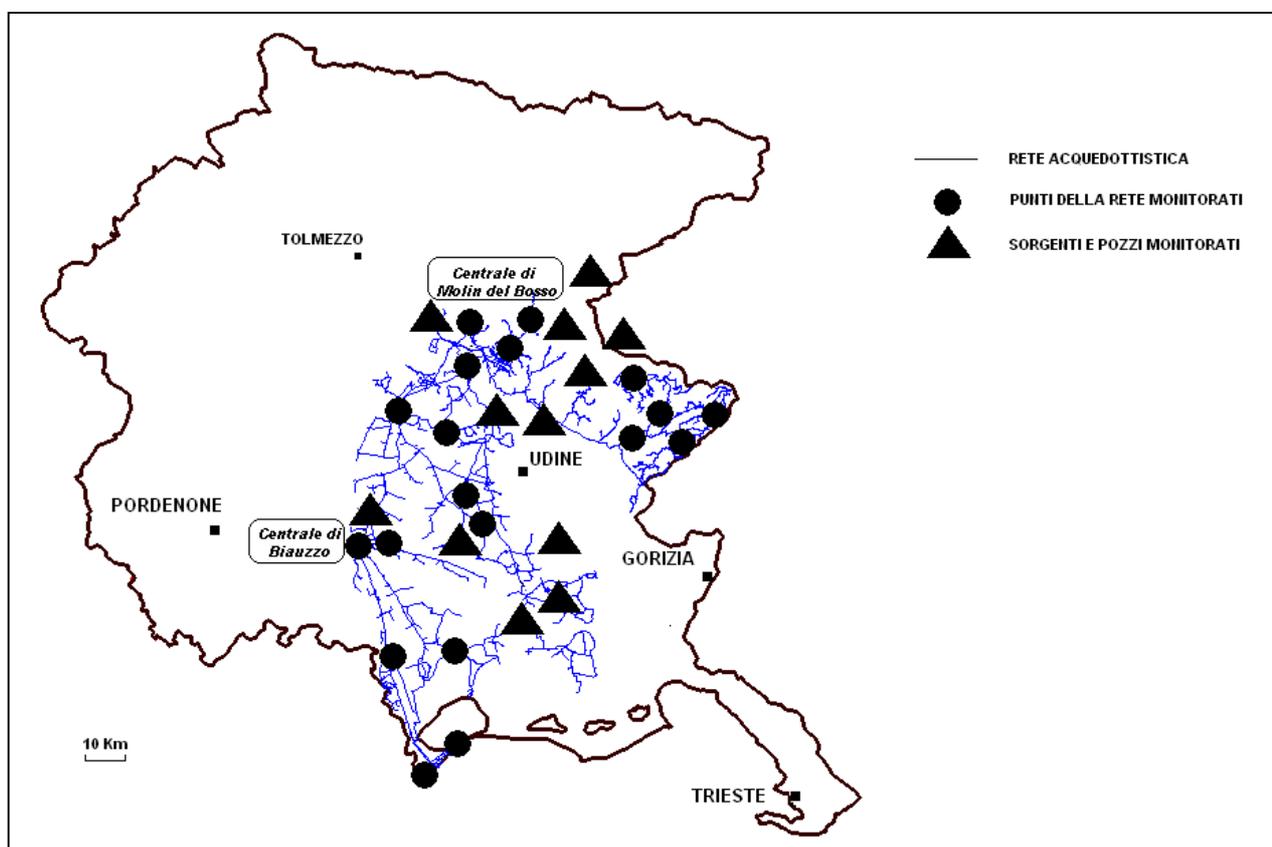


Questa relazione illustra la sintesi dei risultati ottenuti dall'attività di ricerca compiuta all'interno del progetto "Giovani Ricercatori" durante il periodo marzo –ottobre 2000. L'attività di ricerca oggetto della presente relazione ha potuto svilupparsi solo a partire dal marzo 2000 data di attribuzione del finanziamento.

L'obiettivo della ricerca era quello di rilevare la presenza di microinquinanti organo-alogenati in varie tipologie di corpi idrici utilizzando parametri globali di identificazione analitica quali il POX, l'AOX e l'EOX.

