuti a temperatura ambiente per 24 ore e successivamente dechlorati con tiosolfato sodico.

I dati più significativi relativi al VOX, determinato per via gascromatografica (Cloro dei THM e solventi clorurati), all'AOX, e all'incremento di AOX rispetto al cloro dei THM sono riportati in Tab. 3.

Tab. 3 - Analisi VOX e AOX mediante G.C. e adsorbimento su C/piroidrolisi

Tipo d'acqua	Acque gregge		Acque clorate		AOX	$\frac{\Delta\text{-AOX}}{\text{Cl-THM}}$	
	VOX	AOX	VOX	AOX			
	Cl-THM	Cl-Sol	Cl-THM	Cl-Sol			
<i>Acque carsiche</i>							
Sardos	0	2	4	3	2	20	5,3
Timavo	0	1	9	7	1	52	6,1
Sablici	0	1	4	11	1	40	3,3
<i>Acque di falda</i>							
Begliano	0	0	1	1	0	4	3,0
<i>Acqua di rete</i>							
	0	2	4	3	2	18	5,3

Dall'esame dei risultati si ricava quanto segue:

Le acque sotterranee della falda del basso Friuli presentano non solo un'elevata purezza per quanto riguarda il basso contenuto di materiale organico disciolto (non riportato in tabella) e l'assenza di solventi clorurati, ma anche una scarsa reattività al cloro.

Le acque carsiche invece, pur presentando modesti indici di inquinamento, mostrano una più spiccata tendenza alla formazione di alogenoderivati.

Delle tre acque esaminate, quella del Sardos produce meno alogenoderivati, quella del Timavo invece le quantità maggiori.

L'acqua del Sablici, che scorre per qualche chilometro in terreno torboso, ove presumibilmente si arricchisce di sostanze umiche, produce quantità maggiori di trialometani e il rapporto  $\Delta\text{-AOX/Cl-THM}$ , che nelle altre acque era di 5-6, si riduce a 3,3.

Un ulteriore ampliamento dell'indagine sugli alogeni organici nelle acque clorate veniva effettuato verso la fine del 1980, grazie alla disponibilità, per un tempo però limitato, dell'apparecchio DX-20 della ditta Dohrmann. I risultati ottenuti sono stati compendati nella Tab. 4.

Purtroppo non è stato possibile, per motivi di tempo, effettuare analisi comparate con il metodo «macro» utilizzato precedentemente, comunque sulla base di alcuni parametri, quali il TOC, l'ossidabilità, la produzione di THM, esaminati in ambedue le indagini, riteniamo abbastanza corretto un confronto dei risultati.

Tab. 4 - Analisi VOX (POX) e AOX (TOX) mediante apparecchio DX-20

Tipo d'acqua	TOC (mg/l)	Cl-THM ( $\mu\text{g/l}$ )	VOX ( $\mu\text{g/l}$ )	AOX ( $\mu\text{g/l}$ )	$\frac{\Delta\text{AOX}}{\text{Cl-THM}}$	$\frac{\Delta\text{AOX}}{\text{TOC}}$ (%)
<i>Acque carsiche</i>						
Sardos + Cl	0,6	3	11	39	10	5,2
Timavo + Cl	1,2	6	16	87	12	6,0
Sablici + Cl	0,6	8	18	100	11	15
<i>Acqua di rete</i>						
	0,5	2	5	32	12	5,0

Dall'esame delle Tabb. 3 e 4 si evidenzia quanto segue:

1) Rispetto al metodo dell'adsorbimento su carbone in polvere la determinazione dell'AOX, effettuata mediante l'apparecchio DX-20, ha presentato un rendimento di estrazione superiore al 100%. Presumibilmente il basso rendimento del metodo «macro» è imputabile al pH relativamente elevato dell'acqua durante la prova di adsorbimento, al basso rapporto carbonio/acqua e forse anche al tipo di carbone impiegato.

2) il valore del VOX è circa il doppio del cloro legato ai THM e solventi clorurati. Solo un paziente lavoro di indagine potrebbe individuare il motivo o i motivi di queste differenze che potrebbero essere causate da:

- scarso rendimento di estrazione della tecnica con pentano (comunque non inferiore al 70-80%);
- presenza di cloroderivati poco sensibili al rivelatore ECD;
- presenza di THM più complessi (cloro-bromo-iododerivati o di aloacetoni-trili) confermata sui gascromatogrammi da alcuni picchi non identificati.

