

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque
**Metodi analitici
per le acque**
notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 5 - N. 3

Luglio-Settembre 1985

- Proposte di natura tecnica per l'attuazione della direttiva comunitaria 78/659 CEE concernente la qualità delle acque dolci che richiedono protezione o miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci (Gruppo di Lavoro: T. La Noce (Coordinatore), G. Chiaudani, S. Galassi, A. Liberatori e R. Pagnotta).
- Metodologie per la certificazione di apparecchiature e mezzi di controllo della qualità delle acque (a cura di A. Liberatori).
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Technical proposals for the 78/659 EEC Directive concerning the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life. (Working Group: T. La Noce (Co-ordinator), G. Chiaudani, S. Galassi, A. Liberatori and R. Pagnotta).*
- *Methodologies for the certification of apparatuses and systems for water quality control (by A. Liberatori).*
- «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

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'ammmodernamento 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.

PROPOSTE DI NATURA TECNICA PER L'ATTUAZIONE DELLA DIRETTIVA COMUNITARIA 78/659/CEE CONCERNENTE LA QUALITÀ DELLE ACQUE DOLCI CHE RICHIEDONO PROTEZIONE O MIGLIORAMENTO PER ESSERE IDONEE ALLA VITA DEI PESCI

Gruppo di Lavoro:

La Noce, T.* (coordinatore); Chiaudani, G.**; Galassi, S.***; Liberatori, A.* e Pagnotta, R.*

* Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR-Roma

** Dipartimento di Biologia, Università-Milano

*** Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR-Brugherio

Riassunto

In questa nota è riportata l'elaborazione degli allegati alla direttiva CEE 78/659, concernente la qualità delle acque dolci che richiedono protezione o miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci, effettuata da un gruppo di lavoro operante presso l'IRSA. L'elaborato accoglie interamente le prescrizioni della direttiva CEE e introduce modifiche e integrazioni suggerite dal progresso tecnico e scientifico.

Summary

The elaboration of the annexes to 78/659 EEC directive concerning the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life is reported. This note was drawn up by a working group of the Water Research Institute. The text completely repropose the EEC directive and inserts integrative modifications on the basis of the scientific and technical progress.

Nel quadro delle direttive ambientali, emanate dal Consiglio delle Comunità europee, rivolte anche a realizzare gli obiettivi di qualità ambientali (*) — intesi come l'uso o gli usi, come identificati dalle competenti autorità, per i quali un corpo idrico o tratto di esso deve essere idoneo — un posto particolare occupa la direttiva Comunitaria 78/659/CEE del 18 luglio 1978 (**), concernente «la qualità delle acque dolci che richiedono protezione o miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci».

L'Italia si accinge, anche se con notevole ritardo, a trasferire nel proprio ordinamento giuridico questa importante direttiva. In questa occasione l'IRSA è stata incaricata di rivedere gli allegati tecnici alla luce del progresso tecnico e scientifico e di suggerire modifiche ed integrazioni, nel rispetto del dettato dell'art. 9 di detta direttiva, specialmente per la parte che riguarda la possibilità di «fissare disposizioni per parametri diversi da quelli stabiliti dalla direttiva» in questione.

(*) Vedasi all'uopo quanto disposto dall'art. 7 della direttiva-quadro comunitaria 76/464/CEE del 4 maggio 1976, concernente «l'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose scaricate nell'ambiente idrico della Comunità».

(**) In Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee, L. 222 del 18 agosto 1978.

Nella versione originale la direttiva prende in considerazione 14 parametri, ma solo per alcuni di essi vengono dati valori numerici o nella colonna «G» (valore guida) o nella colonna «I» (valore imperativo, cioè obbligatorio). Più particolarmente la situazione nella direttiva originale è così sintetizzabile:

Parametri obbligatori (I):

Temperatura-Ossigeno disciolto-pH-Ammoniaca non ionizzata- Ammoniaca totale-Cloro residuo totale-Zinco totale.

Parametri guida (G):

Ossigeno disciolto-Solidi sospesi-BOD₅-Nitrati-Ammoniaca non ionizzata-Ammoniaca totale-Rame disciolto.

Parametri senza valori numerici in «G» ed «I»:

Fosforo totale-Composti fenolici-Idrocarburi da petroli.