Il lavoro si è sviluppato concentrando gli sforzi nella individuazione di queste sostanze in corpi idrici idropotabili, appoggiando lo studio alla situazione territoriale.

A questo scopo l'attività di laboratorio è stata condotta assieme ad alcuni rilievi in campagna. Al proposito è stata individuata nel territorio regionale la rete acquedottistica del Consorzio per l'Acquedotto del Friuli Centrale e su di essa è stata monitorata la presenza di composti organo-alogenati utilizzando parametri tradizionali e di nuova concezione come il POX e l'AOX.



La rete acquedottistica del Friuli Centrale, gestita dal C.A.F.C. (Consorzio per l'Acquedotto del Friuli Centrale) è distribuita su un territorio di circa 2500 Km², al servizio di 71 Comuni della Provincia di Udine. Gli abitanti serviti sono circa 270000, con una media giornaliera di 120000 m³ di acqua attraverso un sistema di distribuzione che dispone di circa 600 Km di reti adduttrici e 2100 Km circa di rete di distribuzione interna.

La struttura a rete dell'acquedotto conta 4 opere principali di captazione d'acqua (sia pozzi che sorgenti), 40 centraline di rimando e 50 serbatoi di raccolta.

Presso le principali opere di presa sono presenti unità di potabilizzazione, costituite essenzialmente da dispositivi per la clorazione a biossido di cloro e ipoclorito di sodio in soluzione. La disinfezione viene eseguita a scopo preventivo e non per una reale necessità di utilizzo, dal momento che le caratteristiche di qualità dell'acqua captata sono tali da rientrare nei limiti previsti dalle normative vigenti.

Il rilievo monitorativo ha consentito la misura della concentrazione degli alorganici presenti nella rete dove il cloro residuo è contenuto al di sotto di 0,1 mg/l (soluzione adottata dall'Ente gestore). A questo scopo sono stati determinati i Trialometani totali (THM) che sono composti tradizionalmente riconosciuti come sottoprodotti della clorazione, confrontandolo con le concentrazioni di sostanze organo-alogenate rilevate utilizzando i parametri globali POX (Purgeable Organic Halogen) e AOX (Adsorbable Organic Halogen). Successivamente sono stati determinati i precursori di formazione su campioni di acqua non trattata proveniente direttamente dalle opere di presa. La stima di questi precursori viene tradizionalmente effettuata misurando il contenuto di sostanza organica mediante il parametro TOC (Total Organic Carbon) oppure utilizzando il parametro surrogato UV-254 suggerito in letteratura da molti autori, in questo lavoro a questi due parametri sono stati associati la stima dei potenziali di formazione dei Trialometani (THMFP= Trihalomethane Formation Potential) e dei POX (POXFP= Purgeable Organic Halogen Formation Potential).

Per quanto riguarda l'impegno analitico esso è stato supportato dal Laboratorio "Ambiente -Acque" del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dove sono state effettuate le analisi utilizzando i seguenti metodi:

I campioni della rete acquedottistica sono stati prelevati in bottiglie di vetro e conservate a 4°C durante il trasporto in laboratorio. Le analisi sono state effettuate

entro 12 ore dal prelievo. Le metodiche (*Standard methods, 1999*) seguite e le rispettive strumentazioni sono descritte nel seguito.

Cloro libero: Per questa analisi si è fatto riferimento alla metodologia colorimetrica con indicatore DPD-*N,N*-diethyl-p-phenylenediamine, metodo sufficientemente collaudato e utilizzato anche nelle misure routinarie dall'Ente gestore.

THM: La determinazione dei singoli Trialometani (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3) è stata effettuata attraverso la gas-cromatografia con spazio di testa utilizzando un gas-cromatografico HP 5890 Series II dotato di detector ECD e colonna HP-1 (Cross-Linked Methyl Silicone) 30mx0.53mmx2.65 μm . I valori delle concentrazioni dei quattro Trialometani considerati sono stati sommati per ottenere la totalità dei Trialometani (THM).