3) La produzione di alogenoderivati dipende solo in parte dalla concentrazione di sostanze organiche disciolte, misurate mediante l'analisi del TOC; gioca un ruolo altrettanto importante il tipo di materiale organico disciolto: significativo il fatto che l'acqua del Sablici presenti un VOX superiore a quello del Timavo, nonostante abbia un TOC nettamente inferiore.

4) Il rapporto  $\Delta\text{AOX}/\text{Cl-THM}$  è superiore a 10 in tutte le acque esaminate, a conferma che i THM sono solo una piccola frazione degli alogenoderivati formati.

5) Il rapporto percentuale  $\Delta\text{AOX}/\text{TOC}$  è del 6% per le acque del Sardos e Timavo e addirittura del 15% per quelle del Sablici.

Specialmente per queste ultime acque ciò significa che l'ingresso del cloro nelle molecole organiche presenti è massiccio, anche se fortunatamente le quantità globali di alogenoderivati sono ridotte.

### Bibliografia

BALDAUF, G. et al. (1980): «Analytische Erfassung von organischen Halogenverbindungen in Wässern» — Heft 15, Teil 2 der Veröffentlichungen des Bereichs und Lehrstuhls für Wasserchemie — Engler Bunte Institut der Universität Karlsruhe.

CASTALDI, M. & GEMITI F. (1977): «I cloroderivati organici e in particolare gli alometani nelle acque potabili», *Atti 5° Convegno Nazionale Aziende Acquedotti Municipali, Trieste 1977*.

CRANE, R.I. (1982): «The determination of organic halide in water», *Water Research Centre*, 378-M.

DRESSMAN, R.C. et al. (1977): «An evaluation of the determination of total organic chlorine in water by adsorption onto granular activated carbon, pyrolysis, and chlorine ion measurement», in *Water quality in the distribution system, Technology Conference Proceedings, AWWA, Philadelphia*.

DRESSMAN, R.C. et al. (1979): «The analysis of organohalides (OX) in water as a group parameter», *Water Quality Technology Conference, AWW, Philadelphia*.

GEMITI, F. (1980): «Formazione di alogenoderivati in processi di trattamento delle acque», *Acqua e Aria*, (1) 49-58.

GEMITI, F. (1982): «La determinazione del cloro organico nelle acque sottoposte a clorazione», *Atti del convegno: Trattamento delle acque per uso potabile e degli effluenti industriali: aggiornamento sui processi di disinfezione*, Gruppo italiano di spettrometria di massa in biochimica e medicina, Milano.

KÜHN, W. (1974): «Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohle» - Tsi di dottorato, Karlsruhe.

KÜHN, W. et al. (1977): «Untersuchungen zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlor mit Hilfe eines neuartigen Anreicherungsverfahrens», n. 6, 192-194.

KÜHN, W. et al. (1975): «Wasser und Abwasser Forschung», «Untersuchungen zur Bedeutung der organischen Chlorverbindungen und ihrer Adsorbierbarkeit», *Vom Wasser*, 45, 217.

TAKAHASHI, Y. et al. (1980): «Measurement of total organic halides (TOX) and purgeable organic halides (POX) in water using carbon adsorption and microcoulometric detection», *Pubbl. Dohrmann Envirotech*.

TREHY, M.L. & BIEBER, R.J. (1981): «Detection, identification and quantitative analysis of dihaloacetonitriles in chlorinated natural water». in: L.h. Kith (ed.): *Advances in the identification and analysis of organic pollutants in Water*, vol. II (Ann Arbor Science).

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A</b>			
<b>(Parte generale)</b>			
A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	—	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
<b>Sezione B</b>			
<b>(Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
<b>Sezione C</b>			
<b>(Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	—
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	—
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	—
C-013	Magnesio	1972	—
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1979
C-016	Molibdeno	—	—
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979
C-019	Potassio	1972	—
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979
C-022	Sodio	1972	—
C-023	Stagno	1972	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata per pagamento contro assegno.

(•) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D</b>			
<b>(Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
<b>Sezione E</b>			
<b>(Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	
E-004	Oli minerali	—	
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
<b>Sezione F</b>			
<b>(Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

**INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (\*)**

Codice	Parametro	Anno di pubblicazione
—	<b>Indicazioni generali:</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico-fisiche</b>	
110	Trasparenza	
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche:</b>	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230	Cromo	
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche:</b>	
300	Azoto ammoniacale	
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice disciolta	1983
<b>400</b>	<b>Composti organici:</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	
550	Enterovirus	
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità:</b>	
610	Saggio di ittiotossicità	

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 499.32.55). La spedizione viene effettuata per pagamento contro assegno.