I valori numerici, che compaiono in direttiva, sono stati rispettati nella presente proposta, salvo il valore imperativo del cloro residuo per il quale è stato proposto il limite di 4 µg/l di HOCl anziché 5 µg/l per le ragioni esposte nell'apposita nota esplicativa. Del resto il limite di 4 µg/l come HOCl corrisponde a quello consigliato da EIFAC (European Inland Fisheries Advisory Commission).

Tutte le altre modifiche ed integrazioni proposte, rispondono alle esigenze del progresso tecnico e scientifico ed alla costante preoccupazione di rendere il testo chiaro ed accessibile a tutti gli operatori.

Al momento non si conosce se tutte le osservazioni e proposte verranno accettate al livello di Comitato interministeriale, in ogni caso si pensa che lo studio abbia una sua validità soprattutto perché rappresenta uno dei primi meditati tentativi di rielaborazione di una direttiva tecnica nel processo di adattamento all'ordinamento interno.

ALLEGATO I
ELENCO DEI PARAMETRI

(I valori limite rappresentano le concentrazioni massime ammissibili, salvo diversa indicazione)

Parametri	Unità	Acque per Salmonidi		Acque per Ciprinidi		Metodo di analisi e rilevamento	Frequenza minima di campionam. e di misura	Riferimento in note esplicative
		G	I	G	I			
1. Temperatura (a) (aumento)	Δ °C		1,5		3	Termometria	Settimanale	(1)
Temperatura (b) (massima)	°C		21,5		28			
Temperatura (c) (periodi di riproduzione)	°C		10		10			
2. Ossigeno	mg/l O ₂	≥9(50%) ≥7(100%)	≥9(50%)	≥8(50%) ≥5(100%)	≥7(50%)	Volumetria (Metodo di Winkler) Elettrometria (Elettrodi specifici)	Mensile	(2)
3. pH	—		6-9(°)		6-9(°)	Potenziometria	Mensile	(3)
4. Materiali in sospensione	mg/l	25(°)	60(°)	25(°)	80(°)	Gravimetria	Mensile	(4)
5. BOD ₅	mg/l O ₂	3	5	6	9	Volumetria (determinazione dell'ossigeno secondo Winkler)	Mensile	(5)
6. Fosforo totale	mg/l P	0,07		0,14		Spettrofotometria di assorbimento molecolare	Mensile	(6)
7. Nitriti	mg/l NO ₂	0,01	0,88	0,03	1,77	Spettrofotometria di assorbimento molecolare (Metodo alla N-I-nafiletilendiammina e sulfanilammide)	Mensile	(7)
8. Composti fenolici	mg/l come C ₆ H ₅ OH	0,01		0,01		Spettrofotometria di assorbimento molecolare	Mensile	(8)
9. Idrocarburi di origine petrolifera	mg/l	0,2		0,2		Spettrometria IR Esame visivo Esame gustativo	Mensile	(9)
10. Ammoniaca non ionizzata	mg/l NH ₃	0,005	0,025	0,005	0,025	Spettrofotometria di assorbimento molecolare (Metodo al blu di indofenolo - oppure - Metodo di Nessler)	Mensile	(10)
11. Ammoniaca totale	mg/l NH ₄	0,04	1	0,2	1	Spettrofotometria di assorbimento molecolare (Metodo al blu di indofenolo - oppure - Metodo di Nessler)	Mensile	(11)
12. Cloro residuo totale	mg/l come HOCl		0,004		0,004	Spettrofotometria di assorbimento molecolare o volumetria (Metodo DPD: N,N-dietil-p-fenilendiammina)	Mensile	(12)