POX e AOX: Il POX rappresenta la totalità dei composti organo-alogenati che possono essere liberati dall'acqua da un'azione di gorgogliamento e costituiscono una buona stima della totalità degli alorganici volatili. L'AOX comprende l'insieme degli organo-alogenati pesanti adsorbibili su carbone attivo (Stevens, 1985). Entrambi i parametri sono stati determinati utilizzando l'analizzatore Euroglas ECS1000 dotato di cella di titolazione elettrochimica e microcoulometro.

TOC: Il carbonio organico totale è stato ottenuto con un analizzatore TOC Dohrman DC-80.

UV-254: La misura allo spettrofotometro UV alla lunghezza d'onda di 254 nm è stata eseguita utilizzando uno spettrofotometro VARIAN CARY 2300 UV-VIS-NIR con cuvette in quarzo da 1-Q-10 mm.

THMFP: Il parametro THMFP rappresenta una buona stima dei precursori di formazione dei Trialometani durante la clorazione. La metodologia seguita prevede che i campioni vengano tamponati a $\text{pH } 7.0 \pm 0.2$, clorati con eccesso di cloro (2-5 mgCl_2/l) e conservati a 25 ± 2 °C per 7 giorni per permettere la completa reazione del cloro con la sostanza organica presente. Dopo i 7 giorni la somma dei THM, misurati con la metodologia precedentemente descritta (supposto che non vi siano nell'acqua naturale concentrazioni misurabili di THM), definisce il parametro THMFP.

POXFP: Il parametro POXFP è stato ricavato similmente al parametro THMFP con la sola differenza riferita alla misura dei composti organo-alogenati dopo i 7 giorni di reazione che in questo caso è stata effettuata utilizzando il parametro POX.

Il monitoraggio ha riguardato alcuni punti significativi della rete acquedottistica C.A.F.C., dove l'acqua distribuita viene trattata con diversi tipi di cloro. L'entità del cloro libero rilevato dimostra come la disinfezione sia molto contenuta e non comprometta la buona qualità organolettica dell'acqua. La finalità del monitoraggio è stata quella di rilevare, nelle condizioni reali di funzionamento della rete di distribuzione, la presenza di sottoprodotti di disinfezione organo-alogenati.

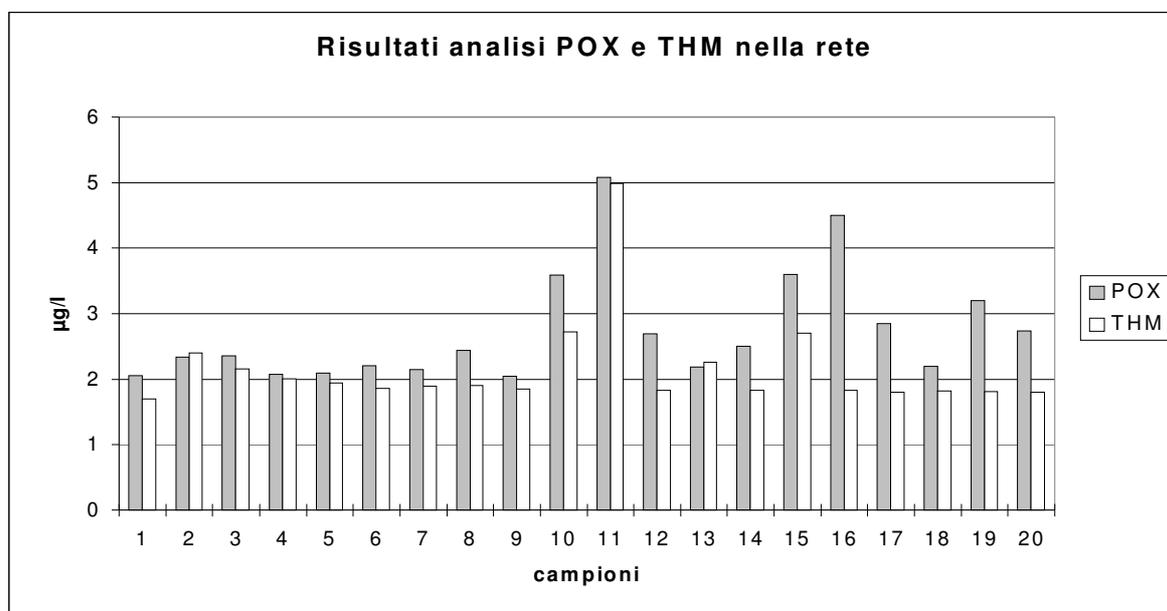
Alcuni tratti della rete risultano clorati con ipoclorito di sodio, altri con biossido di cloro e altri ancora con entrambe le sostanze: per questo i campioni prelevati nei vari punti sono stati suddivisi in modo da distinguere sottoprodotti riferibili alle diverse tipologie di clorazione. Nella seguente tabella vengono riportati i risultati del monitoraggio della rete acquedottistica.

