



LEARNING TOXICOLOGY  
THROUGH OPEN EDUCATIONAL  
RESOURCES

# QUALITA' AMBIENTALE MONITORAGGIO DELLE ACQUE

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

[c.draghici@unitbv.ro](mailto:c.draghici@unitbv.ro), [i.manciulea@unitbv.ro](mailto:i.manciulea@unitbv.ro)



## 1. INTRODUZIONE

La presentazione sottostante fa parte del Modulo 6, Argomento 4, come informazioni aggiuntive relative all'unità 2.

Questa unità / corso presenta:

- campionamento specifico e requisiti di pre-trattamento del campione per campioni d'acqua;
- metodi analitici standard disponibili per la determinazione degli inquinanti presenti nelle acque;
- Normative UE relative alla valutazione della qualità dell'acqua.

Alla fine del corso, gli studenti saranno in grado di:

- descrivere come si possono determinare gli indicatori di qualità / gli inquinanti presenti nelle acque;
- utilizzare la regolamentazione disponibile contenente gli indicatori di qualità delle acque naturali e i metodi analitici disponibili.

## 2. CAMPIONAMENTO PER IL MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ACQUA

### Esempi di interesse

Il tipo di campioni di interesse per il monitoraggio della qualità dell'acqua sono le acque naturali, sia sotterranee (a volte anche i sedimenti) che superficiali, comprese le acque correnti (dalle sorgenti ai grandi fiumi), nonché i laghi, i mari, gli oceani e persino i ghiacciai.

Una categoria speciale sono le acque di transizione e costiere, date le implicazioni multinazionali dell'inquinamento lungo queste acque.

Di minore interesse per questo corso sono le acque reflue, che sono emissioni liquide, rilasciate nell'ambiente.

### Rappresentatività dei campioni d'acqua

È nota la necessità di garantire la rappresentatività dei campioni d'acqua. Le acque superficiali e sotterranee possono presentare variazioni nella

composizione a seconda delle stagioni (asciutte o umide), delle precipitazioni recenti (diluizione degli inquinanti) e del consumo di acqua.

La composizione delle acque superficiali dipende anche dal flusso delle acque, o dal fenomeno della stratificazione, che si verifica negli oceani, nei mari e nei laghi profondi, o quando due correnti d'acqua si fondono, specialmente quando le acque dolci si uniscono alle acque salate.

### Quantità di campione d'acqua

La quantità di acqua superficiale e di acqua sotterranea deve essere sufficiente a garantire sia l'analisi di laboratorio che i requisiti per i test di quality assurance e quality control (QA / QC). Solitamente vengono raccolti fino a 20-40 litri di acqua.

### Strumenti di campionamento dell'acqua

Di grande importanza per la conservazione dell'acqua sono gli strumenti di campionamento, bottiglie pesate / graduate; perciò, per diversi campioni di acqua vengono utilizzati diversi contenitori o flaconi:

- bottiglie incolori chimicamente resistenti (vetro Pyrex) vengono utilizzate per la determinazione di composti organici (Figura 1.a);
- contenitori in polietilene sono utilizzati per la determinazione di composti inorganici (Figura 1.b);
- sono necessari tubi speciali per il campionamento delle acque sotterranee (Figura 1.c), con pompe peristaltiche e sommergibili.

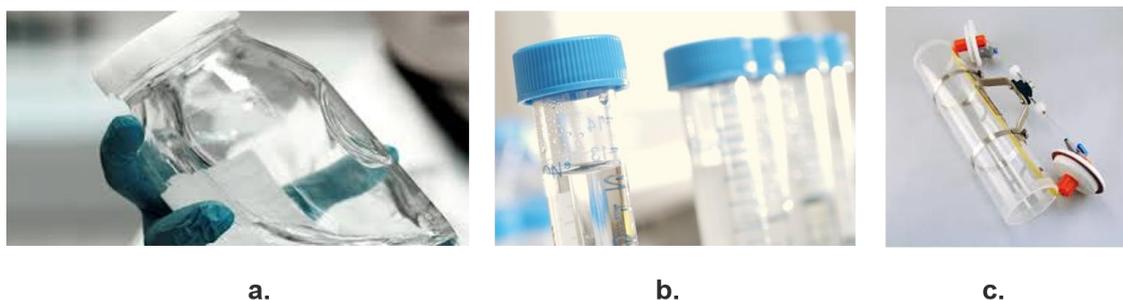


Figura 1. Contenitori utilizzati per il campionamento dell'acqua: a. Vetro Pyrex; b. flaconi di polietilene; c. tubi di campionamento.