Segue ALLEGATO I

Parametri	Unità	Acque per Salmonidi		Acque per Ciprinidi		Metodo di analisi e rilevamento	Frequenza minima di campionam. e di misura	Riferimento in note esplicative
		G	I	G	I			
13. Tensioattivi (anionici)	mg/l come MBAS	0,2		0,2		Spettrofotometria di assorbimento molecolare (Metodo al blu di metilene)	Mensile	(13)
14. Arsenico	µg/l As		50		50	Spettrofotometria di assorbimento atomico Spettrofotometria di assorbimento molecolare (Metodo al dietilditiocarbammato di argento)	Mensile	(14)
15. Cadmio totale*	µg/l Cd	0,2	2,5	0,2	2,5	Spettrofotometria di assorbimento atomico (Previa complessazione con pirrolidinditiocarbammato di ammonio ed estrazione con metilisobutilchetone)	Mensile	(14)
16. Cromo totale**	µg/l Cr		20		100	Spettrofotometria di assorbimento atomico (Previa complessazione con pirrolidinditiocarbammato di ammonio ed estrazione con metilisobutilchetone)	Mensile	(14)
17. Mercurio totale*	µg/l Hg	0,05	0,5	0,05	0,5	Spettrofotometria di assorbimento atomico (Su vapori freddi)	Mensile	(14)
18. Nichel	µg/l Ni		75		75	Spettrofotometria di assorbimento atomico	Mensile	(14)
19. Piombo	µg/l Pb		10		50	Spettrofotometria di assorbimento atomico (Previa complessazione con pirrolidinditiocarbammato di ammonio ed estrazione con metilisobutilchetone)	Mensile	(14)
20. Rame	µg/l Cu		40		40	Spettrofotometria di assorbimento atomico	Mensile	(14)
21. Zinco totale*	µg/l Zn		300		400	Spettrofotometria di assorbimento atomico	Mensile	(14)

ABBREVIAZIONI: G = Guida o indicativo - I = Imperativo od obbligatorio.

(*) Conformemente all'art..... sono possibili deroghe; - (*) Totale = Disciolto più particolato; - (**) Cromo Totale = Cr(III) + Cr(VI).

OSSERVAZIONI DI CARATTERE GENERALE: Occorre rilevare che nel fissare i valori dei parametri si è partiti dal presupposto che gli altri parametri, considerati ovvero non considerati nel presente allegato, sono favorevoli. Ciò significa in particolare che le concentrazioni di sostanze nocive diverse da quelle enumerate sono molto deboli. Qualora due o più sostanze nocive siano presenti sotto forma di miscuglio, è possibile che si manifestino, in maniera rilevante, effetti additivi, sinergici o antagonistici.

LE METODICHE ANALITICHE E DI CAMPIONAMENTO da impiegarsi nella determinazione dei parametri sono quelle descritte nei volumi «Metodi analitici per le acque» pubblicati dall'Istituto di Ricerca sulle Acque (CNR) Roma, e successivi aggiornamenti.

Note esplicative ai parametri dell'allegato I

(Integrano le prescrizioni figuranti nel prospetto di detto allegato)

- (1) - devono essere evitate variazioni troppo brusche di temperatura;
 - per i corsi d'acqua la temperatura misurata a valle di uno scarico termico su almeno metà della sezione posta a 50 metri dal punto di immissione non deve superare i valori a monte più di quelli indicati in tabella. Per i laghi il gradiente deve essere verificato su tre punti posti su un arco a cinquanta metri dal punto di immissione rispetto alla temperatura di zone non influenzate dallo scarico termico. Inoltre nei punti precedentemente indicati, sia per i fiumi che per i laghi, lo scarico termico non deve avere come conseguenza che la temperatura superi i valori indicati. Il limite di temperatura di 10°C si applica unicamente ai periodi di riproduzione delle specie che hanno bisogno di acqua fredda per la loro riproduzione e solo alle acque che possono contenere tali specie;
 - i limiti di temperatura, per b) e c) nel caso di misure in continuo, possono essere superati per non più del 2% del tempo di misura programmato;
 - la misura termometrica, sia per i fiumi che per i laghi, deve essere effettuata nello strato superficiale compreso tra 0 e 50 cm;
 - in particolari condizioni deroghe, geograficamente limitate, possono essere accordate qualora l'Autorità competente possa provare che ciò non comporterà conseguenze dannose per lo sviluppo equilibrato delle popolazioni ittiche.