| Tipologia di clorazione | N° | AOX (µg/l) | POX (µg/l) | THM (µg/l) | Cl₂ residuo (mg/l) |
|----------------------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| <i>Ipoclorito (NaHClO)</i> | 1 | 3,03 | 5,00 | 1,70 | 0,04 |
| " | 2 | 12,62 | 6,60 | 2,40 | 0,15 |
| " | 3 | 12,54 | 3,70 | 4,70 | 0,04 |
| <i>Biossido di cloro (a)</i> | 4 | 4,98 | 2,07 | 2,01 | 0,13 |
| " | 5 | 4,85 | 2,09 | 1,94 | 0,08 |
| " | 6 | 4,72 | 2,20 | 1,86 | 0,07 |
| " | 7 | 5,99 | 2,15 | 1,89 | 0,10 |
| " | 8 | 6,40 | 2,44 | 1,90 | 0,04 |
| " | 9 | 6,75 | 2,04 | 1,85 | 0,08 |
| <i>Biossido di cloro + ipoclorito</i> | 10 | 9,19 | 3,59 | 2,72 | 0,18 |
| " | 11 | 14,62 | 5,08 | 4,99 | 0,16 |
| " | 12 | 4,03 | 2,69 | 1,83 | 0,13 |
| " | 13 | 9,12 | 4,30 | 2,26 | 0,14 |
| " | 14 | 2,72 | 3,70 | 3,30 | 0,04 |
| " | 15 | 11,09 | 3,60 | 2,70 | 0,19 |
| <i>Biossido di cloro (b)</i> | 16 | 3,15 | 4,50 | 1,83 | 0,10 |
| " | 17 | 3,04 | 2,85 | 1,80 | 0,11 |
| " | 18 | 3,22 | 2,19 | 1,82 | 0,09 |
| " | 19 | 3,32 | 3,20 | 1,81 | 0,09 |
| " | 20 | 3,57 | 2,74 | 1,80 | 0,07 |