### Tecniche di preparazione del campione

Le tecniche di preparazione del campione sono già state presentate nel Modulo 6, Argomento 3, Unità 2.1.

Per questa unità sono stati selezionati due esempi di preparazione del campione d'acqua:

- i campioni destinati alla determinazione di *cationi di metalli pesanti* disciolti in acqua sono pre-trattati in base a: precipitazioni, scambio ionico o chelazione ed estrazione;
- i campioni destinati all'analisi di *composti organici semi-volatili e non volatili* sono pre-trattati sulla base di: estrazione liquido-liquido o fase solida.

### 3. DETERMINAZIONE DEGLI INQUINANTI NELL'ACQUA

Due importanti direttive dell'Unione Europea regolano il monitoraggio della qualità dell'acqua:

- La direttiva 2000/60/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria nel settore della politica delle acque; è nota come direttiva quadro sulle acque dell'UE, o più in breve come la DQA;
- La direttiva 2009/90/CE che stabilisce le specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque.

Il monitoraggio di sorveglianza comprende i seguenti indicatori:

- i parametri indicativi di tutti gli elementi di qualità biologica;
- i parametri indicativi di tutti gli elementi di qualità idromorfologica;
- *i parametri indicativi di tutti elementi generali di qualità fisico-chimica*, che sono materia di questo corso.

#### 3.1. PARAMETRI DI QUALITÀ DELLE ACQUE

Sono stati selezionati diversi indicatori della qualità dell'acqua da presentare. La tabella 1. presenta gruppi di indicatori da monitorare e le unità in cui viene espresso il risultato del monitoraggio.

Gli indicatori sono raggruppati in base alle loro caratteristiche comuni in:

- indicatori che forniscono informazioni su *condizioni di ossigenazione*: ossigeno disciolto, domanda chimica di ossigeno (COD) e domanda biochimica di ossigeno (BOD);
- indicatori che forniscono informazioni sulla presenza di *nutrienti*, che possono contribuire al fenomeno dell'eutrofizzazione; i nutrienti sono classi

- di sostanze che contengono atomi di azoto (ammonio, nitrati, composti organici dell'azoto) o atomi di fosforo;
- *indicatori di salinità*, dati dal contenuto generale di anioni e cationi;
  - nella categoria *degli inquinanti di origine naturale* sono inclusi principalmente i cationi di metalli pesanti;
  - *altri indicatori rilevanti di origine organica* sono fenoli, tensioattivi anionici, alogenuri organici assorbiti (AOX).

Tabella 1. Indicatori di qualità dell'acqua.

Gruppo di indicatori	Indicatori di qualità dell'acqua	Unità
condizioni di ossigenazione	ossigeno disciolto, domanda chimica di ossigeno (COD), domanda biochimica di ossigeno (BOD)	mg O <sub>2</sub> /L
condizioni nutrizionali (contribuiscono all'eutrofizzazione)	Ammoniaca (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), nitrati (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), nitriti (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), azoto totale (N)	mg N/L
	ortofosfati (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), fosforo totale (P)	mg P/L
	clorofilla A	µg/L
salinità (ioni generali)	residuo filtrato secco a 105 °C, cloruri (Cl <sup>-</sup> ), solfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	mg/L
inquinanti di origine naturale	totale Cr (Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> ), Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe totale (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ), Hg <sup>2+</sup> , Mn totale (Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>7+</sup> ), Ni <sup>2+</sup>	µg/L
altri indicatori pertinenti	fenoli, tensioattivi anionici, alogenuri organici assorbiti (AOX)	µg/L

Oltre agli indicatori di qualità chimica stabiliti dai regolamenti dell'Unione europea, esistono altre categorie di interesse per gli studi di monitoraggio della qualità dell'acqua condotti nell'ambito di progetti di ricerca, per il monitoraggio basato sulla ricerca. Questi inquinanti provengono da diverse categorie:

- composti solubili e insolubili (sospensioni);
- composti inorganici e organici;
- con basso peso molecolare o alto peso molecolare.