- (2) - a) Valore limite «I» - acque per Salmonidi: quando la concentrazione di ossigeno è inferiore a 6 mg/l, le Autorità competenti devono intervenire applicando le disposizioni dell'Art....., paragrafo.....;
- b) Valore limite «I» - acque per Ciprinidi: quando la concentrazione di ossigeno è inferiore a 4 mg/l, le Autorità competenti applicano le disposizioni dell'Art....., paragrafo.....;
- quando si verificano le condizioni previste in (a) e (b) le Autorità competenti devono provare che dette situazioni non avranno conseguenze dannose allo sviluppo equilibrato delle popolazioni ittiche;
- tra parentesi viene indicata la percentuale delle misure in cui debbono essere superati o eguagliati i valori tabellari [e.g. ≥ 9 (50%) significa che almeno nel 50% delle misure di controllo la concentrazione di 9 mg/l deve essere superata];
- campionamento: il campione deve essere rappresentativo delle condizioni di scarsità di ossigeno del giorno di campionamento. Tuttavia se si sospettano variazioni giornaliere sensibili dovranno essere prelevati almeno 2 campioni rappresentativi delle differenti situazioni nel giorno del prelievo.

- (3) - Le variazioni artificiali del pH, rispetto ai valori naturali medi del corpo idrico considerato, possono superare di $\pm 0,5$ unità-pH i valori estremi figuranti nel prospetto dell'allegato I (sia per le acque per Salmonidi che per le acque per Ciprinidi) a condizione che tali variazioni non determinino un aumento della nocività di altre sostanze presenti nell'acqua.

- (4) - Si può derogare dai suddetti limiti nei corpi idrici, in particolari condizioni idrologiche, in cui si verificano arricchimenti naturali senza intervento antropico;
 - i valori limite (G e I per le due sottoclassi) sono concentrazioni medie e non si applicano alle materie in sospensione aventi proprietà chimiche nocive. In quest'ultimo caso le Autorità competenti prenderanno provvedimenti per ridurre detto materiale, se individuata l'origine antropica;

- nell'analisi gravimetrica il residuo, ottenuto dopo filtrazione su membrana di porosità $0,45 \mu\text{m}$ o dopo centrifugazione (tempo 5 min ed accelerazione media di 2.800-3.200 g), dovrà essere essiccato a 105°C fino a peso costante.
- (5) - La determinazione dell'ossigeno va eseguita prima e dopo incubazione di cinque giorni, al buio completo, a 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e senza impedire la nitrificazione.
- (6) - I valori limite «G» riportati possono essere considerati come indicativi per ridurre l'eutrofizzazione;
 - per i laghi aventi profondità media compresa tra 18 e 300 metri, per il calcolo del carico di fosforo totale accettabile, al fine di controllare l'eutrofizzazione, può essere utilizzata la seguente formula:

$$L \leq A \frac{Z}{T_w} (1 + \sqrt{T_w})$$

dove:

- L = carico annuale espresso in mg di P per metro quadrato di superficie del lago considerato;
- Z = profondità media del lago in metri (generalmente si calcola dividendo il volume per la superficie);
- T_w = tempo teorico di ricambio delle acque del lago, in anni, (si calcola dividendo il volume per la portata annua totale dell'emissario);
- A = valore soglia per il contenimento dei fenomeni eutrofici. Per la maggior parte dei laghi italiani «A» può essere considerato pari a 20.

Tuttavia per ogni singolo ambiente è possibile calcolare uno specifico valore soglia (A) mediante l'applicazione di una delle seguenti equazioni: (Il valore ottenuto va aumentato del 50% per i laghi a vocazione salmonicola e del 100% per i laghi a vocazione ciprinicola).

$$\text{Log [P]} = 1,48 + 0,33 (\pm 0,09) \text{Log MEI}^* \text{ alcal.}$$

e

$$\text{Log [P]} = 0,75 + 0,27 (\pm 0,11) \text{Log MEI}^* \text{ cond.}$$

dove:

- P = A = Concentrazione di fosforo totale in $\mu\text{g/l}$;
- MEI alc. = Rapporto tra alcalinità (meq/l) e profondità media (m);
- MEI cond. = Rapporto tra conducibilità ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e profondità media (m).

(*) MEI = Indice morfoedafico.