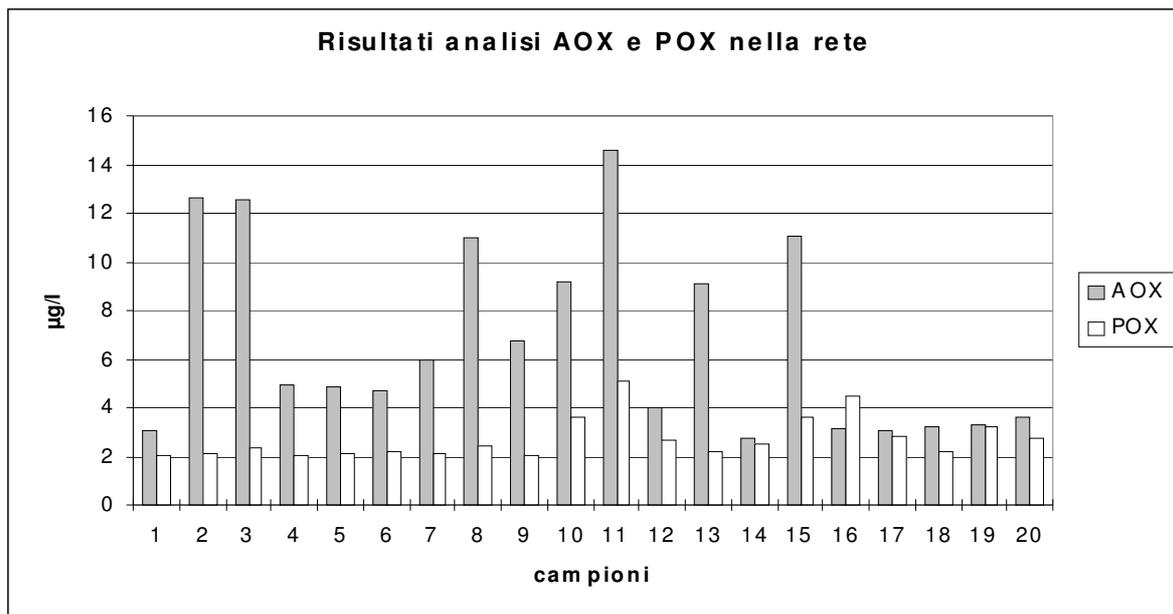
Nei grafici che seguono vengono riportati i risultati ottenuti dalle analisi dei vari campioni. Si noti che le concentrazioni rilevate sono in generale molto contenute e questo è legato essenzialmente al fatto che l'Ente gestore ha trovato un buon equilibrio tra una clorazione preventiva da contaminazioni microbiologiche (cloro residuo < 0,2 mg/l) e il controllo sui sottoprodotti organo-alogenati.

Il monitoraggio ha permesso inoltre di sperimentare i parametri globali POX e AOX che definiscono una valutazione più completa dei sottoprodotti di disinfezione.

Dai dati ottenuti è possibile notare che in alcuni casi il valore del parametro POX è superiore a quello dei THM confermando la maggiore completezza nella stima dei sottoprodotti di disinfezione (Dressman 1983).



Per quanto riguarda il rilievo degli AOX nella rete, essi sono stati rilevati in concentrazioni sempre superiori ai THM e POX. Questo conferma altri studi effettuati che dimostrano come le sostanze organo-alogenate volatili siano solo una parte dei sottoprodotti della clorazione. Il parametro AOX, infatti, comprende molti composti organo-alogenati pesanti (molti non ancora conosciuti), che non sono compresi nei parametri THM e POX ma che hanno simili caratteristiche di pericolosità per la salute.



E' interessante osservare come la concentrazione dei parametri AOX POX e THM si distribuisca in modo diverso a seconda della tipologia di clorazione nella rete.

Nei tratti clorati con solo ipoclorito si riscontra la maggiore presenza di sottoprodotti, in particolare di AOX che viene rilevato sempre in concentrazioni maggiori rispetto agli altri parametri misurati.

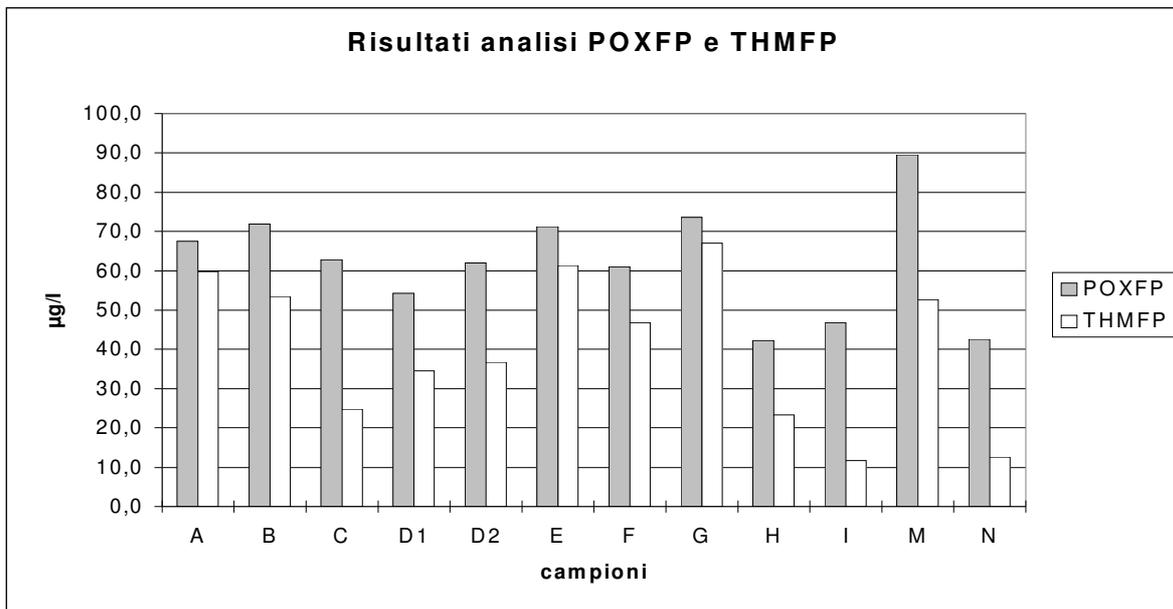
Diversamente, nei tratti dove viene utilizzato il biossido di cloro, non si sono misurate concentrazioni rilevanti di sostanze organo-alogenate, con valori di THM molto spesso al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento.