Ad esempio, vengono studiati anche anioni organici (acetato, formiato) e inquinanti organici persistenti come pesticidi, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) o policlorobifenili (PCB).

### 3.2. METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI DI QUALITÀ DELLE ACQUE

Per tutti gli indicatori di qualità dell'acqua, gli standard dei metodi analitici sono disponibili come norme europee (EN) o standard della serie ISO, che sono emessi dalla International Standards Organization (ISO).

La tabella 2. offre una selezione degli standard EN e ISO e dei relativi metodi analitici su cui si basano gli standard per la determinazione degli indicatori di qualità dell'acqua (selezione).

Tabella 2. Analisi dell'acqua - metodi standard (selezione).

Indicatore della qualità dell'acqua	Standard*	Metodo analitico
ossigeno disciolto (DO)	EN 25813: 2000 / C91: 2009	titrimetrico
domanda chimica di ossigeno (COD)	EN ISO 8467: 2001	
domanda biochimica di ossigeno (BOD)	EN 1899-1: 2003	
azoto totale	EN 25663: 2000	
ammoniaca	EN ISO 11732: 2005	
Cationi Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn	EN ISO 15586: 2004	spettrometria dell'assorbimento atomico (AAS)
cationi Ca, Mg	EN ISO 7980: 2002	
cationi Hg	EN ISO 12846: 2012	
nitrati	EN ISO 13395: 2002	spettrometria ad assorbimento molecolare (UV-Vis)
nitriti	EN 26777 / C91: 2006	
cianuro totale	EN ISO 14403-1: 2012	
fosforo totale	EN 6878: 2005	
tensioattivo anionico	EN 903: 2003	cromatografia liquida (LC / IC)
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , nitrato, nitrito, fosfato, solfato	EN ISO 10304-1: 2009	

Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sup>4+</sup> , K <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	EN ISO 14911: 2003	
alogenuri organici adsorbiti (AOX)	EN ISO 9562: 2005	gascromatografia (GC)

Ad esempio, i metodi titrimetrici vengono utilizzati per determinare gli indicatori di ossigeno, azoto totale o ione ammonio. I cationi dei metalli pesanti sono determinati mediante spettrometria di assorbimento atomico. Alcuni degli anioni inorganici e tensioattivi anionici sono determinati mediante spettrometria di assorbimento molecolare UV-VIS. Gli ioni generici (anioni e cationi) possono essere determinati mediante cromatografia liquida e cromatografia ionica, mentre la cromatografia a gas viene applicata per determinare gli alogenuri organici adsorbiti.

Così come nell'analisi dei campioni d'aria, oltre ai metodi analitici standard, utilizzati in base alle normative per determinati parametri di qualità dell'acqua, sono disponibili e accettati nella pratica di laboratorio anche altri metodi analitici non standard per qualsiasi inquinante di interesse. Entrambe le categorie di metodi analitici sono soggette a convalida del metodo e accreditamento di laboratorio, secondo la norma ISO / IEC 17025: 2005, con la recente revisione ISO / IEC 17025: 2017.

A questo proposito, la direttiva 2009/90/CE stabilisce che: gli Stati membri devono garantire che tutti i metodi di analisi, compresi i metodi di laboratorio, sul campo e on line, utilizzati ai fini dei programmi di monitoraggio chimico svolti a norma della direttiva 2000/60/CE, siano convalidati e documentati ai sensi della norma EN ISO/IEC -17025 o di altre norme equivalenti internazionalmente accettate.

Per esemplificare, la Tabella 3. fornisce esempi di metodi e tecniche analitici disponibili per la determinazione di metalli pesanti da campioni ambientali (Draghici 2011).

Tabella 3. Determinazione dei metalli pesanti da campioni ambientali.