- (7) - Nei riguardi dei pesci i nitriti risultano manifestamente più tossici in acque a scarso tenore di cloruri. I valori «I» indicati corrispondono ad un criterio di qualità per acque con una concentrazione di cloruri di 10 mg/l . Per concentrazioni di cloruri comprese tra 1 e 40 mg/l i valori limite «I» corrispondenti sono riportati nel quadro seguente:

Cloruri (mg/l)	Acque per Salmonidi (mg/l NO ₂)	Acque per Ciprinidi (mg/l NO ₂)
1	0,10	0,19
5	0,49	0,98
10	0,88	1,77
20	1,18	2,37
40	1,48	2,96

- (8) - Data la complessità della classe, anche se ristretta ai fenoli monoidrici, il valore limite unico quotato nel prospetto dell'allegato I può risultare a seconda del composto chimico specifico troppo restrittivo o troppo permissivo;
- poiché la direttiva del Consiglio (78/659/CEE del 18/7/1978) prevede soltanto l'esame organolettico (sapore), appare utile richiamare nel riquadro seguente la concentrazione più alta delle sostanze più rappresentative della sottoclasse CLOROFENOLI che non altera il sapore dei pesci (U.S. EPA-Ambient Water Quality Criteria, 1978):

Fenoli	Livelli (µg/l)
2-clorofenolo	60
4-clorofenolo	45
2,3-diclorofenolo	84
2,4-diclorofenolo	0,4* (*)
2,5-diclorofenolo	23
2,6-diclorofenolo	35
2,4,6-triclorofenolo	52

- (*) Questo valore indica che si possono riscontrare alterazioni del sapore dei pesci anche a concentrazioni di fenoli al di sotto del valore guida (G) proposto.

- Appare infine utile richiamare i criteri di qualità per la protezione della vita acquatica formulati da B.C. Nicholson per conto del Governo Australiano in «Australian Water Quality Criteria for Organic Compound» - Technical Paper n. 82 (1984).

Fenoli	$\mu\text{g/l}$	Fenoli	$\mu\text{g/l}$
fenolo	100	4 - clorofenolo	400
o-cresolo	100	2,4 - diclorofenolo	30
m-cresolo	100	2,4,6 - triclorofenolo	30
p-cresolo	100	pentaclorofenolo	1

- (9) - Considerato che gli olii minerali (o idrocarburi di origine petrolifera) possono essere presenti nell'acqua o adsorbiti nel materiale in sospensione o emulsionati o disciolti, appare indispensabile che il campionamento venga fatto sotto la superficie;
- i prodotti di origine petrolifera non devono essere presenti in quantità tali da:
 - . produrre alla superficie dell'acqua una pellicola visibile o da depositarsi in strati sul letto dei corsi d'acqua o sul fondo dei laghi;
 - . dare ai pesci un sapore percettibile di idrocarburi;
 - . provocare effetti nocivi sui pesci;
 - la determinazione degli idrocarburi di origine petrolifera va eseguita mediante spettrofotometria IR previa estrazione con tetracloruro di carbonio o altro solvente equivalente.
- (10) - La frazione di ammoniaca non ionizzata (o ammoniaca libera), specie estremamente tossica, rispetto a quella totale ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) dipende dalla temperatura e dal pH;
- le concentrazioni di ammoniaca totale ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) che contengono una concentrazione di 0,025 mg/l di ammoniaca non ionizzata, in funzione della temperatura e pH, sono quelle riportate nel quadro seguente:

Temperatura (°C)	Valori di pH						
	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	8,0	9,5
5	63,3	20,0	6,3	2,0	0,66	0,23	0,089
10	42,4	13,4	4,3	1,4	0,45	0,16	0,067
15	28,9	9,2	2,9	0,94	0,31	0,12	0,053
20	20,0	6,3	2,0	0,66	0,22	0,088	0,045
25	13,9	4,4	1,4	0,46	0,16	0,069	0,038
30	9,8	3,1	1,0	0,36	0,12	0,056	0,035

- al momento del prelievo dei campioni va registrato il pH e la temperatura. La successiva analisi dell'ammoniaca totale va eseguita alla stessa temperatura rilevata nel corpo idrico.