Sui campioni di acqua naturali provenienti dalle sorgenti e dai pozzi considerati sono state realizzate analisi per verificare il potenziale massimo di formazione di sottoprodotti organo-alogenati (calcolo dei THMFP e POXFP). In questo caso i campioni sono stati prelevati, portati in laboratorio ed in seguito trattati secondo le procedure indicate negli Standard Methods ottenendo i risultati che vengono riportati nella tabella seguente.

Nella tabella vengono anche riportati i valori ottenuti nella misura, con i due parametri scelti, della sostanza organica presente nelle acque prelevate alla sorgente o al pozzo nelle diverse zone del territorio monitorato.

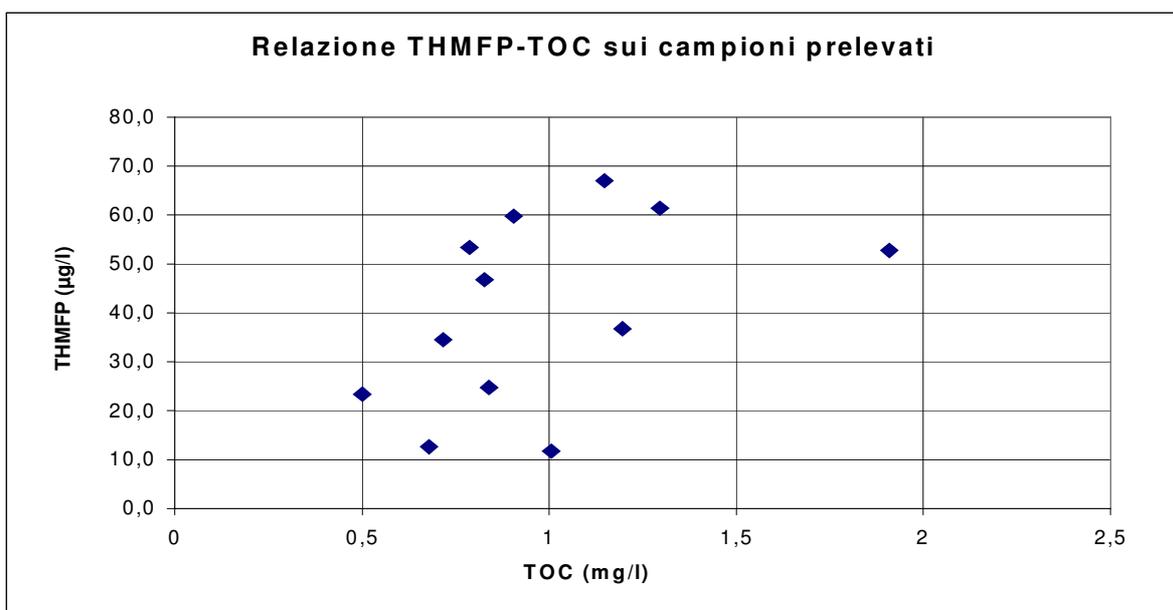
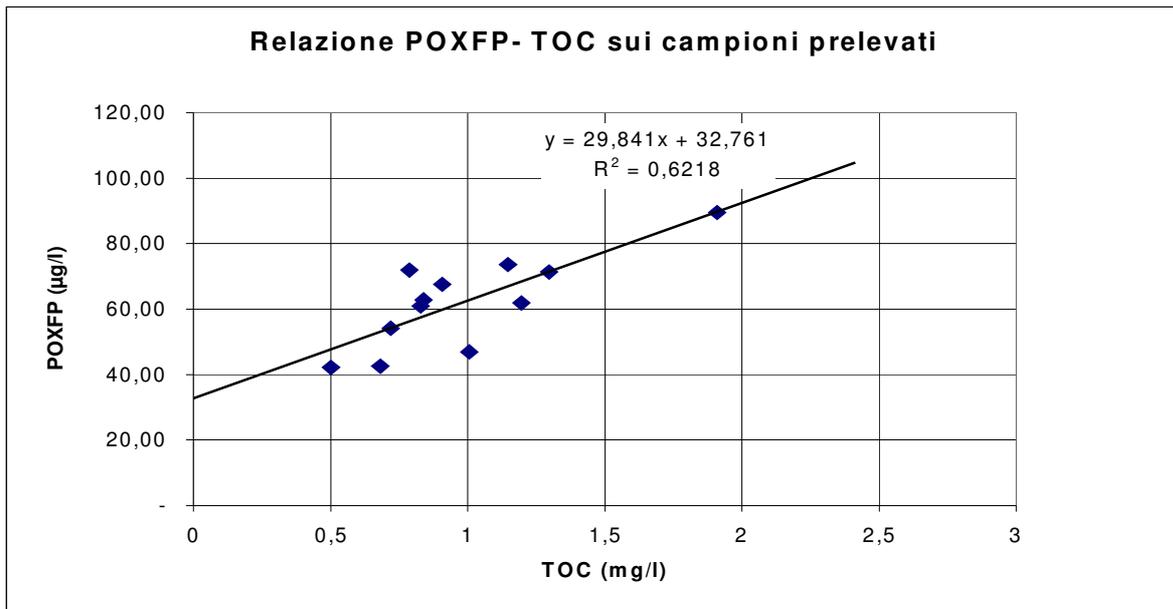
| Campione | POXFP ($\mu\text{g/l}$) | THMFP ($\mu\text{g/l}$) | UV ₂₅₄ (cm^{-1}) | TOC (mg/l) |
|----------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| A | 67,5 | 59,8 | 0,007 | 0,91 |