Metodi e tecniche	Simbolo	analisi singola- / a elementi multipli	Applicazioni
Tecniche ottiche			
spettrometria di assorbimento atomico	AAS	singola- / elementi multipli	-metodo ampiamente usato -metodo standard
spettrometria di emissione atomica con plasma ad accoppiamento induttivo	ICP-AES	multielemento simultaneo	-metodo ampiamente usato -analisi delle tracce ambientali
spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo	ICP-MS		-metodo ampiamente usato -utilizzato anche per la determinazione degli isotopi
analisi per attivazione neutronica	NAA		-ulteriori elementi -alcuni con limitazione (Pb)
spettrometria di fluorescenza atomica	AFS	elemento singolo	-mercurio, arsenico e selenio
spettrometria di assorbimento molecolare			-analisi di speciazione (Cr, As, Se, Sn, Hg e Pb)
Tecniche di separazione			
gascromatografia	GC	multielemento simultaneo	-composti volatili o termicamente stabili di Hg, Sn, Pb
cromatografia liquida	LC		-analisi di speciazione (Cr, As, Se, Sn, Hg e Pb)

cromatografia ionica	IC		-cationi metallici
elettroforesi capillare	CE		-cationi metallici -oxoanioni di As, Se -composti organometallici
Tecniche elettrochimiche			
tecniche elettrochimiche		analisi consecutive di ioni metallici	-analisi di speciazione (Cr, As, Se, Sn, Hg e Pb)
Tecniche biochimiche			
tecnica immunochimica		elemento singolo	-qualsiasi sostanza inquinante per la quale può essere generato un anticorpo adatto

Tutti questi metodi e tecniche sono utilizzati per determinare composti metallici e metalloidi, presenti in diverse matrici ambientali. Alcuni dei metodi sono applicabili soprattutto come tecniche a singolo elemento (AAS, AFS, spettrometria, metodi immunochimici) o come tecniche multielemento simultanee (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, LC, IC, CE). Questa caratteristica può essere considerata un vantaggio o uno svantaggio, a seconda del contenuto del campione e dello scopo analitico. Alcuni dei metodi e delle tecniche sono adatti per determinare le forme cationiche o ossoanioniche del metallo pesante, altri per le forme organometalliche. È anche possibile l'analisi di speciazione di un particolare elemento (metallo). L'analisi della speciazione è importante perché che la concentrazione di specie tossiche è rilevante per stabilire gli standard ambientali ed ecologici.

Altri esempi di metodi analitici disponibili per la determinazione degli inquinanti da diverse matrici ambientali sono fornite nella Tabella 4., contenente tecniche di separazione applicate per l'analisi dei pesticidi. Al fine di mostrare l'interesse per la validazione del metodo non solo per i laboratori di routine, ma anche per i laboratori di ricerca, la tabella presenta anche una selezione di criteri di validazione che sono stati utilizzati nella pubblicazione di ricerca (Draghici, 2013).

Tabella 4. Determinazione dei pesticidi da campioni ambientali.

	Pesticidi	Matricie	Tecnica di separazione e analitica	Criteri di convalida							
				Selettività	Ripetibilità	Precisione intermedia	Recupero	Linearità	LOD	LOQ	Robustezza
1	hexazinone, tebuthiuron, diuron	suolo	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	insetticidi eterociclici	acque (rubinetto, lago)	HPLC-DAD		√		√	√	√		
3	fungicidi; carbammati; organofosforico	melma	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	pesticidi	acque superficiali e sotterranee	GC-MS		√	√	√	√	√	√	
5	procimidone	suolo	GC-MS		√		√	√	√	√	
6	organofosfati	acqua	GC-MS		√		√	√	√	√	√
7	dimetomorf	suolo	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidin	suolo	LC-MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafenthiuron	suolo	HPLC-MS				√	√	√		

Abbreviazioni: GC-ECD – gas chromatography-electron capture detector; GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry; HPLC-UV – high performance liquid chromatography-UV detection; HPLC-DAD – high performance liquid chromatography-diode array detection; LC-MS – liquid chromatography-mass spectrometry; LC-MS/MS liquid chromatography-tandem mass spectrometry-mass spectrometry.

Tutte queste tecniche analitiche sono utilizzate come metodi standard, metodi non standard o in metodi sviluppati in laboratorio.

## RIFERIMENTI

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.

2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Direttiva 2000/60/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di politica delle acque;
7. Direttiva 2009/90/CE che stabilisce le specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7gtrBw>



**VNiVERSIDAD  
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland  
University of Applied Sciences



UNIVERZITA  
KARLOVA



Universitatea  
TRANSILVANIA  
din Braşov



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Coordinatrice del progetto: Ana I. Morales  
Sede centrale di Salamanca.  
Dipartimento Campus Miguel de Unamuno, 37007.  
Contatto Telefono: +34 663 056 665