- 0,025 mg NH₃/l corrispondono a 0,02 mg N-NH₃/l. Pertanto valori espressi in NH₃ × 0,8 = valori espressi in N-NH₃ e, viceversa, valori espressi in N-NH₃ × 1,25 = valori espressi in NH₃.
- (11) - Al fine di ridurre il rischio di tossicità dovuto alla presenza di ammoniaca non ionizzata, il rischio di consumo di ossigeno dovuto alla nitrificazione e il rischio dovuto all'instaurarsi di fenomeni di eutrofizzazione, le concentrazioni di ammoniaca totale non dovrebbero superare i valori «I» indicati nel prospetto dell'allegato I;
- tuttavia per cause naturali (particolari condizioni geografiche o climatiche) e segnatamente in caso di basse temperature dell'acqua e di diminuzione della nitrificazione o qualora l'Autorità competente possa provare che non si avranno conseguenze dannose per lo sviluppo equilibrato delle popolazioni ittiche, è consentito il superamento dei valori tabellari.
- (12) - Quando il cloro è presente in acqua in forma disponibile, cioè in grado di agire come ossidante, i termini, usati indifferentemente in letteratura, «libero», «disponibile», «attivo», o «residuo» si equivalgono;
- il «cloro residuo totale» corrisponde alla somma, se presenti contemporaneamente, del cloro disponibile libero [cioè quello presente come una miscela in equilibrio di ioni ipoclorito (OCl⁻) ed acido ipocloroso (HOCl)] e del cloro combinato disponibile [cioè quello presente nelle cloroammine o in altri composti con legami N-Cl (i.e. dicloroisocianurato di sodio)];
 - la concentrazione più elevata di cloro (Cl₂) che non manifesta effetti avversi su specie ittiche sensibili, entro 5 giorni, è di 0,005 mg Cl₂/l (corrispondente a 0,004 mg/l di HOCl). Considerato che il cloro è troppo reattivo per persistere a lungo nei corsi d'acqua, che lo stesso acido ipocloroso si decompone lentamente a ione cloruro ed ossigeno (processo accelerato dalla luce solare), che i pesci per comportamento autoprotettivo fuggono dalle zone ad elevata concentrazione di cloro attivo, come valore è stato confermato il limite suddetto;
 - le quantità di cloro totale, espresse in mg/l di Cl₂, che contengono una concentrazione di 0,004 mg/l HOCl, variano in funzione della temperatura e soprattutto del valore di pH (in quanto influenza in maniera rimarchevole il grado di dissociazione dell'acido ipocloroso HOCl ⇌ H⁺ + ClO⁻) secondo il prospetto seguente:

Temperatura (°C)	Valori di pH			
	6	7	8	9
5	0,004	0,005	0,011	0,075
25	0,004	0,005	0,016	0,121

Pertanto i valori «I» risultanti in Tabella corrispondono a pH = 6. In presenza di valori di pH più alti sono consentite concentrazioni di cloro residuo totale (Cl₂) più elevate comunque non superiori a quelle riportate nel riquadro sovrastante;

- Per i calcoli analitici di trasformazione del cloro ad acido ipocloroso ricordare che, dall'equazione stechiometrica, risulta che una mole di cloro (Cl₂) corrisponde ad 1 mole di acido ipocloroso (HOCl).

- (13) - L'attenzione è rivolta alla classe dei tensioattivi anionici, che trova il maggior impiego nei detersivi per uso domestico;
- Il metodo al blu di metilene, con tutti gli accorgimenti suggeriti negli ultimi anni (vedi Direttiva del Consiglio 82/243/CEE del 31.3.1982, in Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee L. 109 del 22.4.1982), appare ancora il più valido per la determinazione di questa classe di composti. Per il futuro è da prevedere l'inclusione in questo parametro almeno della classe dei tensioattivi non ionici.
- (14) - Gli otto metalli presi in considerazione risultano più o meno tossici verso la fauna acquatica. Alcuni di essi (Hg, As, etc.) hanno la capacità di bioaccumularsi anche su pesci commestibili. La tossicità è spesso attenuata dalla durezza, i valori quotati nel prospetto dell'allegato I, corrispondono ad una durezza dell'acqua di 100 mg/l come CaCO₃. Per differenti valori di durezza i valori limite corrispondenti sono riportati nei riquadri seguenti contraddistinti per protezione dei Salmonidi e dei Ciprinidi.