| B | 72,0 | 53,4 | 0,004 | 0,79 |
| C | 62,8 | 24,7 | 0,050 | 0,84 |
| D1 | 54,2 | 34,5 | 0,013 | 0,72 |
| D2 | 62,0 | 36,8 | 0,017 | 1,20 |
| E | 71,3 | 61,4 | 0,016 | 1,30 |
| F | 61,0 | 46,8 | 0,012 | 0,83 |
| G | 73,6 | 67,0 | 0,010 | 1,15 |
| H | 42,2 | 23,4 | 0,010 | 0,50 |
| I | 46,9 | 11,7 | 0,005 | 1,01 |
| M | 89,6 | 52,7 | 0,110 | 1,91 |
| N | 42,6 | 12,6 | 0,002 | 0,68 |

L'esame eseguito sui composti dimostra come nella maggior parte degli stessi esiste un rapporto tra i POXFP e i THMFP, nel quale i POXFP sono in concentrazione maggiore dei THMFP in conformità ai principi della teoria generale.



Il confronto tra i vari parametri misurati ha messo in evidenza alcune correlazioni. Tra le più significative compare quella tra il parametro POXFP e il TOC, mentre non è possibile evidenziare alcuna correlazione tra l'omologa coppia di parametri THMFP e TOC.