Protezione salmonidi

Parametri (*)	Durezza dell'acqua (mg/l CaCO ₃)					
	< 50	50-100	100-150	150-200	200-250	> 250
12. Arsenico come As	50	50	50	50	50	50
13. Cadmio come Cd	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)
14. Cromo totale(b) come Cr	5	10	20	20	50	50
15. Mercurio come Hg	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)
16. Nichel come Ni	25	50	75	75	100	100
17. Piombo come Pb	4	10	10	20	20	20
18. Rame come Cu	5(c)	22	40	40	40	112
19. Zinco come Zn	30(a)	200(a)	300(a)	300(a)	300(a)	500(a)

(*) I valori limite sono riferiti alla media annuale (cioè la media dei valori misurati in un periodo di 12 mesi deve essere conforme ai valori del prospetto dell'allegato I). Si riferiscono inoltre al metallo disciolto, salvo diversa indicazione, e sono espressi in µg/l.

(a) Si riferisce alla concentrazione totale (i.e. disciolto più particolato).

(b) Per cromo totale si intende la somma di Cr(III) più Cr(VI).

(c) La presenza di pesci in acque con più alte concentrazioni può significare che predominano complessi organocuprici disciolti.

Protezione ciprinidi (°)

Parametri (*)	Durezza dell'acqua (mg/l CaCO ₃)						
	< 50	50-100	100-150	150-200	200-250	> 250	
12. Arsenico	come As	50	50	50	50	50	50
13. Cadmio	come Cd	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)	2,5(a)
14. Cromo totale(b)	come Cr	75	80	100	100	125	125
15. Mercurio	come Hg	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)	0,5(a)
16. Nichel	come Ni	25	50	50	100	100	100
17. Piombo	come Pb	50	125	125	250	250	250
18. Rame	come Cu	5(c)	22	40	40	40	112
19. Zinco	come Zn	150(a)	350(a)	400(a)	500(a)	500(a)	1000(a)

(°) Il significato delle note (*, a e b) è identico a quello in calce al riquadro precedente (Protezione salmonidi).

METODOLOGIE PER LA CERTIFICAZIONE DI APPARECCHIATURE E MEZZI DI CONTROLLO DELLA QUALITÀ DELLE ACQUE

a cura di:

A.Liberatori

* Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR-Roma

Riassunto

In questo lavoro è descritta l'attività dell'Istituto di Ricerca sulle Acque sulle metodologie analitiche adottate per il controllo delle acque. Sono state studiate le prestazioni dei metodi standard esistenti, il loro miglioramento e la comparazione con le nuove tecniche proposte.

Summary

The activity of Water Research Institute in the field of analytical methodologies for water pollution control is described. Performances of existing analytical standard methods, as well as improvement, updating and comparison with new proposed techniques are also discussed.

Nel corso del 1985 sono state sviluppate, presso l'IRSA, attività e ricerche nel campo della messa a punto di sistemi di certificazione dell'idoneità delle metodologie da utilizzare per l'analisi e il controllo delle acque. Tali attività, che proseguiranno nel 1986, sono state iniziate in anni precedenti a seguito dell'applicazione di quanto previsto nella legge 319 «Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento» che affida all'IRSA il compito di fornire, tra l'altro, i metodi d'analisi delle acque.

Per questi motivi le indagini sono state orientate nel modo seguente.

- studio delle prestazioni dei metodi standard esistenti
- sviluppo e miglioramento degli stessi
- comparazione di nuovi metodi con quelli standard.

Più in particolare è iniziata una ricerca su alcuni aspetti particolarmente importanti per l'analisi delle acque:

- lo studio delle proprietà dei materiali impiegati nell'analisi delle acque in riferimento a fenomeni chimici o chimico-fisici.
- lo studio delle caratteristiche di reattivi e solventi e la possibile influenza di impurezze nella determinazione analitica
- lo studio sulle possibilità di applicazione di apparecchiature nell'analisi delle acque, la caratterizzazione degli strumenti, lo sviluppo di nuovi tipi di strumenti, l'adattabilità per l'analisi di campioni ambientali di strumenti concepiti per altri finalità, etc.

I primi risultati ottenuti costituiscono le prime informazioni di base sui limiti di applicabilità e le caratteristiche dei metodi. Sono stati definiti i concetti di precisione e accuratezza, ripetibilità, riproducibilità, limite di rivelabilità e le sorgenti di errore.

Possiamo parlare di errori che sono dovuti al metodo di analisi:

— errori inerenti il metodo dovuti alla incompleta considerazione delle circostanze in cui è applicato il metodo stesso

— impiego non conforme del metodo, come l'impiego di un metodo per sostanze simili a quelle per le quali è stato predisposto

— problemi derivanti dal campione non omogeneo o dovuti alla contaminazione.

Si è quindi fatta la distinzione tra errori di misura ed errori legati alla procedura. Nel primo caso possono essere inclusi errori di pesata, di misura del volume o di altre grandezze fisiche o chimico-fisiche, nel secondo caso ci si riferisce a fenomeni che possono far uscire i risultati dall'intervallo degli errori casuali a causa di una non corretta esecuzione della procedura analitica.

Si è visto che gli inconvenienti più frequenti sono i seguenti:

— la perdita di componenti nel corso dell'analisi

— la non completa eliminazione di sostanze interferenti

— le caratteristiche dell'analista

— l'impiego di sostanze non appropriate per la calibrazione.

Una particolare attenzione è stata rivolta ai problemi riguardanti le caratteristiche dell'acqua distillata o demineralizzata impiegata per l'analisi. La sua purezza è stata definita impiegando vari metodi; uno dei più comuni è basato sulla misura della resistenza specifica che non deve risultare superiore a 500.000 Ω .

Per quanto concerne reagenti, solventi e gas le indicazioni sulla qualità dei prodotti debbono ovviamente corrispondere alle esigenze del metodo. In genere i solventi e i reagenti commerciali di grado analitico (denominati AR) possono essere impiegati per l'analisi a meno che non sia diversamente indicato nel metodo analitico.

Maggiore cautela deve essere adottata per gli standard, i quali debbono soddisfare determinate caratteristiche:

— debbono essere ottenuti da fonti affidabili

— le soluzioni debbono essere preparate impiegando vetreria standard

— debbono essere conservati in recipienti che non alterino la composizione della soluzione.

Un altro aspetto di primaria importanza è costituito dal materiale impiegato per l'analisi.

Il vetro è il materiale più comunemente utilizzato per l'analisi delle acque, ma negli ultimi anni è cresciuto notevolmente l'impiego di recipienti di plastica. Durante il lavoro per la standardizzazione dei metodi analitici per le acque abbiamo potuto constatare quanto segue:

— il vetro al borosilicato (Kimax o Pyrex) è generalmente inerte e adatto alla quasi totalità delle determinazioni analitiche;

— il vetro al borosilicato è attaccato da alcali, silice e boro; per questo motivo è preferibile in questi casi l'impiego di materiale plastico;

— altri tipi di vetro (Vigor, Corning, Ray Sorb e Corex) possono essere utilizzati per determinazioni particolari.

Per quanto riguarda la strumentazione è più difficile trarre delle conclusioni dal momento che, a causa del continuo rinnovamento legato allo sviluppo dell'elettronica e dell'informatica, vengono costruite apparecchiature in continua evoluzione. In questi casi concentrare l'interesse su un particolare strumento e definirne le caratteristiche vorrebbe dire certificare lo strumento stesso e non seguire adeguatamente il processo evolutivo della strumentazione. Si è preferito esprimere un parere critico sull'autocertificazione emessa dalla ditta costruttrice e constatare la validità della strumentazione in rapporto al particolare tipo di parametro da determinare.

Per quanto concerne il futuro pensiamo che si debba procedere nella direzione indicata con un potenziamento del personale da impegnare in questo particolare settore. Non si ritiene indispensabile invece un potenziamento delle strutture

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione A - (Parte generale)			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)			
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	—
Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)			
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	1979-1984
C-019	Potassio	1972	—
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979-1984
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 con 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
Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
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	1984
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
Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
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	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)			
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
—	Indicazioni generali:	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
100	Caratteristiche chimico-fisiche	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
200	Specie metalliche:	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
300	Specie inorganiche non metalliche:	
300	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice disciolta	1983
400	Composti organici:	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
500	Saggi biologici e microbiologici	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
600	Prove di tossicità:	
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. 4993.255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