Tra i parametri TOC o UV-254 e THMFP o POXFP dovrebbe sussistere una relazione lineare che esprime la diretta dipendenza tra presenza di sostanza organica e i precursori di formazione (Singer 1989). Nella presente esperienza monitorativa si può notare una, se pur debole, correlazione tra i parametri TOC e POXFP, mentre l'omologa correlazione tra TOC e THMFP non appare evidente (vedi grafici). Analoghe considerazioni possono essere fatte per il parametro UV-254.



Il monitoraggio effettuato ha consentito di rilevare la presenza di sottoprodotti alogenati di disinfezione utilizzando oltre alla metodologia gas-cromatografica

tradizionale i parametri globali AOX e POX. Lo studio dei precursori di formazione in questo caso risulta molto utile per verificare la potenzialità di formazione dei sottoprodotti organo-alogenati nelle acque potabili considerate.

Lo studio sulla presenza di questi composti è stata effettuata considerando un corpo idrico destinato al consumo umano, ritenendo questa tipologia di acqua prioritaria in importanza rispetto ad altri corpi idrici. Va comunque senza dubbio rilevato che esistono altre situazioni di inquinamento da composti organo-alogenati che riguardano acque reflue o addirittura fanghi. Queste problematiche non sono ancora state molto approfondite e anche per questo sarebbe necessario un impegno da parte degli enti preposti alla ricerca per attuare una serie di studi e monitoraggi anche in ambito territoriale per valutare l'effettivo impatto di queste sostanze.

La metodologia parametrica di analisi consente, a mezzo dei parametri POX, AOX, EOX, di ottenere informazioni a carattere generale molto utili per valutare lo stato di inquinamento da organo-alogenati dei corpi idrici.

Alcuni informazioni bibliografiche di riferimento

Conio O., Lasagna C., Riganti V. (1994) *I prodotti chimici usati nei processi di potabilizzazione*. Nota I, IA Ingegneria Ambientale, XXIII: 575-579.

De Fulvio S., G. Donati, L. Olori (1982) *I composti organo-alogenati nelle acque ad uso potabile*. Boll. Chim. Lab. Prov., 33, 141-150.

Dressman, R. & Stevens A. (1983) *The analysis of Organohalides in Water – An Evaluation Update*. Jour. AWWA, 75 (8): 431.

Edzwald J. K., W. C. Becker and K. L. Wattier (1985) *Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors*. Jour. AWWA, 77 (4): 122.

ISO 9562 Water Quality - Determination of adsorbable organic halogens (AOX). (1992)

Kool H. J., Van Kreijl C. F., Van Oers H. (1984) *Mutagenic activity in drinking waters in the netherlands: a survey and correlation study*. Toxic. Emvir. Chem., 7: 111-129.

Reckhow D.A., Singer P.C. (1990) *Chlorination by-products in drinking waters: From formation potentials to finished water concentrations*. Jour. AWWA 82: 173-180.

Riganti V., Conio O. (1998) *Aspetti chimici della disinfezione*. IA Ingegneria Ambientale XXVII (10): 474-488.

Rook, J.J (1974) *Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters*. Water Treatment Exam., 23:234.

Sansebastiano G., Zoni R., Mezzetta S. (1998) *Il Biossido di Cloro: efficacia e aspetti epidemiologici*. IA Ingegneria Ambientale, XXVII (4): 148-151.

Singer P.C.; Shengder D.C. (1989) *Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment.* Jour. AWWA, 82: 61-65.

Singer P. C., Obolensky A., Greiner A. (1995) *DBPs in Chlorinated North Carolina Drinking Waters.* Jour. AWWA, 87: 10: 83.

Standard methods for the examination of water and wastewater ed. by A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, 20th edition 1999

Stevens A. A., Dressman R. C., Sorell R. K., Brass H. J. (1985) *Organic Halogen Measurements: Current Uses and Future Prospects.* Jour. AWWA, 78: 146-154.

Stevens, A. A. et al. *By-products of Chlorination at Ten Operating Utilities.* 6th Conf. On Water Chlorination: Envir. Impact and Health Effects, Oak Ridge, Tenn., May 3, 1987